



**HAL**  
open science

# Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion dans le cadre de revêtements hybrides pour pièces aéronautiques

Anaïs Even

► **To cite this version:**

Anaïs Even. Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion dans le cadre de revêtements hybrides pour pièces aéronautiques. Matériaux. Université de Bretagne Sud, 2019. Français. NNT : 2019LORIS534 . tel-02919122

**HAL Id: tel-02919122**

**<https://theses.hal.science/tel-02919122>**

Submitted on 21 Aug 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE BRETAGNE SUD  
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 602

*Sciences pour l'Ingénieur*

Spécialité : Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces

Par

**Anaïs EVEN**

## **Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion dans le cadre de revêtements hybrides pour pièces aéronautiques**

Thèse présentée et soutenue à Lorient, le 22 Novembre 2019

Unité de recherche : IRDL – Institut de Recherche Dupuy de Lôme, UMR CNRS 6027

Thèse N° 534

### **Composition du Jury**

Présidente :	Jannick DUCHET-RUMEAU	Professeure, INSA Lyon
Examineurs :	Xavier ALLONAS	Professeur, Université de Haute-Alsace
	Sophie SENANI	Ingénieure de recherche, SAFRAN Tech
Dir. de thèse :	Yves GROHENS	Professeur, Université Bretagne Sud
Co-dir. de thèse :	Guillaume VIGNAUD	Maître de Conférences, HDR, Université Bretagne Sud
Co-enc. de thèse :	Nadia GUITTER	Ingénieure de recherche, Socomore

### **Invitée**

Nathalie LEBOZEC Directrice adjointe de l'Institut de la Corrosion







# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé entre l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme de l'Université Bretagne Sud et le laboratoire de Recherche et Développement de Socomore, en collaboration avec l'Institut de la Corrosion.

Je remercie vivement Yves Grohens et Guillaume Vignaud, mes directeurs de thèse, pour leur accueil, leurs compétences scientifiques, leur soutien et leur gentillesse. Je les remercie sincèrement de m'avoir fait confiance ainsi que pour l'autonomie qu'ils m'ont accordée, tout en restant disponibles.

Toute ma reconnaissance va à Nadia Gutter, l'investigatrice de cette étude, qui m'a accordé sa bienveillance, sa disponibilité et partagé ses compétences pour mener ce travail à son terme. Merci pour ton implication et ton intérêt face à mes sollicitations.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Philippe Tingaut pour son encadrement. Merci pour la visibilité que tu as permis de donner à mon travail au sein de l'entreprise. Merci également à Bernard Le Turdu pour son intérêt au projet.

Je souhaite remercier l'ensemble des personnes de SOCOMORE et plus particulièrement : Clémentine, Clémence, Eléa, Marion, les 2 Seb, Renaud, Simon, Antoine.

J'adresse également mes remerciements à Anthony Magueresse pour les observations en MEB, Yves-Marie Corre pour la perméa O<sub>2</sub> et l'acharnement sur la DMA, Alain Bourmaud pour son aide lors de l'utilisation du nano-indenteur et Eric Balnois pour le temps consacré aux manipulations AFM ainsi que son accompagnement scientifique. Merci pour votre sympathie. Je remercie l'ensemble des personnes côtoyées à l'IRDRL : permanents, post-docs, thésards, secrétaires, stagiaires, ... pour leur contribution à une ambiance de travail agréable.

Je souhaite remercier Mme Jannick Duchet-Rumeau, Professeure à l'INSA de Lyon, pour avoir accepté de rapporter mes travaux et de présider mon jury de thèse. Je tiens à remercier sincèrement Mr Xavier Allonas, directeur de recherche CNRS au sein du Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM), pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. J'adresse un remerciement particulier à

Mme Sophie Senani, Ingénieure de recherche à SAFRAN Tech, pour sa participation au jury de thèse comme examinatrice et pour avoir suivi ce projet initié il y a plus de 10 ans maintenant !

J'exprime mes remerciements à Nathalie Le Bozec, Directrice adjointe de l'Institut de la Corrosion, pour le soutien scientifique, son expertise en corrosion et aussi, bien entendu, pour sa participation au jury. Merci également à toi ainsi qu'à Fabienne Peltier et Andrej Nazarov pour l'accueil et l'accompagnement à l'Institut de la Corrosion.

Chers membres du jury, je vous remercie pour le temps consacré à mon travail, pour les commentaires et échanges constructifs lors de la soutenance. Un grand merci pour l'intérêt que vous avez manifesté à mes travaux de thèse.

Pour terminer, mes derniers remerciements vont à mes proches. Merci à mes parents, qui ont cru en moi depuis toujours ; à mes grands-parents pour les encouragements et la remotivation dans les moments difficiles. Merci à mes chères amies Poupou & Odiey. Merci à toi Anthony. Tu as contribué quotidiennement à cette thèse par ton soutien moral, par ton intérêt, parce que tu n'as jamais douté de moi et que tu m'as toujours encouragée. Merci d'être à mes côtés.







# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I Etude bibliographique &amp; Présentation du système étudié</b>	
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>I LES ALLIAGES D'ALUMINIUM ET LA CORROSION.....</b>	<b>12</b>
I. 1 L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES.....	12
I. 1. 1 L'aluminium .....	12
I. 1. 2 Ses alliages.....	13
I. 2 LA CORROSION DE L'ALUMINIUM ET DE SES ALLIAGES .....	15
I. 2. 1 Généralités.....	15
I. 2. 2 La corrosion uniforme.....	16
I. 2. 3 La corrosion par piqûres .....	17
I. 2. 4 La corrosion filiforme.....	20
<b>II LES SYSTEMES DE PROTECTION DE LA CORROSION POUR DES APPLICATIONS</b>	
<b>AERONAUTIQUES.....</b>	<b>23</b>
II. 1 GENERALITES .....	23
II. 1. 1 Le système chromaté, une protection de référence .....	23
II. 1. 2 Efficace mais toxique .....	26
II. 1. 3 Les systèmes alternatifs.....	27
II. 2 LA PROTECTION PASSIVE .....	28
II. 3 LA PROTECTION ACTIVE : LES INHIBITEURS DE CORROSION.....	29
II. 3. 1 Les inhibiteurs de corrosion inorganiques .....	31
II. 3. 2 Les inhibiteurs de corrosion organiques .....	36
II. 3. 3 Les inhibiteurs de corrosion atypiques.....	37
<b>III LES REVETEMENTS HYBRIDES SOL-GEL/POLYMERE PHOTOPOLYMERISABLES.....</b>	<b>43</b>
III. 1 DEFINITION DE LA TECHNOLOGIE SOL-GEL .....	44
III. 1. 1 Le procédé conventionnel de la synthèse sol-gel des organoalkoxysilanes .....	44
III. 1. 2 Utilisations et propriétés .....	47
III. 2 LES REVETEMENTS HYBRIDES SOL-GEL/POLYMERE.....	50
III. 2. 1 La formation .....	50
III. 2. 2 Les propriétés .....	53
III. 3 LA POLYMERISATION SOUS UV .....	56
<b>IV LE REVETEMENT ETUDIE .....</b>	<b>64</b>
IV. 1 APPLICATION ET POLYMERISATION DU REVETEMENT .....	65
IV. 2 SES PERFORMANCES.....	65
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>68</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>69</b>

# CHAPITRE II Méthodes de caractérisation de l'adhérence, du film hybride sol-gel/polymère, de la diffusion et des performances anti-corrosion

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>83</b>
<b>I L'INTERFACE ENTRE LE REVETEMENT HYBRIDE ET LE METAL.....</b>	<b>85</b>
I. 1 L'ADHERENCE ET LES MOYENS D'AMELIORATION.....	85
I. 2 CARACTERISATION.....	88
I. 2. 1 Les techniques d'analyse de surface.....	88
I. 2. 2 La qualité de la préparation de surface.....	92
I. 2. 3 La caractérisation de l'adhérence.....	92
I. 3 APPLICATION A L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024-T3 REVETU .....	95
I. 3. 1 L'alliage d'aluminium 2024-T3 utilisé.....	95
I. 3. 2 L'adhérence du revêtement hybride.....	99
<b>II LE REVETEMENT HYBRIDE SOL-GEL/POLYMERE .....</b>	<b>100</b>
II. 1 LA CARACTERISATION DES COUCHES INTERNES DU REVETEMENT HYBRIDE .....	100
II. 1. 1 La composition et la stratification de la matrice .....	100
II. 1. 2 Les dimensions du réseau .....	109
II. 1. 3 L'intégration de l'inhibiteur de corrosion .....	110
II. 1. 4 Les propriétés thermomécaniques.....	113
II. 2 LA CARACTERISATION DE LA SURFACE DU REVETEMENT.....	117
II. 2. 1 La rugosité de surface.....	117
II. 2. 2 La microscopie à force atomique.....	117
<b>III LA DIFFUSION DES ELEMENTS .....</b>	<b>118</b>
III. 1 LA DIFFUSION DE L'EAU.....	120
III. 1. 1 La perméabilité à la vapeur d'eau.....	120
III. 1. 2 L'absorption d'eau.....	121
III. 2 LA PERMEABILITE DE LA MATRICE AUX GAZ .....	123
III. 3 CONSEQUENCES DE L'HYDROLYSE : L'ADHERENCE HUMIDE.....	124
<b>IV PERFORMANCES ANTI-CORROSION DU REVETEMENT .....</b>	<b>124</b>
IV. 1 ETUDE DU MECANISME DE L'INHIBITION DE LA CORROSION .....	124
IV. 2 VIEILLISSEMENT DU REVETEMENT .....	134
IV. 2. 1 Exposition en milieu naturel.....	134
IV. 2. 2 Essais accélérés de corrosion statiques.....	136
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>141</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>143</b>

## CHAPITRE III L'influence du taux de photoamorceur radicalaire sur la structure et les performances barrières du film hybride

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>151</b>
<b>I MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET BARRIERE</b> .....	<b>153</b>
I. 1 PAR LE TEST DU BROUILLARD SALIN .....	153
I. 2 PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE .....	155
<b>II ETUDE DES PROPRIETES THERMOMECANIQUES</b> .....	<b>156</b>
II. 1 LES PROPRIETES MECANIQUES.....	156
II. 2 LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE .....	157
<b>III ETUDE DE LA STRUCTURATION DU FILM</b> .....	<b>159</b>
III. 1 LA CONVERSION DE LA FONCTION METHACRYLATE .....	159
III. 2 MORPHOLOGIE DU FILM .....	160
III. 2. 1 <i>Aspect macroscopique</i> .....	160
III. 2. 2 <i>A l'échelle microscopique</i> .....	163
III. 3 DIFFRACTION AUX RAYONS X.....	164
III. 4 LA MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE .....	166
III. 4. 1 <i>Vérification de la planité</i> .....	166
III. 4. 2 <i>Mise en évidence d'une nanostructuration</i> .....	167
III. 4. 3 <i>Compréhension</i> .....	169
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>175</b>
<b>RÉFÉRENCES</b> .....	<b>176</b>

## CHAPITRE IV Le rôle des charges sur la protection anti-corrosion du revêtement hybride sol-gel/polymère

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>183</b>
<b>PARTIE I : LA PROTECTION ANTI-CORROSION DES FILMS HYBRIDES CHARGES</b> .....	<b>186</b>
<b>I LA DIFFUSION DES ELEMENTS EXTERIEURS</b> .....	<b>186</b>
I. 1 LA DIFFUSION DE L'EAU .....	186
I. 1. 1 <i>La prise en eau</i> .....	186
I. 1. 2 <i>La perméabilité à la vapeur d'eau</i> .....	188
I. 2 LA DIFFUSION DU DIOXYGENE .....	190
<b>II L'EVALUATION DE LA PROTECTION ANTI-CORROSION</b> .....	<b>191</b>
II. 1 PAR ELECTROCHIMIE .....	191
II. 1. 1 <i>Par sonde de Kelvin à balayage</i> .....	191
II. 1. 2 <i>Par spectroscopie d'impédance électrochimique</i> .....	199
II. 2 PAR EXPOSITION EN MILIEU NATUREL .....	202
II. 3 PAR ESSAIS ACCELERES DE CORROSION STATIQUES .....	205
II. 3. 1. <i>Brouillard salin continu</i> .....	205
II. 3. 2. <i>Essai accéléré de corrosion cyclique</i> .....	206
<b>III CONCLUSION</b> .....	<b>212</b>

<b>PARTIE II : LE PIGMENT INHIBITEUR DE CORROSION ET L'OPTIMISATION DE LA PROTECTION ACTIVE</b> .....	<b>213</b>
<b>IV CARACTERISATION DU SYSTEME INHIBITEUR ACTUEL</b> .....	<b>213</b>
IV. 1 LA SILICE A ECHANGE DE CALCIUM .....	213
IV. 2 SON INTEGRATION A LA MATRICE HYBRIDE .....	214
IV. 3 LE MECANISME HYPOTHETIQUE .....	216
IV. 4 LIXIVIATION DE L'INHIBITEUR DE CORROSION .....	218
<b>V LES ALTERNATIVES ETUDIEES</b> .....	<b>221</b>
V. 1 AJUSTEMENT DES PARAMETRES LIES AU PIGMENT INHIBITEUR .....	221
V. 1. 1 <i>Effet de la concentration</i> .....	221
V. 2 ETUDE D'AUTRES SILICES A ECHANGE DE CALCIUM .....	223
V. 2. 1 <i>Synthèse et caractérisation du pigment modifié</i> .....	223
V. 2. 2 <i>Caractérisation des autres pigments à base de silice modifiée au calcium</i> .....	224
V. 2. 3 <i>Evaluation de l'action protectrice anti-corrosion</i> .....	225
V. 3 AUTRES NATURES CHIMIQUES .....	226
<b>VI CONCLUSION</b> .....	<b>231</b>
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>232</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>233</b>

<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>235</b>
--	------------

## **ANNEXES**

<b>ANNEXE 1 : LA PREPARATION DES REVETEMENTS HYBRIDES PHOTOPOLYMERISES</b> .....	<b>245</b>
1 - LE TRAITEMENT DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024-T3 .....	245
2 - LA PREPARATION DES SUPPORTS PLASTIQUES .....	247
3 - L'APPLICATION AU FILMOGRAPHE .....	247
4 - L'APPLICATION EN PULVERISATION .....	248
5 - LA PHOTOPOLYMERISATION .....	248
6 - LA PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LES TESTS DE VIEILLISSEMENT .....	250
<b>ANNEXE 2 : LA MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE</b> .....	<b>252</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>255</b>

# INTRODUCTION GENERALE



La lutte contre la corrosion dans l'industrie aéronautique est un défi permanent. Ainsi, des systèmes de revêtements multicouches sont actuellement utilisés pour protéger les substrats métalliques aéronautiques. Un système typique se compose de trois couches appliquées sur une surface prétraitée : l'anodisation ou la conversion, le primaire et la finition. Les étapes du traitement des pièces élémentaires dans l'aéronautique sont montrées en Figure 0 - 1.

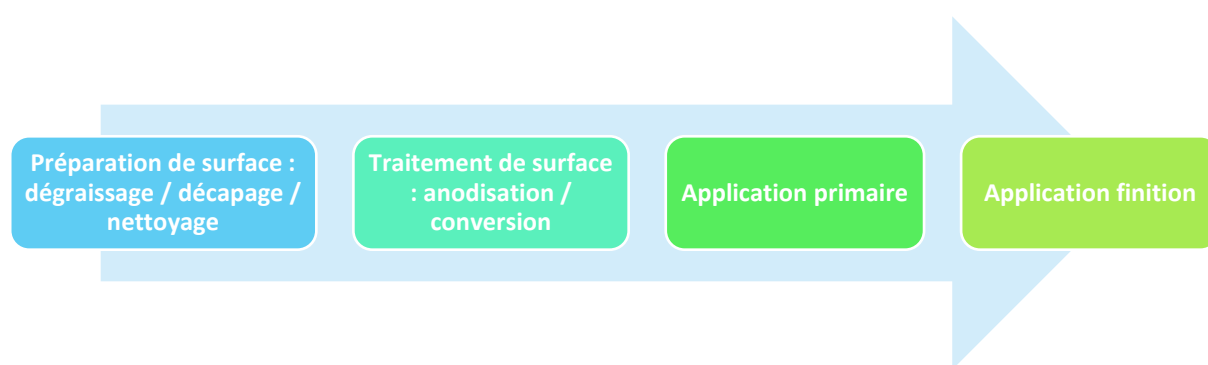


Figure 0 - 1 : Étapes du traitement des pièces élémentaires dans l'aéronautique

Historiquement deux de ces trois couches (l'anodisation ou la conversion, et le primaire) contiennent des composés à base de chrome hexavalent qui agit comme inhibiteur de corrosion pour protéger le substrat métallique contre la corrosion. Malgré leurs excellentes performances, ces composés sont extrêmement toxiques, cancérigènes, mutagènes et dangereux pour l'environnement. En réponse aux problèmes de santé, les nouvelles réglementations européennes telles que REACH soumettront l'usage des chromes hexavalents à autorisation dès 2021. Le remplacement de ces composés est un sujet prioritaire pour l'industrie aéronautique.

De nombreuses alternatives comme des primaires sans chrome sont proposées, mais leurs performances sont bien inférieures à celles obtenues avec des systèmes de protection chromatisés. Le projet MHYRCEA<sup>1</sup> a permis le développement d'un revêtement hybride sol-gel/polymère non toxique présentant des performances de protection anti-corrosion, à savoir 3000 heures au test du brouillard salin continu. Ce système vise à remplacer les deux couches dans lesquelles des chromes hexavalents sont présents : le traitement de surface (anodisation ou conversion) et les peintures

---

<sup>1</sup> Le projet MHYRCEA (« Revêtements Sol-Gel Hybrides Photopolymérisables pour Pièces Aéronautiques ») a duré 3 ans (2009-2012) (ANR – 08 – MAPR – 0003)



primaires, le tout en une seule étape. Ce revêtement a une bonne adhérence sur l'alliage d'aluminium 2024-T3 (grade 0 au test d'adhérence *cross-cut*) et une résistance chimique élevée (2h en immersion dans les solvants<sup>2</sup>). De plus, les procédés de mise en œuvre et d'application sont innovants et permettent de réduire la consommation énergétique et les temps de cycles grâce à des moyens robotisés d'application et de photopolymérisation. Cette solution technique a fait l'objet de deux brevets [1], [2].

La mise au point d'un tel revêtement et sa mise en œuvre par les fabricants d'équipement (*Original Equipment Manufacturer*) ne peut se faire qu'en ayant une compréhension fine des mécanismes mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion. Le projet MENHIRS (« Étude des **M**écanismes d'**I**nhibition de la Corrosion dans le cadre de **R**evêtements **S**ol-gel Hybrides Photopolymérisables pour Pièces Aéronautiques »), initié en 2016, a pour objectif principal de mettre en évidence les mécanismes et de comprendre les phénomènes apportant une protection de l'alliage d'aluminium 2024-T3 contre la corrosion. En effet, en maîtrisant mieux la structuration des revêtements anti-corrosion et les mécanismes de diffusion des inhibiteurs, la durabilité du revêtement sera accrue. Le projet MENHIRS a réuni trois partenaires : l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDLD, Université Bretagne Sud), l'Institut de la Corrosion (laboratoire de recherche et d'expertise en corrosion) et l'entreprise Socomore. L'entreprise Socomore est notamment spécialisée dans le développement, l'industrialisation et la vente de produits de préparation et protection de surface dans le domaine aéronautique. Le sujet de thèse a été mené en collaboration entre l'IRDLD et Socomore.

Pour répondre à cet objectif, les deux modes de protection référencés dans la littérature sont étudiés. La protection passive correspond à la barrière créée par le revêtement entre le métal à protéger et l'environnement extérieur. L'effet barrière est expliqué par la structuration complexe du film hybride sol-gel/polymère. Cette propriété ne suffit pas à protéger un substrat métallique, notamment lorsque la continuité du film

---

<sup>2</sup> Les solvants considérés sont l'eau, le Skydrol®, un mélange toluène/triméthylpentane 25/75, le kérosène, les fluides de dégivrage, un lubrifiant synthétique.

est endommagée. Le système protecteur doit répondre de manière active à une blessure, *via* des inhibiteurs de corrosion.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres. Le chapitre I est consacré à une synthèse bibliographique centrée sur l'aluminium et ses alliages et les phénomènes de corrosion associés. Différentes solutions de protection anti-corrosion sont présentées et font ressortir les échelles de protection passive, par effet barrière, et active, par un système inhibiteur de corrosion. Le potentiel des revêtements hybrides sol-gel/polymères est souligné. Le principe de la technologie sol-gel est décrit avant de se concentrer sur la synthèse et les propriétés des matériaux hybrides et l'utilisation de l'irradiation UV pour polymériser ces films. Enfin, une dernière partie est consacrée aux revêtements hybrides sol-gel/polymères photopolymérisables étudiés tout au long de ce projet : de la préparation des échantillons à la description des performances.

Le revêtement protecteur est amené à être utilisé sur alliage d'aluminium 2024-T3 dans différents milieux. Le Chapitre II prend en compte l'intégration du revêtement dans un tel système et donne les résultats des recherches bibliographiques centrées sur les propriétés des différentes interphases et interfaces impactant les performances du revêtement anti-corrosion. La compréhension de la capacité protectrice est expliquée par l'étude de la structuration des couches internes du revêtement, le comportement physico-chimique de la matrice et des inhibiteurs de corrosion. La corrosion étant liée à un processus de diffusion des espèces agressives, les voies de diffusion des espèces agressives sont décrites. Les tests de corrosion permettant l'évaluation des mécanismes de protection apportée par les revêtements anti-corrosion sont ensuite expliqués. Les techniques de caractérisation appropriées permettent de comprendre le fonctionnement d'un revêtement protecteur et ainsi la conception d'un revêtement plus performant.

Le chapitre III porte sur la barrière formée par la matrice hybride sol-gel/polymère du revêtement anti-corrosion. La résistance à la corrosion est liée à la structure et aux propriétés du film, elles-mêmes orientées par la composition chimique de la solution hybride. Ainsi, cette résistance à la corrosion est étudiée dans ces travaux en faisant varier la concentration en photoamorceur radicalaire.

## *Introduction générale*

Le chapitre IV présente le rôle des charges inhibitrices sur la protection active contre la corrosion et l'impact sur la microstructure *via* des expositions en milieu naturel et des tests accélérés de vieillissement. Le pigment utilisé comme inhibiteur de corrosion, tel que formulé dans le revêtement hybride sol-gel/polymère, s'avère insuffisamment efficace pour protéger une blessure mettant à nu le substrat métallique. Ainsi, la dernière partie de ce chapitre étudie des alternatives à cet inhibiteur de corrosion.

## Références

- [1] C. Croutxé-Barghorn, A. Chemtob, L. Ni, N. Moreau, et T. Boudier (Université de Haute Alsace / Socomore), « Radiation curable composition, and method for preparing a hybrid sol-gel layer on a surface of a substrate using said composition », EP2850140B1, 2016.
- [2] C. Croutxé-Barghorn, A. Chemtob, L. Ni, N. Moreau, et T. Boudier (Université de Haute Alsace / Socomore), « Radiation radically and cationically curable composition, and method for preparing a hybrid sol-gel layer on a surface of a substrate using said composition », EP2850139B1, 2019.



# **CHAPITRE I**

## **Étude bibliographique & Présentation du système étudié**



<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>I LES ALLIAGES D'ALUMINIUM ET LA CORROSION.....</b>	<b>12</b>
I. 1 L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES .....	12
I. 1. 1 L'aluminium .....	12
I. 1. 2 Ses alliages.....	13
I. 2 LA CORROSION DE L'ALUMINIUM ET DE SES ALLIAGES .....	15
I. 2. 1 Généralités.....	15
I. 2. 2 La corrosion uniforme.....	16
I. 2. 3 La corrosion par piqûres .....	17
I. 2. 4 La corrosion filiforme.....	20
<b>II LES SYSTEMES DE PROTECTION DE LA CORROSION POUR DES APPLICATIONS</b>	
<b>AERONAUTIQUES.....</b>	<b>23</b>
II. 1 GENERALITES .....	23
II. 1. 1 Le système chromaté, une protection de référence .....	23
II. 1. 2 Efficace mais toxique .....	26
II. 1. 3 Les systèmes alternatifs.....	27
II. 2 LA PROTECTION PASSIVE .....	28
II. 3 LA PROTECTION ACTIVE : LES INHIBITEURS DE CORROSION.....	29
II. 3. 1 Les inhibiteurs de corrosion inorganiques .....	31
II. 3. 2 Les inhibiteurs de corrosion organiques .....	36
II. 3. 3 Les inhibiteurs de corrosion atypiques.....	37
<b>III LES REVETEMENTS HYBRIDES SOL-GEL/POLYMERE PHOTOPOLYMERISABLES.....</b>	<b>43</b>
III. 1 DEFINITION DE LA TECHNOLOGIE SOL-GEL .....	44
III. 1. 1 Le procédé conventionnel de la synthèse sol-gel des organoalkoxysilanes .....	44
III. 1. 2 Utilisations et propriétés .....	47
III. 2 LES REVETEMENTS HYBRIDES SOL-GEL/POLYMERE.....	50
III. 2. 1 La formation.....	50
III. 2. 2 Les propriétés .....	53
III. 3 LA POLYMERISATION SOUS UV.....	56
<b>IV LE REVETEMENT ETUDIE .....</b>	<b>64</b>
IV. 1 APPLICATION ET POLYMERISATION DU REVETEMENT .....	65
IV. 2 SES PERFORMANCES.....	65
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>68</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>69</b>



## *Chapitre I*

## Introduction

L'aluminium est un métal oxydable, et sa corrosion est possible lors qu'il est en présence d'un environnement agressif. Puisque d'éventuelles défaillances dues à la corrosion seraient catastrophiques, le secteur aéronautique porte une grande attention à la protection des pièces en aluminium.

L'aluminium et ses alliages sont définis dans la première partie de ce chapitre. Les types de corrosion affectant un avion y sont également décrits, notamment dans le cas de l'alliage d'aluminium 2024-T3. Cet alliage est le principal utilisé en aéronautique pour sa légèreté et ses propriétés mécaniques particulièrement attrayantes. Une seconde partie présente les moyens de protection contre la corrosion : du système de référence chromaté dont les composés sont toxiques et cancérigènes aux revêtements alternatifs sans chrome hexavalent. Les nombreuses recherches de solutions alternatives ont permis de mettre en évidence deux principales échelles de protection : la protection passive, apportée par l'effet barrière du revêtement et la protection active, assurée par un système inhibiteur de corrosion (Figure I - 1).

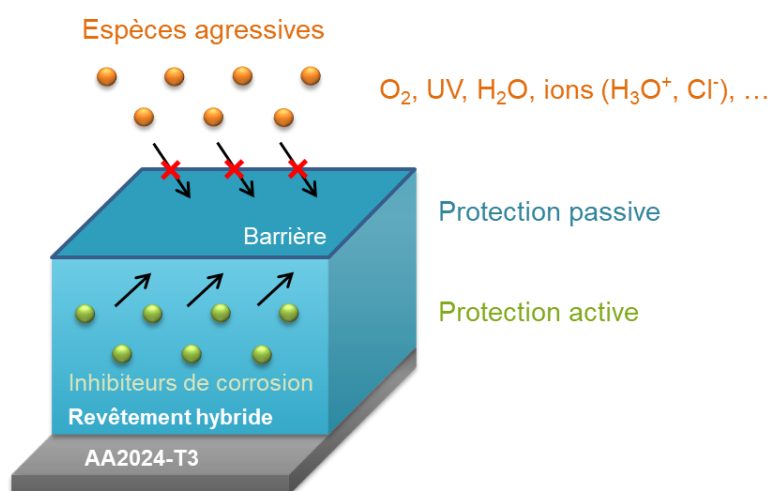


Figure I - 1 : Les deux principaux moyens de protection des alliages d'aluminium contre la corrosion

La technologie hybride sol-gel/polymère a montré des potentialités intéressantes pour des applications anti-corrosion et le remplacement du système de référence chromaté. Cette technologie, associée à la photopolymérisation, est expliquée dans une troisième partie. Une dernière partie reporte les informations techniques du revêtement hybride sol-gel/polymère étudié tout au long de cette thèse.

## I Les alliages d'aluminium et la corrosion

### I. 1 L'aluminium et ses alliages

#### I. 1. 1 L'aluminium

En 2017, 63,2 millions de tonnes d'aluminium ont été produites dans le monde, décomposées en 85% d'aluminium primaire et 15% d'aluminium recyclé [1]. Il s'agit du second métal utilisé à l'échelle mondiale après l'acier.

L'aluminium est souvent comparé à l'acier. Bien que l'acier coûte moins cher, l'aluminium peut être obtenu avec des caractéristiques mécaniques supérieures à l'acier. Sa légèreté est également d'un grand intérêt (la densité de l'aluminium est de 2,7 tandis que l'acier a une densité de 8), permettant l'allègement des structures et la diminution de la consommation en carburant. Ces propriétés sont déterminantes pour les matériaux utilisés dans le secteur du transport. De plus, l'aluminium est facile à mettre en forme et sa bonne résistance à la corrosion fait partie de ses propriétés attractives. Pour la plupart de ses utilisations, la bonne résistance à la corrosion de l'aluminium est un avantage apprécié. Cependant, le choix de matériaux résulte en un compromis de propriétés (tenue mécanique, fragilité, résistance à la corrosion, allongement ...).

L'aluminium non allié présente une très bonne résistance à la corrosion grâce à la couche d'oxyde naturelle mais ses caractéristiques mécaniques sont faibles [2]. Ainsi, des éléments d'alliage sont utilisés pour augmenter les caractéristiques mécaniques. La résistance à la corrosion s'en retrouve généralement impactée. Dans le cas de l'aluminium, l'addition d'éléments pour augmenter cette résistance vis-à-vis de la corrosion n'est pas privilégiée [3].

## *I. 1. 2 Ses alliages*

### *a. Le durcissement de l'aluminium*

Les caractéristiques mécaniques d'un métal sont améliorées par le ralentissement ou l'arrêt du mouvement de ses dislocations. Les deux moyens utilisés sont la déformation du réseau cristallin ou bien la création d'obstacles (précipités intermétalliques). La déformation du réseau cristallin peut être obtenue par écrouissage à froid. L'incorporation d'éléments d'alliage en solution solide permet aussi de déformer la matrice puisque les diamètres atomiques sont différents. Par exemple, l'ajout de manganèse dans les alliages de la série 3xxx ou de magnésium dans les alliages de la série 5xxx permettent d'augmenter les caractéristiques de l'aluminium en solution solide sans dégrader la tenue en corrosion [3]. La création d'obstacles par des précipités intermétalliques piège également les dislocations.

### *b. Les familles d'alliages de l'aluminium*

Selon les caractéristiques désirées, en 2015, plus de 500 alliages d'aluminium sont disponibles [4]. Ces alliages sont désignés par une série de numéros à quatre chiffres. Le premier chiffre précise l'élément d'alliage principal. Les deux derniers chiffres correspondent au pourcentage d'aluminium de la série 1xxx (ex : 1050 contient 99,50 % d'aluminium) mais n'a pas de signification particulière pour les autres séries. Le second chiffre correspond à la teneur en impuretés pour la série 1xxx et au nombre de modifications pour les autres séries. Le Tableau I - 1 reprend les principales utilisations des alliages en fonction de l'élément d'alliage [5], [6].

Certains alliages sont renforcés par un traitement thermique en 3 étapes : la mise en solution, la trempe et la maturation ou le revenu [7]. Le chauffage de l'aluminium à un point spécifique permet de répartir de façon homogène les éléments d'alliage avec l'aluminium. Le métal est ensuite refroidi et les atomes des éléments d'alliage se combinent dans un précipité. Les alliages d'aluminium à hautes caractéristiques mécaniques correspondent ainsi aux séries 2xxx, 6xxx et 7xxx. Le traitement thermique est identifié par une lettre et un chiffre après le quatrième chiffre du numéro de la série.

Série	Élément d'alliage	Industrie / applications
1xxx	Aucun Al ≥ 99% Différents niveaux de pureté (Fe et Si sont les principales impuretés de l'aluminium)	Bâtiments et construction, électricité, industrie chimique et alimentaire
2xxx	Cu	Aéronautique, mécanique
3xxx	Mn	Bâtiments et construction, échangeurs de chaleur, canettes
4xxx	Si	Ustensiles culinaires émaillés, fils à souder et brasage
5xxx	Mg	Ferroviaire, maritime, bâtiments et construction
6xxx	Mg et Si	Ferroviaire, maritime, automobile, ponts et passerelles, bâtiments et construction, solaire, éolienne
7xxx	Zn (contient aussi Mg)	Aéronautique
8xxx	Autres (Li, ...)	

Tableau I - 1 : Principales familles d'alliages d'aluminium [2], [8]

### c. L'aluminium dans l'aéronautique

L'alliage le plus utilisé dans le domaine des transports est l'alliage d'aluminium 2024-T3. Le principal élément d'alliage de la série 2xxx est le cuivre et sa composition est précisée dans le Tableau I - 2. Le traitement thermique par solution (T3) permet d'augmenter la résistance à la traction. Cet alliage a une résistance à la traction maximale de 480 MPa et une limite d'élasticité de 340 MPa. Son allongement est de 16 % [2].

Élément	Al	Cu	Mg	Si	Zn
Masse (%)	90,7 – 94,7	3,8 – 4,9	1,2 – 1,8	Max 0,5	Max 0,25
Élément	Cr	Fe	Mn	Ti	Autre
Masse (%)	Max 0,1	Max 0,5	0,3 – 0,9	Max 0,15	Max 0,15

Tableau I - 2 : Composition chimique de l'alliage d'aluminium 2024-T3 [9], [10]

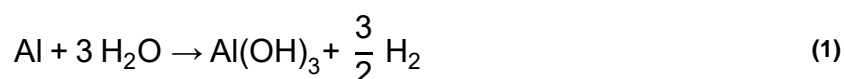
Cet alliage est enrichi en précipités intermétalliques riches en cuivre tels que  $Al_2CuMg$ ,  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ ,  $Al_2Cu$  [11] qui vont en diminuer sa résistance à la corrosion.

## I. 2 La corrosion de l'aluminium et de ses alliages

Afin d'appréhender les moyens de protection de l'aluminium contre la corrosion, les aspects fondamentaux de la dégradation doivent être connus.

### I. 2. 1 Généralités

L'aluminium est un métal très oxydable. Sous forme massive, dans un milieu oxydant, un film d'oxyde recouvre instantanément la surface du métal et l'isole du milieu agressif. Ce produit est issu du phénomène de corrosion dont l'équation s'écrit [10] :



Les surfaces aluminium travaillées (usinage, abrasion, découpage) sont recouvertes instantanément d'une couche d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  compacte, résistante et inerte, de 1 à 10 nm d'épaisseur [6], [12], [13]. Ce film d'oxyde s'hydrolyse en milieu humide. L'aluminium est donc passivé par une double couche [14], [15] (Figure I - 2) :

- Une couche proche du métal, anhydre, amorphe, plus compacte, constituée d'oxyde, de 2 à 2,5 nm d'épaisseur,
- Une couche d'oxyde extérieure hydratée, cristalline, plus perméable, composée de boehmite  $\gamma\text{-AlOOH}$  ou bayerite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Son épaisseur augmente progressivement avec l'humidité ambiante.

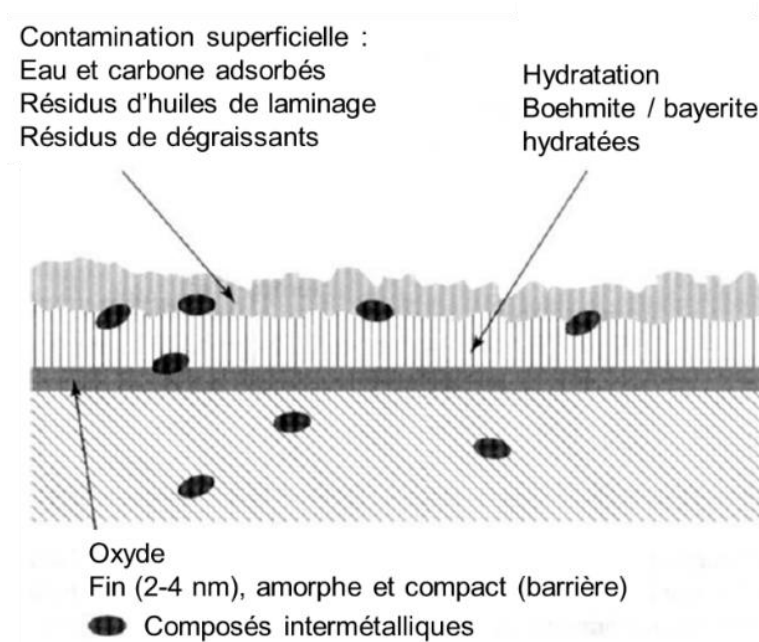


Figure I - 2 : Couches d'oxyde sur aluminium [16]

Cependant, cette couche n'est stable que dans la gamme de pH comprise en 4 et 9, où l'aluminium est amphotère. En effet, le diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau à 25 °C (Figure I - 3) montre que l'aluminium est dissous en milieu acide (pH < 4) donnant des ions  $Al^{3+}$ , tandis qu'en milieu alcalin (pH > 9) les ions aluminates  $AlO_2^-$  sont créés. L'aluminium est un métal passif dont la résistance à la corrosion est liée à la capacité protectrice de sa couche naturelle d'oxyde.

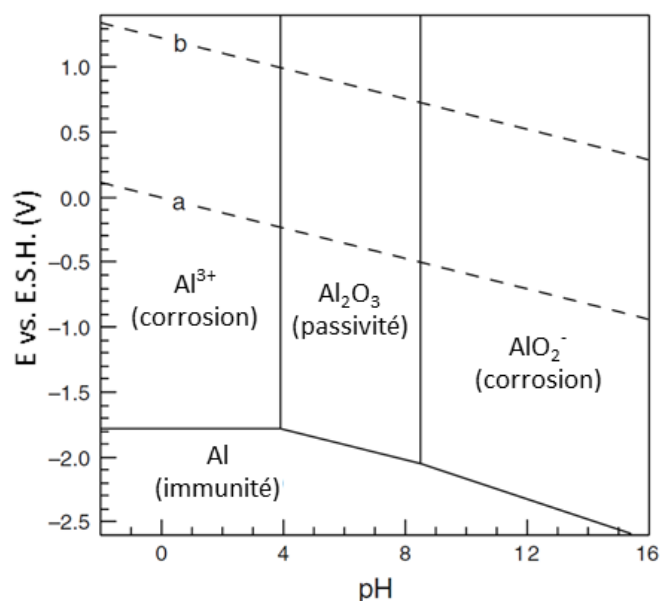


Figure I - 3 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau à 25°C. En pointillés : domaine de stabilité de l'eau, adaptation de la référence [17]

Les éléments d'alliage nobles tel que le cuivre vont s'accumuler à l'interface entre le métal et l'oxyde au cours de l'oxydation. Ils ne passeront dans la couche d'oxyde qu'à partir d'un certain seuil. Quant aux précipités intermétalliques incohérents avec la matrice aluminium, formés à haute température, ils sont plus durs que la matrice, et sont donc incrustés dans le métal lors de la transformation (laminage), générant des défauts sous la couche d'oxyde.

Les principales formes de corrosion rencontrées dans le cas de l'alliage d'aluminium 2024-T3 sont la corrosion uniforme, la corrosion par piqûres et la corrosion filiforme.

### 1. 2. 2 La corrosion uniforme

Ce type de corrosion traduit l'endommagement du film d'oxyde ou sa dissolution plus rapide que sa reformation, lorsque l'aluminium est en présence de solutions fortement acides ou alcalines. Il en résulte une perte d'épaisseur uniforme de la pièce, et ce,

d'une façon continue dans le temps sur l'entière surface du métal. La vitesse de corrosion est mesurée par la perte de masse. La corrosion atmosphérique moyenne est de 0,5  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour l'aluminium, tandis qu'elle est de 47,7  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour l'acier [10].

### 1. 2. 3 La corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est une forme localisée de corrosion conduisant à la formation de cavités aux formes irrégulières dans le métal correspondant à une perte locale de passivité.

La piqûration est une forme dangereuse de corrosion pour plusieurs raisons. La corrosion par piqûres forme des cavités en surface

(Figure I - 4). Ces cavités peuvent être profondes pouvant atteindre plusieurs centaines de micromètres [19] et un diamètre de 1 mm, bien que ces caractéristiques dépendent de plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et aux conditions de service. Les piqûres de corrosion sont recouvertes d'un gel d'alumine  $\text{Al}(\text{OH})_3$  blanc et volumineux [10]. Ces dépôts sont bien plus grands que la cavité sous-jacente.

L'aluminium est sensible à la corrosion localisée par piqûres dans des milieux corrosifs sévères contenant des ions halogénures, notamment dans des milieux contenant des ions chlorures [17]. Un agent oxydant est nécessaire, il s'agit souvent de l'oxygène dissous.

Le mécanisme de la corrosion par piqûres schématisé en Figure I - 5 présente la corrosion par piqûres d'un alliage d'aluminium contenant des composés intermétalliques à base de cuivre et de fer. Le processus consiste en l'enchaînement de réactions électrochimiques et est décomposé en plusieurs étapes :

- a. L'initiation
- b. La propagation
- c. La repassivation

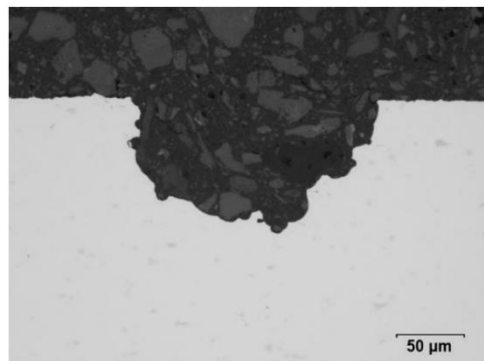


Figure I - 4 : Vue en coupe d'une piqûre de corrosion dans le cas d'un alliage d'aluminium 2024-T3 [18]



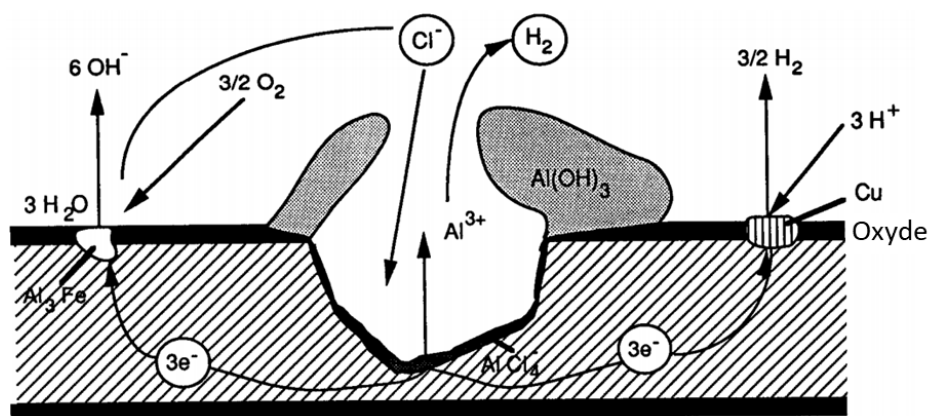


Figure I - 5 : Représentation schématique du processus de corrosion par piqûres dans le cas d'un alliage d'aluminium enrichi en Cu et Fe [20]

### a. L'initiation

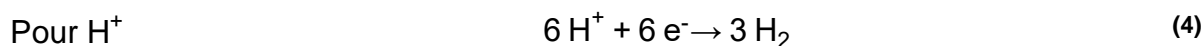
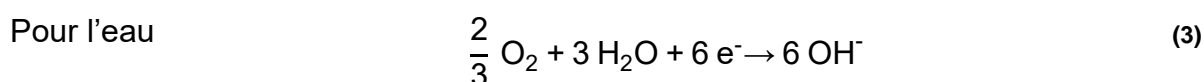
La couche d'oxyde contient un grand nombre de micro-fissures (de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-2}$ ). De plus, les piqûres s'amorcent aux défauts de la couche d'oxyde, souvent liés aux composés intermétalliques en surface du métal. Les particules intermétalliques S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) sont particulièrement néfastes pour la résistance à la corrosion [21], [22]. En effet, ces composés perturbent la formation de la couche d'oxyde protectrice. Ils sont souvent plus nobles que la matrice. Le cuivre est l'un des éléments d'alliage le plus noble utilisé dans les alliages d'aluminium, avec un potentiel d'électrode standard  $E_{\text{Cu}}$  égale à  $+0,34 \text{ V}_{\text{ENH}}$  par rapport à l'aluminium dont le potentiel  $E_{\text{Al}}$  vaut  $-1,66 \text{ V}_{\text{ENH}}$ . Ce couple est donc l'un des plus favorables à la corrosion [10]. Les composés intermétalliques, pouvant être gros (1 à 10  $\mu\text{m}$ ) et non cohérents avec la matrice aluminium, génèrent des défauts dans la couche d'oxyde. Les ions chlorures sont adsorbés et traversent la couche d'oxyde. D'autre part, l'oxygène dissous est lentement réduit aux sites cathodiques. La passivité est ainsi perturbée et se rompt aux points faibles. Beaucoup de piqûres sont très rapidement initiées mais se repassivent immédiatement après leur formation. Seule une faible proportion des piqûres amorcées va pouvoir se propager et créer des piqûres stables [23].

### b. La propagation

En même temps, l'aluminium réagit de façon anodique et provoque la réaction de dissolution suivante :



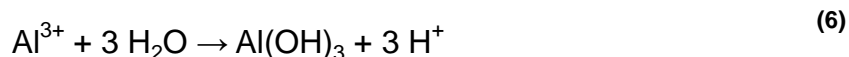
À l'extérieur de la cavité, les réactions de réduction à la cathode sont :



Une solution concentrée en ions chlorures est présente dans la piqûre. Au fond de la piqûre, une couche de complexe intermédiaire  $\text{AlCl}_4^-$  soluble est formée par la réaction des ions aluminium générés aux sites anodiques actifs avec les ions chlorures :



Ce complexe présent au fond de la piqûre la stabilise. Ensuite, le chlorure d'aluminium est hydrolysé en hydroxyde d'aluminium :



Cette réaction crée un environnement acide à l'intérieur de la piqûre augmentant la vitesse de corrosion au sein de celle-ci. L'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  précipite à l'extérieur de la piqûre et un chapeau d'alumine se forme au-dessus de la piqûre. La solution agressive acide et riche en chlorures à l'intérieur de la piqûre active entretient l'activité des piqûres. La corrosion par piqûres est une réaction autocatalytique [3].

### c. La repassivation

Tel que montré par l'équation (4), les microbulles de dihydrogène formées poussent l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  à l'ouverture de la piqûre, où il se dépose sous forme de pustules pouvant obstruer l'entrée de la cavité ou ralentir la propagation de la piqûre [10]. De plus, la formation de dihydrogène consomme les ions  $\text{H}^+$ , ce qui réduit l'agressivité du milieu.

Lorsque le courant de corrosion décroît et ne permet plus de renouveler suffisamment rapidement la couche constituée du complexe de  $\text{AlCl}_4^-$  du fond de la piqûre, la propagation de la piqûre s'arrête. Le complexe soluble est dissous et remplacé par la couche passive. La solution agressive au sein de la piqûre est diluée. C'est la mort de la piqûre [20].

### 1. 2. 4 La corrosion filiforme

La corrosion filiforme est spécifique aux métaux peints. Elle est initiée aux défauts du revêtement (rayures) et points faibles (arêtes, bords, ...) puis se propage à l'interface entre le métal et la peinture en formant des filaments fins (de 0,1 à 0,5 mm de large) et longs (sur plusieurs millimètre) (Figure I - 6) [24]. Une atmosphère très humide est prérequisse (plus de 90% d'humidité relative).



Figure I - 6 : Corrosion filiforme sur un échantillon d'aluminium peint et scarifié

La corrosion filiforme est due à la propagation d'une tête active humide et d'une queue inerte sèche. La tête active se déplace en permanence à une vitesse d'environ 0,5 mm/jour, empêchant la pénétration de la corrosion dans le métal (40 µm maximum pour l'aluminium). La corrosion filiforme est donc une dégradation de l'aspect plutôt qu'un risque de détérioration des propriétés de l'alliage d'aluminium. Les produits de corrosion créés provoquent la formation de cloques et le décollement de la peinture.

La tête active, en présence de chlorures, est une cellule électrochimique où deux modes de fonctionnement sont possibles : la délamination cathodique et la dissolution anodique [10]. L'eau et l'oxygène diffusent *via* les produits de corrosion de la queue du filament jusqu'à la tête, l'eau migrant par osmose [25].

#### a. La délamination cathodique

Tel que schématisé en Figure I - 7, la réduction de l'eau a lieu à la tête active, siège de la réaction cathodique, selon l'équation suivante :



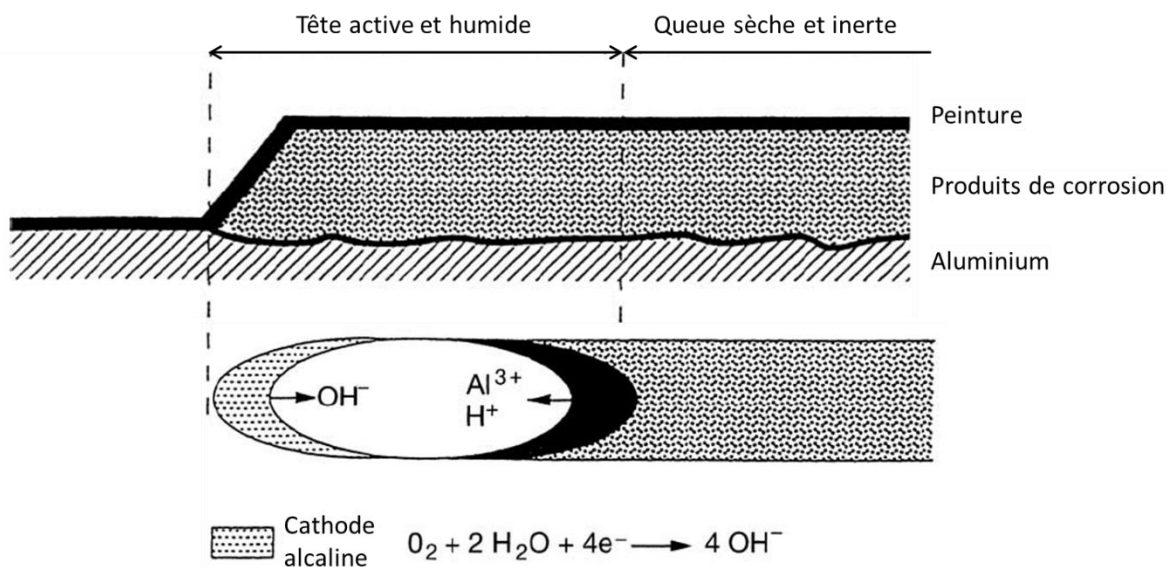


Figure I - 7 : Corrosion filiforme : la délamination cathodique. Figure adaptée de la référence [10]

La délamination de la peinture résulte du gonflement des produits de corrosion.

*b. La dissolution anodique*

Dans le cas de l'aluminium, le mécanisme de dissolution anodique sous le revêtement est largement accepté. La tête, zone acide concentrée en chlorures, forme l'anode [26], où l'oxydation de l'aluminium a lieu selon les équations (2) et (6) (Figure I - 8). La zone en aval crée la cathode, où l'oxygène est réduit selon l'équation (7).

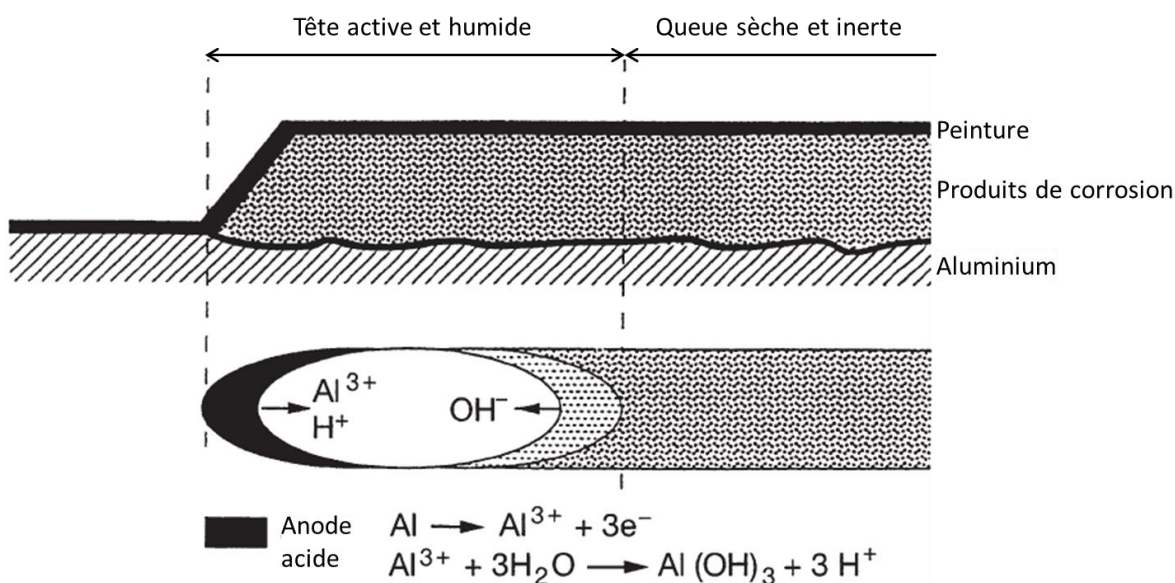


Figure I - 8 : Corrosion filiforme : la dissolution anodique. Figure adaptée de la référence [10]

Le mécanisme de propagation de la corrosion filiforme est conditionné par le traitement de surface avant peinture plutôt que la nature même du métal revêtu. En effet, il a été montré que la corrosion filiforme se développe sur un métal dont la surface n'a pas ou mal été préparée (présence de contaminants) [25], [27].

D'autres types de corrosion existent mais ne sont pas détaillés parce qu'ils n'ont pas été rencontrés dans le cadre de la thèse ; tels que :

- Corrosions localisées : corrosion caverneuse, corrosion galvanique,
- Corrosions structurales : corrosion intergranulaire ou inter cristalline, corrosion feuilletante, corrosion sous contrainte.

Pour conclure, en conditions neutres, une couche d'oxyde naturelle protège les alliages d'aluminium contre la corrosion. Cependant, cette couche est sensible aux conditions environnementales et est perturbée par la présence de composés intermétalliques. Dans le cas de l'alliage d'aluminium 2024-T3, les éléments riches en cuivre affaiblissent la protection contre la corrosion de l'aluminium. En présence d'un environnement agressif ou si des défauts apparaissent dans la couche d'oxyde naturel, l'alliage d'aluminium n'est plus protégé naturellement. Ainsi une couche protectrice appliquée sur le substrat aluminium est nécessaire. Au préalable, la couche naturelle d'oxyde doit être retirée par attaque chimique pour assurer une adhérence optimale entre la couche protectrice appliquée et le substrat. La partie suivante présente les différentes couches protectrices existantes et utilisées dans l'industrie aéronautique.

## II Les systèmes de protection de la corrosion pour des applications aéronautiques

L'alliage d'aluminium 2024-T3 étant largement utilisé dans l'industrie aéronautique, sa protection est un enjeu clé. Selon les pièces à protéger et leurs sollicitations, trois approches peuvent être appréhendées : la protection passive ou effet barrière, la protection active ou effet inhibiteur et la protection sacrificielle, seules, ou en couplage.

### II. 1 Généralités

#### II. 1. 1 *Le système chromaté, une protection de référence*

La protection anti-corrosion des alliages d'aluminium est traditionnellement apportée par la superposition de trois couches différentes après préparation de la surface (dégraissage puis désoxydation). Le premier niveau de protection est une couche de traitement de surface (conversion chimique ou anodisation électrochimique) contenant des chromates hexavalents sous forme de sels. La deuxième couche est une peinture primaire promoteur d'adhérence, composée de pigments chromatés. La couche supérieure, appelée *top-coat*, est une couche de finition organique. Ce système est le plus efficace pour la protection des alliages d'aluminium contre la corrosion.

##### a. Les traitements de conversion chimique

La conversion chimique est utilisée dans l'industrie aéronautique et a plusieurs fonctions [28] :

- La protection anti-corrosion : les couches d'oxyde créées contiennent des inhibiteurs de corrosion de l'aluminium et assurent une protection grâce à un film barrière,
- La promotion de l'adhérence de dépôts organiques sus-jacents,
- La continuité électrique des couches de conversion : la résistivité doit être faible.

La conversion chimique forme une fine couche d'oxyde dont l'épaisseur moyenne est de quelques centaines de nanomètres et n'excède pas 1  $\mu\text{m}$ . Le poids de couche est de l'ordre de 1  $\text{g.m}^{-2}$  [29]. Ces complexes d'oxydes sont généralement obtenus par immersion de la pièce métallique (de quelques secondes à quelques minutes) dans

une solution acide à une température modérée (60°C maximum). Les bains de conversion contiennent également [30] :

- Un acide permettant l'activation du substrat métallique,
- Des anions activateurs tels que des fluorures, permettant l'activation de la réaction de conversion *via* l'attaque du film d'oxyde naturel de l'aluminium,
- Des sels des éléments qui constitueront les couches de conversion : sels de chrome, de zirconium, de vanadium par exemple,
- Un catalyseur tel que des ferrocyanates.

La précipitation de la couche de conversion chromatée est une réaction redox entre les ions chromates en solution et l'aluminium, menant à la formation d'un gel d'oxyde de chrome hydraté à la surface de l'aluminium. La réaction globale peut être écrite ainsi [30] :



L'oxydation de l'aluminium natif, grâce au pH très acide des bains ( $\text{pH} \leq 1$ ), engendre la réduction du Cr(VI) en Cr(III) et permet d'un dépôt de chrome trivalent. Une faible proportion de Cr(VI) reste disponible dans la couche de conversion et agit comme auto-cicatrisant.

Bien que ces couches soient microfissurées et rugueuses, elles agissent contre la corrosion par l'effet barrière (forte résistivité ionique). Le relargage d'inhibiteurs de corrosion puissants (les chromates) permet de ralentir les cinétiques de corrosion lors de l'apparition de défauts ponctuels (effet auto-cicatrisant, *self-healing*) mais aussi par la fonction d'anode sacrificielle assurant une protection cathodique [31].

La tenue à la corrosion intrinsèque est limitée et ce traitement nécessite souvent une étape supplémentaire de protection.

### **b. L'anodisation**

L'anodisation est un procédé électrolytique visant à substituer l'oxyde natif de l'aluminium de quelques nanomètres par une couche d'oxyde allant jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Une protection contre la corrosion à long terme est ainsi apportée. L'anodisation principalement utilisée en aéronautique est l'anodisation chromique, mise en œuvre dans un bain d'anhydride chromique ( $\text{CrO}_3$ ) à 50  $\text{g.L}^{-1}$ , à une

température de 40 à 50°C. Des cycles de tension sont soumis au processus. Cette anodisation permet la création de couches de 2 à 5 µm d'épaisseur. La couche ainsi formée est épaisse mais poreuse (Figure I - 9). Elle présente une aptitude à l'adhérence des films de peinture. Pour apporter une protection contre la corrosion, cette couche poreuse doit être colmatée, généralement par immersion dans de l'eau bouillante déionisée qui forme une couche de boehmite [32], [33].

Il existe d'autres anodisations telles que l'anodisation dure, sulfurique, sulfo-tartrique.

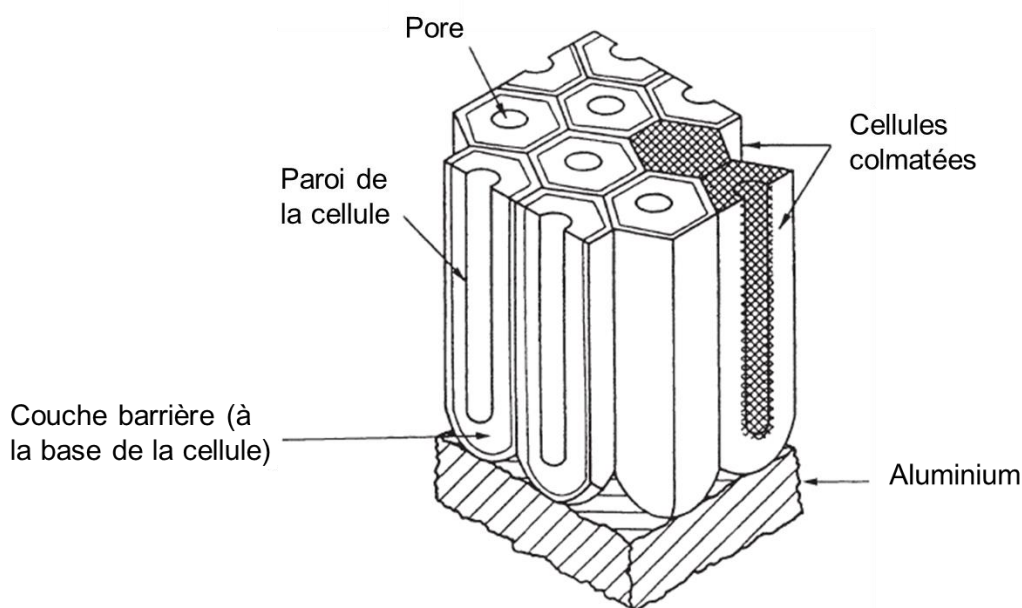


Figure I - 9 : Représentation schématique d'une couche anodisée. Figure adaptée de la référence [10]

La protection anti-corrosion apportée par une telle anodisation est supérieure à la conversion chromatée. Cependant l'anodisation est un procédé plus onéreux qui n'est donc pas mis en avant, notamment pour le traitement de grandes structures pour lesquelles la conversion est privilégiée.

### c. Le primaire

Le primaire est la seconde couche du système de protection classique des alliages d'aluminium. Sa fonction est similaire à la couche de conversion, à savoir adhérence et protection contre la corrosion, mais il s'agit d'une matrice organique pigmentée. L'épaisseur typique est d'environ 25 µm. Il s'agit de la couche apportant la plus grande protection anti-corrosion. L'exigence de résistance à la corrosion est de 3000 heures par le test du brouillard salin continu, selon la norme ISO 9227.



La référence utilisée est un primaire époxy contenant des pigments tels que le chromate de strontium  $\text{SrCrO}_4$  ou le chromate de zinc  $\text{CrO}_4\text{Zn}$  [34]–[36]. Ces pigments chromatisés sont solubles dans l'eau, leur permettant de diffuser jusqu'aux sites de corrosion actifs. La quantité de chromate dans la couche de peinture primaire est si importante que le primaire assure une protection de l'alliage d'aluminium suffisante, sans traitement (conversion ou anodisation). Son efficacité reconnue est liée à la protection apportée par l'effet *self-healing* des chromates, l'effet barrière de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , la suppression de la réaction cathodique, l'adsorption et le refoulement des ions chlorures et la solubilité de l'inhibiteur contrôlée.

### d. La couche de finition

Cette couche supérieure en polyuréthane ou époxy à forte épaisseur (50 à 200  $\mu\text{m}$ ) apporte une résistance chimique au système. Il s'agit de la principale barrière contre les influences environnementales telles que le climat, le rayonnement UV. De plus, elle permet le décor ou le camouflage de l'avion.

### II. 1. 2 *Efficace mais toxique*

Comme l'a mis en évidence le paragraphe précédent, le chrome hexavalent est très largement utilisé dans l'industrie aéronautique dans le système de protection de référence pour son efficacité de protection contre la corrosion de l'aluminium mais aussi parce que les solutions de protection associées sont peu coûteuses et faciles à utiliser. Ce composé est présent dans de nombreuses compositions de bains de traitements de surface mais aussi de peintures primaires.

Cependant, dès les années 1980, des chercheurs ont mis en évidence la toxicité, la cancérogénicité et l'allergénicité du chrome hexavalent pour des expositions chroniques mais aussi aiguës [37]. En effet, les composés au chromate hexavalent sont fortement solubles dans l'eau, très mobiles [38]. Des complexes associant  $\text{Cr}(\text{III})$  et ADN peut entraîner diverses mutations aléatoires de l'ADN ainsi que des lésions chromosomiques, provoquant entre autres des cancers. Depuis, les composés à base de chrome hexavalent sont catégorisés en tant que substances très préoccupantes en raison de ses propriétés Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique (CMR). D'autre part, les propriétés faisant que les composés à base de  $\text{Cr}(\text{VI})$  inhibent efficacement la corrosion font qu'ils provoquent aussi des dommages pour l'environnement.

Ainsi, dès 2002, la législation européenne a restreint l'utilisation du chrome hexavalent pour des raisons de santé et de préservation de l'environnement. La réglementation européenne REACH avait prononcé l'interdiction d'usage du chrome hexavalent dans les procédés de traitement des surfaces métalliques en septembre 2017. A défaut d'alternatives égalant les performances du système chromaté, une autorisation d'utilisation de ces composés jusqu'en 2024 a été accordée sous conditions. Le monde de la chimie utilise REACH comme levier d'innovation : de nouveaux systèmes sont développés.

### *II. 1. 3 Les systèmes alternatifs*

L'idée de remplacer les chromates pour la protection des alliages d'aluminium date des années 1970 [39]. L'industrie aéronautique demande une performance accrue des revêtements utilisés pour peindre ou repeindre un avion. Plusieurs couches de revêtements sont nécessaires pour assurer l'adhérence, la protection contre l'environnement et la corrosion, un visuel esthétique ou autres fonctions spécifiques. L'ensemble des performances demandées passe donc par le retravail de chacune des trois couches du système conversion – primaire – finition bien que les travaux soient plutôt focalisés sur le développement de nouvelles technologies concernant la formulation et l'application de nouvelles couches de conversion ou primaires tout en préservant des performances accrues et des faibles coûts de production [40].

De nombreux procédés de conversion chimique ont ainsi été développés. Les conversions les plus étudiées sont les couches de conversion au chrome trivalent et les couches de conversion au cérium. Les systèmes à base de chrome trivalent couplé à des agents d'oxydation offrent des caractéristiques les plus proches du Cr(VI) sans être toxiques [41]. La littérature mentionne également des travaux portant sur des couches de conversion contenant des terres rares telles que le cérium, le lanthane, ou d'autres inhibiteurs ayant la faculté d'exister sous plusieurs degrés d'oxydation (vanadium, manganèse, molybdène, ...) [28], [42].

De nouveaux primaires non chromatés ont été développés. Bien que plusieurs systèmes soient performants, la plupart des formulations de revêtements plus élaborés n'ont pas atteint le niveau de protection apporté par les chromates. Les chercheurs se sont donc intéressés à de nouvelles technologies pour améliorer la protection. Ces

technologies sont le dépôt plasma cationique à basse température, les revêtements sol-gel [39], les polymères conducteurs [43], avec ou sans dopage en inhibiteurs de corrosion [44].

L'étude des mécanismes d'action de ces systèmes alternatifs montre deux types de protection : la protection passive (barrière physique séparant le substrat métallique de l'environnement extérieur) et la protection active, apportée par un réservoir d'inhibiteurs de corrosion [17]. Il est à noter qu'il est impossible de réunir tous ces mécanismes dans un seul revêtement. Par exemple, les pigments dont les ions dissous passivent le substrat nécessitent la présence d'eau. Ainsi cette action nécessite un film relativement perméable et non totalement barrière [44]. De plus, ces mécanismes sont à adapter en fonction de l'environnement auquel le système est soumis.

## II. 2 La protection passive

En fonction de la chimie et la structure polymère formée, un revêtement est perméable ou bien a un effet barrière. Dans le cas de revêtements visant à protéger un substrat métallique de la corrosion, celui-ci peut être imperméable aux agents corrosifs et ne doit pas contenir de défauts. Cette propriété est la perméabilité d'un revêtement et caractérise la vitesse de diffusion d'une espèce à travers un film d'épaisseur connue. La structure moléculaire du film (polymère, sol-gel, hybride) gouverne cette caractéristique, aussi liée à la polarité et la présence de groupes fonctionnels, la cristallinité et au degré de réticulation [45].

En réalité toutefois, ce cas est rare : en plus des défauts inéluctables, les revêtements tels que les films de peinture ne sont pas de parfaites barrières et l'eau, l'oxygène ou les ions tels que les chlorures peuvent y pénétrer [17]. Lorsque ces éléments pénètrent, il peut y avoir corrosion à l'interface entre le revêtement et le métal. Contrairement à l'eau, la perméabilité au dioxygène de nombreux revêtements est inférieure à la quantité nécessaire pour maintenir la réaction de corrosion [46].

La passivité d'un revêtement peut être renforcée par la dissolution de pigments anti-corrosion en présence d'eau. Les ions dissociés migrent à l'interface entre le revêtement et le métal et passivent le métal par la formation de fines couches de produits de corrosion insolubles, inhibant la corrosion [47]. D'autre part, Dieter

Landolt [45] précise que la présence de particules, telles que le dioxyde de titane  $TiO_2$ , peut parfois diminuer le flux d'oxygène ou d'eau, car ces molécules doivent contourner les particules dans le film et la distance effective de diffusion est augmentée.

Il est attendu que la protection idéale contre la corrosion passe par une perméabilité aussi bien à la vapeur d'eau qu'à l'oxygène la plus faible que possible. Le flux étant inversement proportionnel à l'épaisseur du film, généralement, plus un film est épais, moins il est perméable. L'eau et le dioxygène sont nécessaires au processus de corrosion. Cependant, leur perméation à travers le revêtement n'est pas l'étape déterminante [44].

Cette barrière de protection peut être endommagée et le métal mis à nu. Les processus de dégradation se développent rapidement. Ainsi, une protection active grâce à l'incorporation d'inhibiteurs de corrosion est nécessaire pour assurer une protection à long terme.

### II. 3 La protection active : les inhibiteurs de corrosion

Afin de trouver un inhibiteur de corrosion prometteur pour le remplacement des chromates, Kendig *et al.* ont identifié les caractéristiques faisant que ce pigment est efficace [48]. Les chromates sont donc utilisés pour leur fort pouvoir oxydant, leur solubilité dans l'eau, la nature passive de leurs produits de réduction, leurs coûts et facilités d'application [39].

Les inhibiteurs de corrosion sont définis comme « des substances ou mélanges qui, à faible concentration et en présence d'un environnement agressif, inhibent, préviennent ou minimisent la corrosion ». Généralement, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est au moins l'un des trois suivants [49] :

- L'inhibiteur est adsorbé à la surface du métal et forme un film fin protecteur, directement par l'effet de l'inhibiteur ou bien par combinaison des ions issus de l'inhibiteurs et de la surface métallique. C'est essentiellement le cas des milieux acides.
- L'inhibiteur renforce une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Il y a extension de l'oxyde à la surface ou précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde.

Ces sels sont des produits de corrosion. Ces inhibiteurs sont connus sous le nom de « passivants ».

- L'inhibiteur réagit avec une espèce du milieu corrosif et forme un complexe protecteur agissant telle une barrière. Ce cas est généralement rencontré dans les milieux neutres ou alcalins.

Il est clair que le mécanisme d'action se différencie fortement en fonction des caractéristiques de pH du milieu, mais aussi de ses aspects morphologique (intervention dans sa structure interfaciale) et mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés de différentes façons : selon leur mécanisme électrochimique, leur nature (organique ou inorganique), ... (Figure I - 10). Un inhibiteur à caractère anodique (ou cathodique) agira préférentiellement sur la réactivité anodique (ou cathodique) du substrat métallique. Un inhibiteur de corrosion mixte agira quant à lui sur les deux réactions anodique et cathodique. Un composé inhibiteur a un mécanisme d'action qui est fonction du système de corrosion (le métal et la solution agressive environnante) [50]. Plusieurs procédés d'incorporation seront également présentés (directement ou encapsulés). Il faut également retenir que la corrosion est un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut donc se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires. Généralement, un inhibiteur ne peut pas intervenir dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction). Ainsi le mécanisme d'action a lieu, le plus souvent, au voisinage immédiat de la surface.

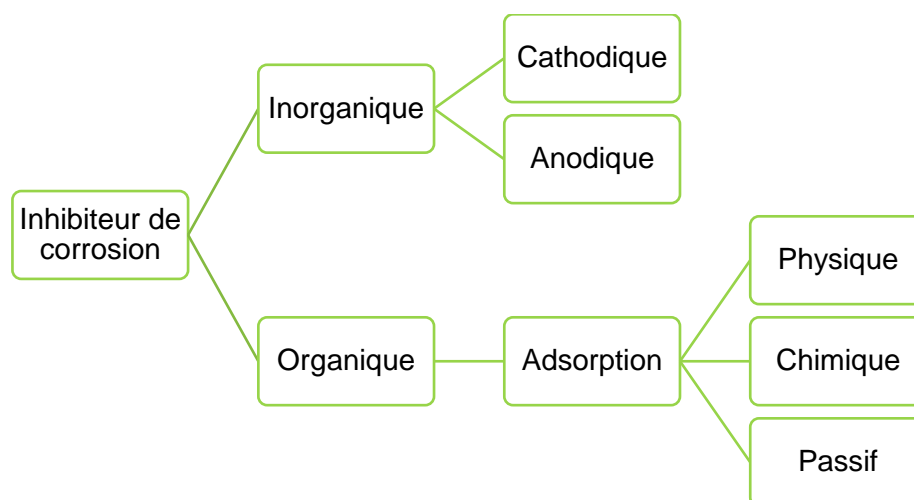


Figure I - 10 : Classification des inhibiteurs de corrosion

De nombreux et variés inhibiteurs de corrosion ont déjà été testés comme alternatives aux chromates dans les couches de conversion et primaires. Cette partie décrit les mécanismes d'action des inhibiteurs de corrosion utilisés pour la protection contre la corrosion de l'aluminium et ses alliages, notamment l'alliage 2024-T3. Les principales caractéristiques sont associées aux mécanismes d'action.

### II. 3. 1 Les inhibiteurs de corrosion inorganiques

#### a. Les inhibiteurs anodiques ou passivants

Les inhibiteurs anodiques sont des inhibiteurs de passivation, bloquant la réaction anodique de corrosion réagissant avec les cations métalliques. Un film cohésif et insoluble d'hydroxydes adsorbés à la surface du métal est déposé et protège le métal de la corrosion [49]. Les inhibiteurs inorganiques anodiques sont les nitrates, molybdates, chromates de sodium, phosphates, phosphosilicates, hydroxydes et silicates [51].

Parmi la famille des phosphates, le phosphate de zinc est une alternative au chromate de zinc. Il ne présente pas d'effets toxiques pour l'Homme et apporte une protection contre la corrosion des alliages d'aluminium par la formation d'un film de  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  [52]. Cependant, la réglementation européenne CLP (en anglais : *Classification, Labelling, Packaging*) a classé ce composé comme très toxique pour la vie aquatique, notamment avec des effets à long terme (phrases de danger H400 et H410<sup>4</sup>) [53], [54]. L'intérêt pour les inhibiteurs phosphatés ne contenant pas de zinc est grandissant.

Plusieurs chercheurs ont étudié des composés phosphatés dont le cation est différent du zinc (calcium, strontium, aluminium ...), mais aussi d'autres variantes de la partie anionique (phosphites, polyphosphates, phosphomolybdates, tripolyphosphates, pyrophosphates ...) [55]–[57]. Les alternatives aux composés phosphatés sont notamment les borates et les molybdates.

---

<sup>4</sup> Phrase H400 : très toxique pour les organismes aquatiques

Phrase H410 : très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

b. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs de corrosion cathodiques préviennent la réaction cathodique du métal. Les ions métalliques de ces inhibiteurs agissent par réaction cathodique grâce à l'alcalinité du milieu. Des composés insolubles sont créés et précipitent sur les sites cathodiques du métal. Ces composés forment un film adhérent et compact empêchant la diffusion des espèces réduites dans ces zones. Ces inhibiteurs sont plus sécurisants que les inhibiteurs anodiques. Des exemples sont les ions magnésium, zinc et nickel réagissant avec les hydroxyles de l'eau, en formant les hydroxydes insolubles  $Mg(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$ .

c. Les terres rares

Les sels de lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Pm...), aussi appelés « Terres Rares », font partie des composés les plus étudiés quant au remplacement du chrome hexavalent [58]. Les sels à base de lanthane, cérium et praséodyme apportent la meilleure inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 par rapport aux autres sels de terres rares [59], [60]. Les composés à base de cérium et de lanthane sont les plus couramment utilisés [61]–[63]. La protection anti-corrosion de ces composés est expliquée par la diminution de la cinétique de réduction de l'oxygène. Ainsi le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  est éloigné du potentiel de piqûration  $E_{pit}$ , indiquant l'immunité de l'alliage vis-à-vis de la corrosion par piqûres [59]. Mishra et Balasubramaniam [64] ajoutent que la vitesse de corrosion est réduite puisque des précipités d'oxyde / hydroxyde de terres rares sont formés aux sites intermétalliques cathodiques, tel que montré en Figure I - 11 dans le cas de la zéolite contenant du  $Ce^{3+}$ . Ces inhibiteurs agissent donc comme des inhibiteurs cathodiques. L'efficacité inhibitrice des sels de cérium dépend de plusieurs facteurs : le type de substrat, l'anion, et la concentration en sel [65].

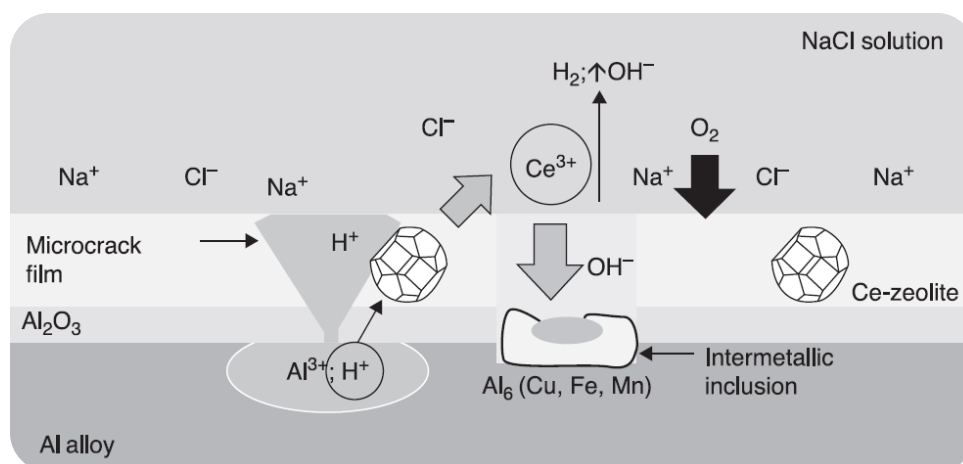


Figure I - 11 : Représentation schématique du processus de relargage de l'ion  $Ce^{3+}$  de la zéolite et précipitation des oxyde/hydroxydes de cérium [66]

Plus récemment, des études ont porté sur la synergie des composés organiques multifonctionnels avec des terres rares tels que le diphenyl phosphate ( $dpp^-$ ) [67], le dibutyl phosphate ( $dbp^-$ ) [68], [69], les anions glycolate, anthranilate [70] et salicylate [69] (Figure I - 12).

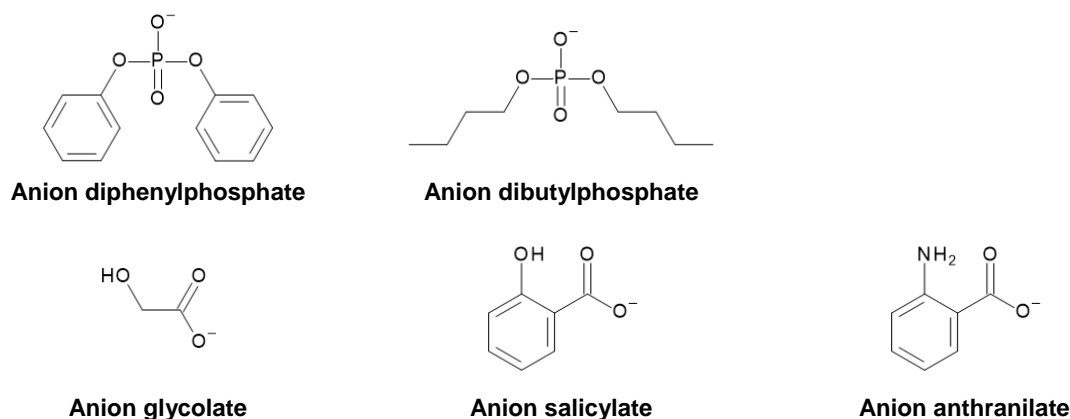


Figure I - 12 : Anions couramment couplés aux terres rares

En effet, le mécanisme d'inhibition de la corrosion des sels de terres rares est principalement cathodique, tandis que les inhibiteurs organiques interagissent avec le métal pour former un film protecteur à sa surface, agissant généralement comme des inhibiteurs anodiques. Ainsi, la combinaison d'ions métalliques de terres rares avec un inhibiteur organique efficace peut donner de nouveaux composés inhibant à la fois les réactions cathodique et anodiques [71]. Dans le cas du diphenyl phosphate de cérium ( $Ce(dpp)_3$ ), il est proposé que l'initiation de la corrosion augmente localement le pH. L'inhibiteur hydride est dissocié, permettant à l'ion  $Ce^{3+}$  de se déposer sur les particules intermétalliques de l'alliage d'aluminium 2024-T3 et au diphenyl phosphate



de former un complexe insoluble sur la matrice aluminium [72], [73]. Plusieurs auteurs ont reporté l'action bénéfique du  $Ce(dpp)_3$  sur la corrosion filiforme [74].

Le principal avantage des inhibiteurs de corrosion à base de terres rares est la faible toxicité de ces composés en comparaison aux espèces chromatées. Un autre avantage est la haute efficacité de ces composés à faible concentration. Les inhibiteurs hybrides sont peu solubles ; ils se prêtent donc plus facilement à une incorporation dans les peintures anti-corrosion où une libération lente est nécessaire. De plus, l'encapsulation permet d'éviter les possibles interférences entre les éléments terres rares et le système polymère du revêtement. L'utilisation de composés à base de terres rares permet à des revêtements sol-gel de démontrer un effet réparateur, *self-healing* [75]. Cet effet reste cependant plus faible que dans le cas des traitements à base de chromates.

### d. Le magnésium métallique

Quand deux métaux exposés à un environnement agressif sont mis en contact, le métal le plus actif va corroder préférentiellement, assurant ainsi une protection sacrificielle du métal le plus noble. Ce concept est largement employé pour la protection de l'acier par des primaires riches en zinc [76]. Le zinc étant plus noble que l'aluminium, les primaires riches en zinc ne sont pas adaptés à la protection des alliages d'aluminium. Le potentiel du magnésium étant inférieur à celui de l'aluminium, son utilisation en tant que pigment est une alternative pour la protection sacrificielle des alliages d'aluminium. Pour assurer une protection efficace, les particules métalliques de magnésium dans le revêtement doivent être électriquement en contact entre elles et avec le substrat. Ainsi le revêtement doit être formulé à une concentration proche ou supérieure à la concentration pigmentaire volumique critique (CPVC) (Figure I - 13) [77], [78].

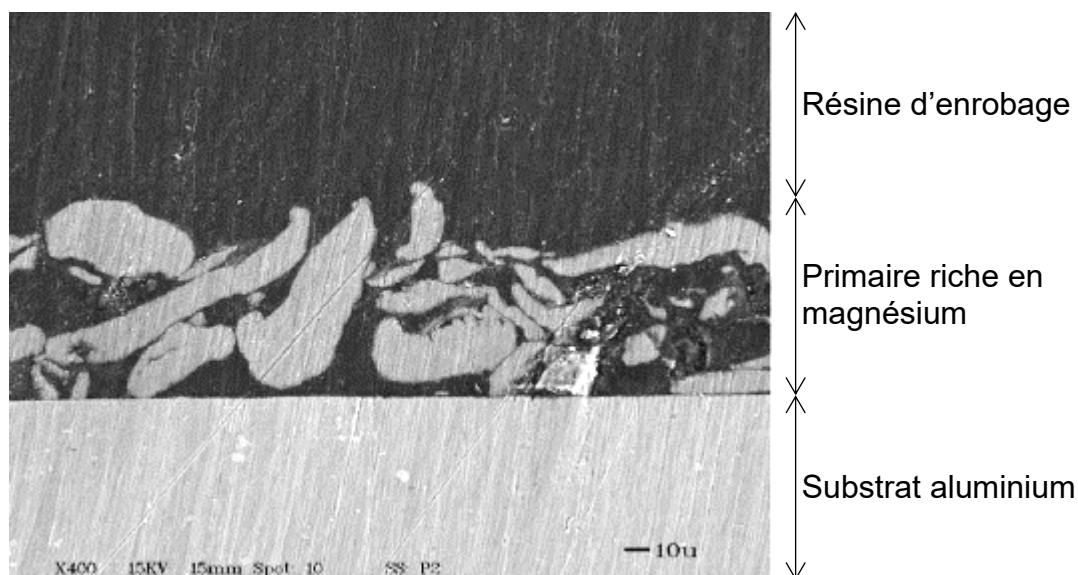


Figure I - 13 : Micrographie en coupe transversale d'un primaire riche en magnésium sur un alliage d'aluminium [77]

Les recherches menées par Merten *et al.* [79] montrent l'intérêt des composés à base de carbonate pour la protection de l'aluminium et ses alliages par des primaires riches en zinc. Ils suggèrent que l'incorporation de carbonate de lithium  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de nitrate de magnésium  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  dans le primaire facilite la production de précipités de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\text{MgCO}_3$ , promouvant ainsi la protection anti-corrosion. D'autre part, le carbonate de magnésium  $\text{MgCO}_3$  permet de réduire le cloquage.

La protection anti-corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 par un primaire riche en magnésium peut être prolongée par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion organiques. Lin *et al.* [80] observent que l'addition de benzoate de sodium (SB), de dodecylbenzenesulfonate de sodium (SDBS) ou de 8-hydroxyquinoline (8-HQ) peut prolonger la protection cathodique dans le temps tout en augmentant les propriétés barrières des primaires riches en magnésium. Des mesures de dégagement en dihydrogène montrent que l'ajout de ces inhibiteurs organiques réduit la vitesse de consommation du magnésium particulaire. Il semble cependant que les inhibiteurs n'agissent pas seulement sur les pigments Mg mais aussi qu'ils aient un effet sur le substrat aluminium.

L'inconvénient de ces particules métalliques utilisées comme inhibiteur de corrosion est la densité du revêtement, incompatible avec l'allégement des structures demandées dans le milieu de l'aéronautique.

e. Les nanoparticules

L'efficacité accrue des inhibiteurs de corrosion nanoparticulaires est expliquée par deux facteurs principaux. Premièrement, les ions actifs sont libérés de manière contrôlée et prolongée par rapport à la version moléculaire et les nanoparticules semblent agir comme des nano-réservoirs. Par exemple, les ions cérium sont rapidement lixiviés dans le cas d'un revêtement dopé au nitrate de cérium, ce qui n'est pas le cas du même revêtement dopé avec des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  [81]. Une perte d'ions actifs trop importante peut entraîner une faible protection anti-corrosion. Le relargage prolongé de l'inhibiteur issu des nano-réservoirs sous forme d'oxydes assure une protection du substrat métallique à long terme [82]. Schem *et al.* [83] reportent que la diminution de la taille des particules jusqu'à l'échelle nanométrique augmente sa solubilité, ce qui améliore le relargage des cations  $\text{Ce}^{3+}$ , ensuite transportés jusqu'à la surface du métal et redéposés aux sites cathodiques.

Ensuite, l'incorporation de nanoparticules augmente la réticulation et la compacité du revêtement [84]. Ainsi, la pénétration de l'électrolyte à travers le film est ralentie, l'effet barrière est augmenté [82]. Il a été montré par Montemor *et al.* [85] que l'ajout de nanoparticules  $\text{CeO}_2$  augmente la réticulation d'un film sol-gel et des liaisons silane-cérium sont susceptibles de se créer. Des mesures en spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) montrent une augmentation des propriétés barrières et des mesures par la technique de l'électrode vibrante (*Scanning Vibrating Electrode Technique*, SVET) mettent en évidence l'effet inhibiteur de corrosion des nanoparticules de cérium activées par des ions  $\text{Ce(III)}$ .

II. 3. 2 *Les inhibiteurs de corrosion organiques*

Occasionnellement les composés organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion agissent comme des inhibiteurs cathodiques, anodiques, ou bien les deux. Mais dans la plupart des cas, les inhibiteurs organiques agissent par un procédé d'adsorption de surface avec la formation d'un film protecteur. Ces molécules doivent avoir une forte affinité pour les surfaces métalliques. Il s'ensuit l'adsorption d'un film hydrophobe protecteur constitué des molécules organiques, apportant une protection barrière à la dissolution du métal en présence d'un électrolyte. Les molécules doivent être solubles ou dispersées dans le milieu à proximité du métal.

Les travaux menés par Lamaka *et al.* [86] reportent les performances de l'acide quinaldique, le salicylaldoxime et le 8-hydroxyquinoline (Figure I - 14) dans la protection de l'alliage d'aluminium 2024-T3 contre la corrosion par la formation d'une couche organique fine constituée de complexes. L'inhibition est la conséquence de l'inhibition de la dissolution de Mg, Al et Cu à partir des zones intermétalliques dont la corrosion est active.

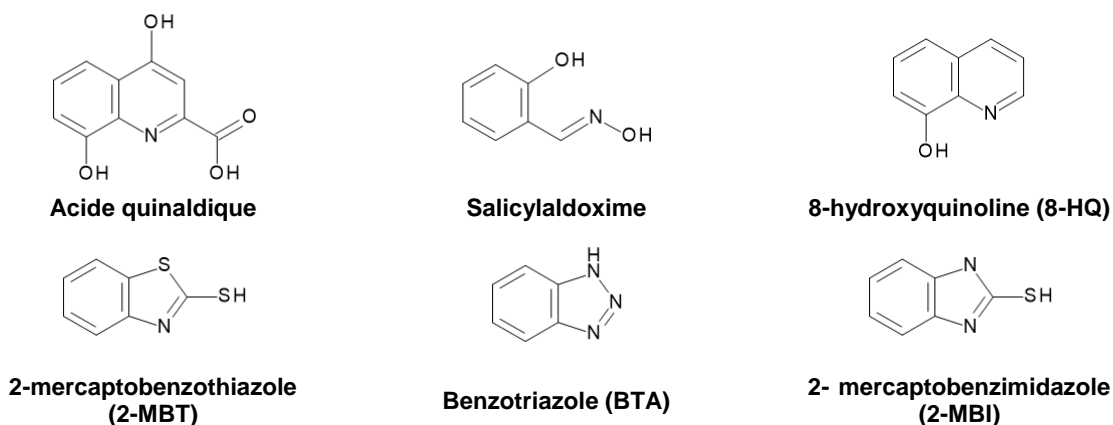


Figure I - 14 : Molécules organiques utilisées comme inhibiteurs de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3

Une autre étude, menée par Balaskas *et al.* [87], met en évidence le pouvoir inhibiteur du 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT), pouvoir supérieur aux performances du 8-HQ et benzotriazole, sur l'alliage d'aluminium 2024-T3. Des mesures électrochimiques indiquent que seul le 2-MBT diminue les vitesses des réactions de corrosion anodique et cathodique. Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) et mesures aux rayons X montrent la capacité de cet inhibiteur à protéger les particules de seconde phase, prévenant ainsi le désalliage et l'initiation de la corrosion.

Il est à noter que les composés organiques ayant un pouvoir inhibiteur avéré possèdent des groupements fonctionnels polaires (présence d'atomes S, O ou N, de composés hétérocycliques et d'électrons  $\pi$  facilement ionisables).

### II. 3. 3 Les inhibiteurs de corrosion atypiques

#### a. Les inhibiteurs de corrosion piégés

Certains inhibiteurs ne peuvent être incorporés qu'à faible concentration. Par exemple, au-delà de 0,6 %m de nitrate de cérium, des défauts sont créés dans la matrice. Le recours à des réservoirs hôtes permet de minimiser cet effet [88]. En effet, le relargage progressif d'inhibiteurs de corrosion contenus dans les réservoirs permet de

compenser les défauts du revêtement tout en apportant une excellente fonctionnalité auto-réparatrice.

Les différentes synthèses à base d'oxydes permettent de créer des réservoirs aux morphologies variées [89] :

- A base de silice : sphères, nanosphères mésoporeux, nano-tubes,
- A base de dioxyde de titane ou de zirconium : nanosphères mésoporeuses.

Noiville *et al.* [89] ont étudié le relargage de cérium (III) intégré dans des nanoréservoirs en silice et boehmite par spectroscopie d'impédance électrochimique. Leurs résultats montrent que la nature chimique et la morphologie des nanoréservoirs influencent le relargage. Les meilleures performances sont atteintes par des nanoréservoirs en boehmite chargés à la plus forte concentration en nitrate de cérium, c'est-à-dire  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. De cette façon, une libération de l'espèce inhibitrice est assurée jusqu'à 336h de contact avec une solution en NaCl à 0,045 mol.L<sup>-1</sup>.

Kartsonakis *et al.* [90] ont quant à eux synthétisé des nanoréservoirs constitués d'oxydes de cérium et de molybdène, chargés de l'inhibiteur de corrosion anodique 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT). Les résultats montrent que la présence des nanoréservoirs dans la matrice sol-gel étudiée a amélioré la protection anti-corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3. Ils attribuent les performances anti-corrosion à l'action inhibitrice simultanée des ions cérium et molybdate avec le 2-MBT. Ces charges ont aussi une influence mécanique positive sur le revêtement puisqu'il y a augmentation de la résistance à l'usure et diminution du coefficient de friction.

D'autres réservoirs sont étudiés tels que :

- La  $\beta$ -cyclodextrine [91],
- les hydroxydes doubles lamellaires (*layered double hydroxides*, LDH) [92],
- les argiles bentonites (montmorillonites) à échange d'ions (calcium, sodium) [93]–[95],
- les zéolites [96], [97].

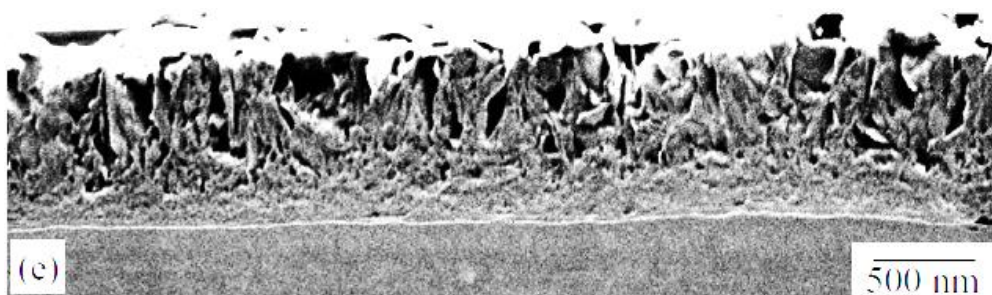
Les réservoirs sont choisis selon la bonne compatibilité entre l'espèce active et le support. Le support doit être stable et capable de retenir l'agent fonctionnel sur une longue période, en ne le libérant qu'en cas de nécessité.

b. Les pigments

La transformation des pigments inhibiteurs de corrosion au contact d'espèces agressives conduit la plupart du temps à la formation de films d'oxydes protecteurs [98].

- A base de lithium

Les sels de lithium ont premièrement été introduits dans des couches de conversion sans chrome. En 2010, les sels de lithium (carbonate de lithium et oxalate de lithium) sont proposés comme pigments inhibiteurs de corrosion dans les revêtements protégeant l'alliage d'aluminium 2024-T3 contre la corrosion [99]. Visser *et al.* montrent la capacité à long terme de ces sels à relarguer d'une matrice organique et promouvoir la formation d'une couche protectrice en surface de l'alliage, à l'endroit où le revêtement présente un défaut [100]. De nombreux travaux expliquent les propriétés de protection active des revêtements intégrant des composés à base de lithium *via* la caractérisation de la couche protectrice dans les zones défectueuses, le mécanisme de formation, et la capacité de ces couches soumises aux tests de performances aéronautiques [101]–[107]. Des analyses en coupe montrent que, en général, la couche protectrice créée après exposition à un brouillard salin présente trois régions (Figure I - 15). Elle comprend une couche dense à proximité du substrat, une couche poreuse au milieu et une couche en colonne en surface [108].



**Figure I - 15 : Images MEB vue en coupe de la zone blessée sur un alliage d'aluminium 2024-T3 revêtu d'un film contenant du carbonate de lithium, après 168 h de brouillard salin neutre. Les 3 couches distinctes sont mises en évidence [108]**

- Les molybdates

Les molybdates ont été étudiés comme alternative aux chromates grâce à leur pouvoir oxydant et la stabilité de leurs produits de corrosion, formant une couche passive. La protection passe par la formation d'espèces à base de Mo, Mo<sup>3+</sup> et MoO<sub>3</sub>, puis des

oxydes de molybdène sont créés. La taille et la solubilité des oxydes  $\text{MoO}_3$  conditionnent l'efficacité anti-corrosion.

c. Pigments à échange d'ions : focus sur les silices à échanges d'ions calcium

Les pigments à échange d'ions sont des oxydes inorganiques chargés en inhibiteurs de corrosion ioniques par de l'échange d'ions avec les groupements hydroxyl en surface de la particule inorganique. Les oxydes sont choisis pour leur nature acide ou basique à échanger des cations ou des anions. Ainsi la silice est utilisée en tant que support de cations et l'alumine pour l'échange d'anions. Les pigments utilisés dans les revêtements anti-corrosion peuvent être des silices à échange de calcium, des hydrotalcites (hydroxydes doubles lamellaires) à base de zinc, aluminium et vanadate [93], [109], des bentonites à échange de cations  $\text{Ce(III)}$  et  $\text{Ca(II)}$ , ... [110].

L'inhibiteur de corrosion utilisé au cours de ces travaux est une silice à échange d'ions calcium. Les propriétés, connaissances et hypothèses actuelles concernant le mécanisme d'action de type de pigments sont discutées ci-après.

La silice à échange d'ions calcium est préparée par l'échange de calcium en surface d'une particule de dioxyde de silicium (silice) inorganique poreuse [111], [112]. Le procédé de préparation implique une réaction d'échange d'ions avec de l'hydroxyde de calcium à la surface de silice sous forme de gel, tel que présenté en Figure I - 16.

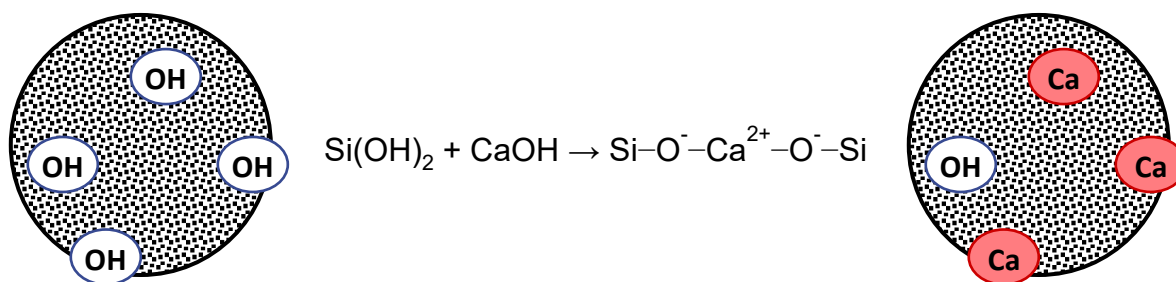


Figure I - 16 : Préparation de l'inhibiteur de corrosion, inspiré de la référence [113]

Plusieurs auteurs reportent trois modes d'action attribués à la silice enrobée de calcium, utilisée en tant qu'inhibiteur de corrosion [110], [114]–[117] :

- L'échange d'ions,
- Les interactions avec le liant : augmentation de la réticulation,
- La migration des espèces permettant la passivation.

L'échange d'ions permet de piéger ou de retarder l'arrivée d'ions agressifs issus de l'environnement ( $H^+$ , ...) à la surface du métal, tout en relarguant des ions  $Ca^{2+}$ . D'autre part, la silice et le calcium peuvent se solubiliser pour devenir mobiles dans le revêtement et une fois la surface métallique atteinte, former un film protecteur passif [110], [114], [115].

Selon Goldie [110], les cations pénétrant le film de peinture libèrent des ions  $Ca^{2+}$  en surface du pigment et en même temps, sont immobilisés. Le calcium libéré depuis la surface de la silice ne passive pas directement le métal. En effet, il est supposé que des faibles quantités de silice ( $SiO_3^{2-}$ ) en solution flocculent autour de l'ion  $Ca^{2+}$ . Le dipôle  $Ca^{\delta+} - Si^{\delta-}$  migre à l'interface entre le revêtement et le métal où les particules de silice et calcium s'agglomèrent. Le pH alcalin impose une coalescence spontanée en un film de silice et calcium fin. Cette couche de passivation est imperméable à l'humidité et aux ions, notamment les ions chlorures, et ainsi prévient la réaction de corrosion. Cette couche est détectée par spectrométrie photoélectronique X (XPS) sur un métal revêtu exposé à différents environnements agressifs. Des études de XPS menées par Vega *et al.* [117] mettent en évidence la présence de 10% de calcium et 13% de silicium (% atomiques) à la surface du métal.

L'efficacité anti-corrosion des revêtements contenant ce type de pigment suggère l'importance de l'échange de cations et du relargage de silicates dans le mécanisme de protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium sous-jacent. En effet, selon Vega *et al.* [117], si le principal mécanisme d'action est basé sur l'échange de cations, alors un bon comportement anti-corrosion ne serait pas observé dans un environnement comprenant des anions (chlorures) en tant qu'agent agressif. Ils suggèrent que la propriété anti-corrosion est plutôt due à la protection passive apportée par des silicates formés qu'à un échange de cations en présence d'ions chlorures comme anions agressifs.

Zubielewicz et Gnot ont étudié plusieurs pigments anticorrosifs non toxiques dans des revêtements organiques aqueux [118]. Ils montrent que le phosphate de zinc modifié calcium et le ferrite de zinc modifient la structure des revêtements, augmentent la température de transition vitreuse des revêtements. Au contraire, le phosphate de zinc et la silice à échange d'ions calcium n'affectent pas le mécanisme électrochimique et



n'améliorent pas les propriétés barrière du liant. L'incorporation de pigments dans une matrice modifie essentiellement la structure du revêtement (uniformité, réticulation). Les hautes valeurs de températures de transition vitreuse associées à des pics aplatis prouvent qu'il y a des interactions pigment - liant mais aussi pigment - pigment : les petites particules ( $< 5 \mu\text{m}$ ) de pigment ont une influence favorable sur la structure du revêtement. L'augmentation de la température de transition vitreuse due à la pigmentation peut être expliquée par l'adsorption du liant en surface des particules de pigment, mais aussi de l'augmentation de la densité du réseau et donc de la faible mobilité des segments de polymères [118].

Pour résumer, ce type d'inhibiteur de corrosion agit par double action [44]:

- Le piégeage des cations agressifs,
- La libération de l'inhibiteur.

Ce mécanisme confère aux silices à échange de calcium deux avantages par rapport aux pigments anti-corrosion traditionnels :

- L'ion actif (le calcium) est seulement relargué en présence de cations agressifs. Ainsi, l'inhibiteur n'est pas épuisé inutilement.
- L'échange d'ion ne crée pas de vide : les propriétés de perméabilité sont conservées au cours de la vie du revêtement.

### III Les revêtements hybrides sol-gel/polymère photopolymérisables

La technologie sol-gel est prometteuse pour la protection anti-corrosion. En effet, les revêtements sol-gel offrent une bonne résistance à la corrosion des substrats métalliques grâce à leur capacité de former des barrières vis-à-vis des espèces agressives responsables des phénomènes de corrosion [119]–[121]. Le procédé sol-gel permet d'obtenir un réseau chimiquement stable, dont l'oxydation est contrôlée.

Le revêtement étudié au cours de ce projet est un revêtement hybride sol-gel/polymère photopolymérisé. La suite de ce paragraphe définit l'approche sol-gel traditionnellement utilisée en aéronautique et présente les utilisations et propriétés associées à cette technologie. La présence de groupes organiques sur les précurseurs sol-gel métalliques, appelés organoalkoxydes métalliques, conduit à une réaction sol-gel qui permet la formulation de revêtements hybrides organique-inorganique dont le principe sera décrit plus loin. Dans le cadre de l'étude, l'obtention du réseau polymère organique/inorganique est initiée *via* un procédé de photopolymérisation.

La technologie globale du système mis en œuvre fait appel aux éléments suivants. La photolyse d'un photoamorceur radicalaire amorce la polymérisation organique des fonctions méthacrylates apportées par un monomère méthacrylique fonctionnel et le précurseur silane contenant une fonction méthacrylate (Figure I - 17). En même temps, les acides de Brönsted libérés par la photolyse du photoamorceur cationique amorcent la réaction sol-gel pour former le réseau inorganique.

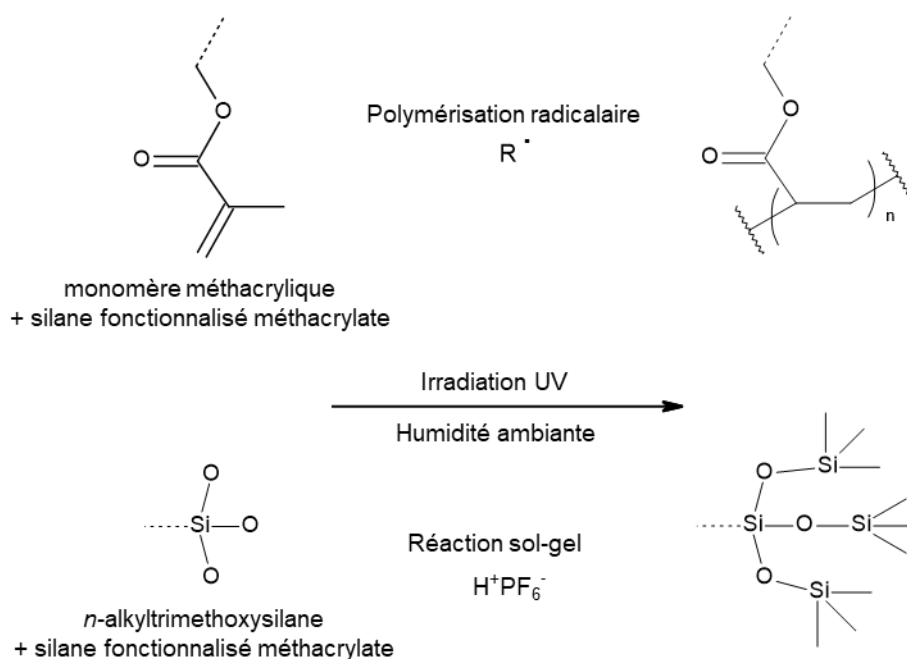


Figure I - 17 : Formation photoinduite d'un réseau 3D lié de façon covalente par réaction sol-gel et polymérisation radicalaire au cours d'un procédé en une seule étape

Parmi ces avantages, la synthèse de matériaux hybrides organiques/inorganiques associée à la photopolymérisation est considérée comme une technique de protection des surfaces métalliques respectueuse de l'environnement [119], [122] :

- La réaction a lieu à température ambiante,
  - o Limitation de la dégradation, de la volatilité des composés inhibiteurs de corrosion organiques,
  - o Pas besoin de moyens de chauffage coûteux en énergie.
- Les précurseurs sont liquides : le process ne requière machine complexe ni solvant diluant,
- Selon le taux de condensation désiré, l'eau provenant de l'humidité ambiante peut être suffisante pour l'hydrolyse des silanes.

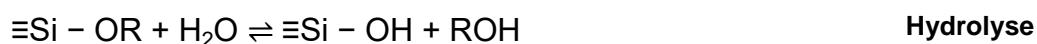
### III. 1 Définition de la technologie sol-gel

#### III. 1. 1 Le procédé conventionnel de la synthèse sol-gel des organoalkoxysilanes

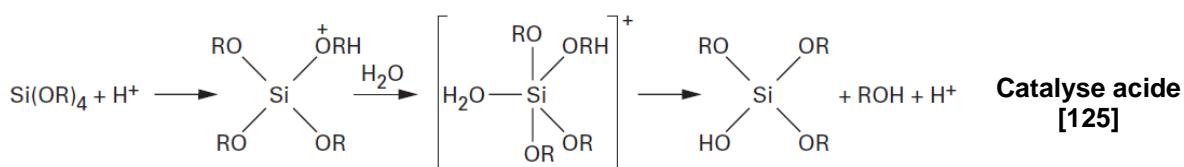
Le procédé sol-gel est une méthode de synthèse chimique initialement utilisée pour la préparation de matériaux inorganiques tels que le verre et les céramiques, à basse température. Les premières synthèses sol-gel sont réalisées en 1842 par le chimiste

français Jacques-Joseph Ebelmen qui décrivait « divers produits obtenus en exposant à l'air humide l'éther silicique (...) comme le cristal le plus pur » [123]. Ce n'est que près d'un siècle après, dans les années 1950, que la technologie est réellement exploitée industriellement. Les premiers produits fabriqués à grande échelle sont des miroirs de rétroviseurs, en 1953 [124].

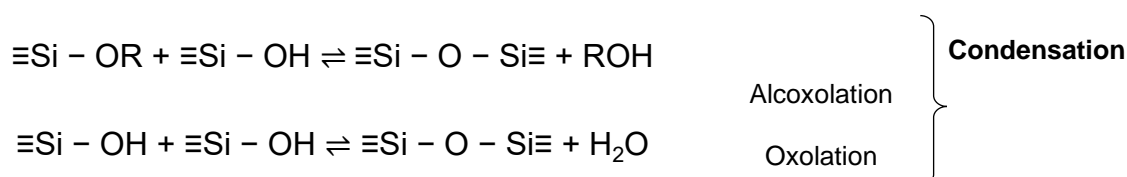
Le principe du procédé sol-gel repose sur la simple polymérisation de précurseurs en solution, à température modérée. Les précurseurs utilisés peuvent être des sels inorganiques ( $Al(NO_3)_3$ ) par exemple) mais ce sont le plus souvent des alcoxydes métalliques de formule générale  $M(OR)_n$  où M est un métal de degré d'oxydation n (Si, Ti, Zr ...) et OR un groupe alcoxyde. Les alcoxydes les plus répandus et les plus utilisés sont à base de silicium. La suite de la description traite donc de la conversion des alcoxydes de silicium, aussi appelés silanes. Ces organoalcoxydes réagissent par hydrolyse puis condensation selon les réactions suivantes pour former un réseau macromoléculaire [125].



La première étape est l'hydrolyse totale ou partielle des groupes alcoxydes M-OR en groupes hydroxyles M-OH. L'hydrolyse se produit selon un mécanisme de substitution nucléophile  $SN_2$  de l'atome de silicium par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau, après protonation de l'alcoxyde dans le cas de la catalyse acide.



Un sous-produit alcoolique (R-OH) est créé et permet l'homogénéisation du mélange.



L'étape suivante est la polycondensation *via* deux mécanismes entrant en concurrence. L'alcoxolation se produit entre deux alcoxydes de silicium dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé, alors que l'oxolation correspond à la réaction

entre deux alcoxydes déjà partiellement hydrolysés. Ces réactions se poursuivent jusqu'à la disparition partielle ou totale des groupements OH ou OR. La vitesse de réaction est modulée par l'ajout d'un catalyseur tel que l'acide acétique [126] ou, au contraire, un inhibiteur. Dans la plupart des cas, la condensation intervient avant la fin de l'hydrolyse.

Progressivement, des colloïdes (oligomères) dispersés dans la phase liquide sont créés, la solution est appelée « sol ». Puis les ponts siloxanes (Si-O-Si) fusionnent jusqu'à former des macrochaînes en un réseau tridimensionnel. La viscosité du milieu augmente au cours du temps et lorsque la viscosité du milieu tend vers l'infini, il y a gélification du système, alors appelé « gel ». Le réseau solide emprisonne le solvant (eau et alcool). Une valeur de viscosité critique caractérise la transition sol-gel [127], [128].

La structure finale et le degré de condensation du réseau siloxane dépendent des taux d'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. En plus des paramètres internes à la réaction tels que la structure du précurseur et la nature du métal, les conditions environnementales telles que l'humidité, la température, le solvant, le catalyseur, contrôlent la structure du réseau organique-inorganique [125], [129], [130] :

- La **température** : influence les cinétiques d'hydrolyse et de condensation. Généralement, plus la température est élevée, plus les réactions sont rapides.
- La **nature** et la **concentration en alcoxydes** : les alcoxydes (nature des atomes métalliques et des groupements alkyles) sont à choisir en fonction de leur réactivité et leur fonctionnalisation. Plus le sol est faiblement concentré en précurseurs, plus la réaction de gélification est retardée, lors de l'étape de la condensation.
- Le **solvant** et le **taux d'hydrolyse** : une certaine quantité d'eau est ajoutée au milieu réactionnel pour assurer la réaction d'hydrolyse. Dans certains cas, l'humidité ambiante suffit à assurer l'hydrolyse. Un co-solvant alcoolique est nécessaire si les précurseurs alcoxydes sont peu ou pas miscibles dans l'eau. Ces solvants influent sur la densité apparente des gels, la facilité de séchage et ont un impact sur l'émission de composés organiques volatils (toxicité éventuelle, contraintes environnementales).

- Le **catalyseur** : il s'agit généralement d'un acide ou d'une base. Ce composé résiduel n'étant pas transformé, il peut être responsable de phénomènes de corrosion et de la formation de sels. Il impose le pH et apporte un contre-ion qui active plus ou moins le silicium. Le catalyseur peut être choisi pour ajuster le temps de gel.
- Le **pH** du sol :
  - un pH acide facilite la substitution des groupes OR. L'hydrolyse est rapide et la condensation est lente. De oligomères de petite taille sont générés par les nombreux groupements Si-OH. Les réactions de condensation ont lieu préférentiellement aux terminaisons de chaînes, donc les chaînes peu substituées forment un réseau type polymère lorsqu'elles s'enchevêtrent.
  - un pH alcalin favorise une hydrolyse lente et une condensation rapide, privilégiant la formation de liaisons Si-O-Si. L'hydrolyse a lieu au niveau des atomes de silicium présents en milieu de chaîne siloxane, créant des nœuds de réticulation. Il en résulte une structure ayant la morphologie de particules.
  - influence le temps de gel.

Les solutions sont facilement applicables à température et pression ordinaires par trempage-retrait (*dip-coating*), centrifugation (*spin-coating*), enduction lamellaire (*roll-coating*), étalement à l'aide d'une barre (*bare-coating*) ou encore par pulvérisation (moyen d'application le plus industriel). Un revêtement sec est obtenu après densification du gel par évaporation des solvants (eau, alcools, ...) à température ambiante ou par chauffage modéré.

### III. 1. 2 Utilisations et propriétés

Comme la chimie sol-gel est historiquement une méthode « douce » d'élaboration des verres, la première utilisation concerne la production de fines couches de verre de compositions variées. Cette technique permet de travailler à une température bien moindre que la synthèse classique (c'est-à-dire supérieure à 1000°C) et d'obtenir des dépôts uniformes sans fusion. De nombreuses applications sont possibles étant donné la variété de formes obtenues à l'issue de l'état de gélification, tel que montré en Figure I - 18.

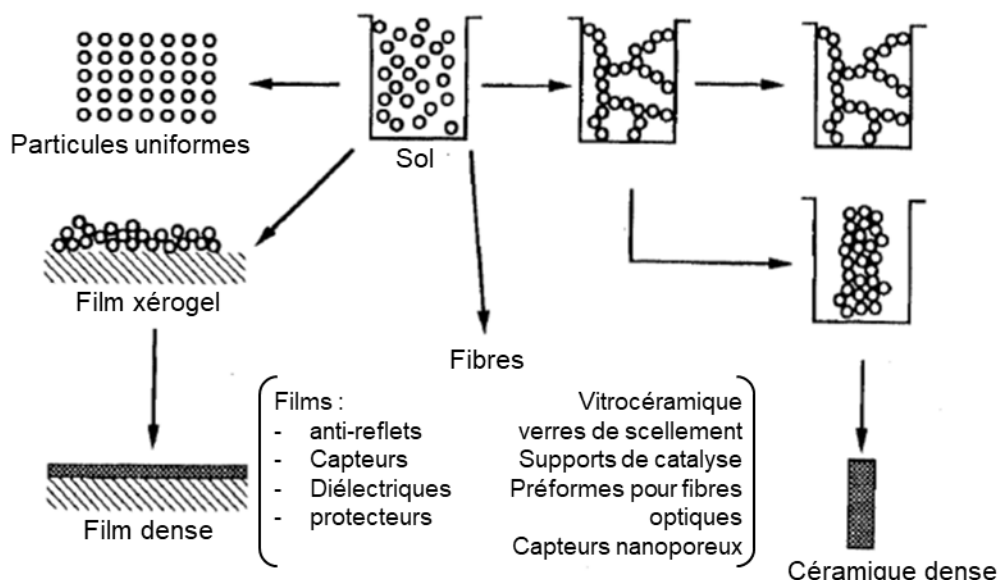


Figure I - 18 : Nombreuses formes issues du procédé sol-gel, adaptation de [122]

Les travaux de thèse présentés dans ce document portent sur des revêtements hybrides sol-gel/polymère appliqués sur l'alliage d'aluminium 2024-T3. Nous nous intéressons donc par la suite uniquement aux propriétés et applications des films minces et revêtements par voie sol-gel.

Les deux apports majeurs de cette technologie pour la protection des substrats aluminium sont l'adhérence au métal et la protection anti-corrosion.

L'adhérence au métal est apportée par les réactions se produisant à l'interface entre le revêtement sol-gel et la surface du métal. La surface du métal est partiellement hydrolysée, entraînant la formation de liaisons de Van der Waals, transformées ensuite en liaisons chimiques covalentes Métal-O-Si pendant la phase de séchage du film [131], tel que montré en Figure I - 19. Schmidt *et al.* ont montré de façon calculatoire que les composés aluminium-silicium ont une meilleure affinité thermodynamique par rapport à la boehmite (première étape de l'oxydation de l'aluminium en présence d'eau) [132]. L'interface entre l'aluminium et le film sol-gel est stable et l'ancrage chimique au substrat est ainsi assuré.

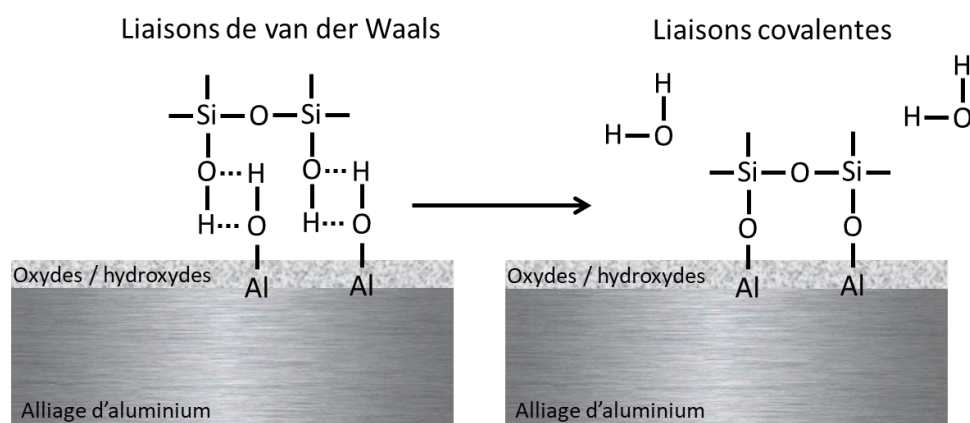


Figure I - 19 : Représentation schématique de la formation des liaisons covalentes entre un substrat aluminium et un film sol-gel base silicium. Adaptation issue de la référence [131]

La protection apportée par les revêtements sol-gel contre la corrosion des substrats métalliques a aussi été mise en évidence *via* leurs propriétés barrière. Yang *et al.* ont étudié le comportement d'une couche de conversion sol-gel de 50 à 100 nm d'épaisseur sur l'alliage d'aluminium 2024-T3 en immersion dans une solution d'Harrison diluée (3,5 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,5 g/L NaCl) [133]. Bien que des piqûres de corrosion et des produits de dégradation apparaissent en surface du revêtement sol-gel après deux jours d'immersion, la corrosion par piqûre ne s'étend pas d'avantage. De plus, le module d'impédance augmente pendant les quatre premières semaines d'immersion. Le revêtement sol-gel semble donc stabiliser la couche protectrice en surface de l'aluminium après initiation de la corrosion. Hamdy et Butt décrivent une méthode de traitement sol-gel à partir de précurseurs silylés apportant une protection contre la corrosion sur AA6061-T6 [134]. Ils expliquent la protection par la formation d'oxydes protecteurs qui agissent telle une barrière à la diffusion de l'oxygène vers la surface métallique.

Cependant, de nombreuses publications reportent les faiblesses des revêtements dont les précurseurs ne sont que des organoalkoxysilanes. En effet, les performances barrière sont limitées par l'épaisseur réduite des couches sol-gel (de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ ). La protection anti-corrosion est fragilisée par la présence de nombreux micropores et la faible compacité [121]. Les fortes contraintes de retrait générées lors du séchage de film provoquent la fissuration du film [122].



Ainsi le couplage de la technologie sol-gel avec la polymérisation organique tel que proposé dans le cadre de cette étude offre davantage de perspectives. L'incorporation d'une partie polymère donne des revêtements plus épais que les revêtements sol-gel conventionnels, il est possible d'atteindre des épaisseurs de 20 à 30 microns. L'incorporation de pigments et de charges tels que des inhibiteurs de corrosion est donc possible. Ce procédé hybride est développé dans le paragraphe suivant.

### III. 2 Les revêtements hybrides sol-gel/polymère

La chimie sol-gel est compatible avec les réactions de la chimie organique. En effet, la faible température de réaction permet l'introduction de groupements organiques dans le matériau. Ainsi, il est possible de lier intimement des espèces organiques et inorganiques de manière à créer un matériau hybride (enchevêtrement de chaînes polymères organiques et d'un réseau de silice). Ces matériaux portent des noms variés tels que ORMOSIL (*ORganically MOdified SILicate*), ORMOCER (*ORganically MOdified CERamics*), CERAMER (*CERAmic polyMER*) ou POLYCERAM (*POLYmer CERAmic*) [135].

Ce type de systèmes présente des propriétés intermédiaires entre le minéral et le polymère. La partie inorganique confère au film des propriétés mécaniques accrues, un effet barrière par la forte densité du réseau tandis que la partie organique améliore la flexibilité et la compatibilité avec les systèmes peintures organiques. De plus, la viscosité des solutions étant souvent augmentée par rapport aux solutions sol-gel conventionnelles, le dépôt peut être réalisé à une épaisseur comparable aux primaires utilisés en aéronautique, c'est-à-dire entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ .

#### III. 2. 1 La formation

Deux principales classes de gels hybrides sont citées selon la nature des composés organiques introduits, et donc la nature des liaisons créées entre les phases organiques et inorganiques [125], [135] :

- La **classe I** : les deux parties sont imbriquées à l'échelle moléculaire, reliées par des liaisons faibles (hydrogènes, de Van der Waals),
- La **classe II** : les deux parties présentent des liaisons fortes entre elles : ionocovalentes, voire covalentes.

a. Hybrides de classe I

Le réseau de silice est créé par hydrolyse puis condensation en présence de composés organiques ou par polymérisation de monomères à l'intérieur de la structure inorganique poreuse (Figure I - 20) [136]. Il est nécessaire de dissoudre dans un solvant commun l'alcoxyde et la molécule organique.

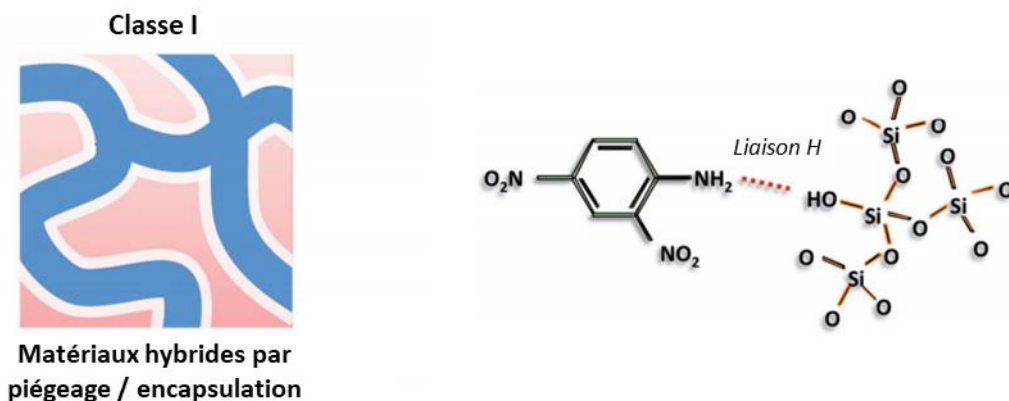


Figure I - 20 : Schématisation d'un matériau hybride organique-inorganique de classe I (d'après [137])

L'avantage de cette méthode est la conservation de la réactivité et de la spécificité de la molécule organique ainsi que sa liberté de mouvement. Ainsi, des pigments organiques, des biomolécules et des filtres solaires sont encapsulés dans les matrices sol-gel poreuses. L'incorporation d'inhibiteurs organiques anti-corrosion lors de la fabrication du gel apporte une protection anti-corrosion par la libération contrôlée de l'inhibiteur lors de la pénétration d'eau au sein du film. Cependant, la composante organique peut être éliminée par simple lavage.

b. Hybrides de classe II

Ces matériaux peuvent être obtenus à partir de précurseurs mixtes, tels que les organo-alcoxysilanes, dans lesquels un groupement alcoxy hydrolysable a été remplacé par un groupement alkyl non hydrolysable. Les fonctions hydrolysables (Si-OR) donnent naissance à un réseau siloxane et les fonctions organiques (Si-R') restent fixées sur le squelette de silice (Figure I - 21).

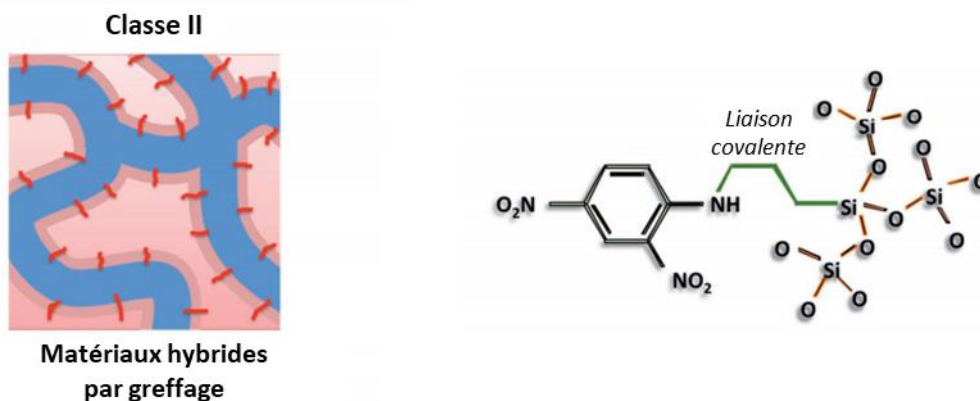


Figure I - 21 : Schématisation d'un matériau hybride organique-inorganique de classe II (d'après [137])

Selon sa nature, le groupement organique a deux comportements différents :

- Rôle de **modificateur (type IIa)** : le groupement organique ne réagit pas, il est simplement dispersé dans la matrice vitreuse. Il confère à la silice des propriétés particulières (hydrophobie, adhérence ...)
- Rôle de **formateur (type IIb)** : le groupement organique est polymérisable (acrylate, époxy, amino ...) et grâce à un agent de réticulation approprié, une double réticulation a lieu (organique et inorganique) conduisant à de véritables copolymères organo-minéraux.

La Figure I - 22 présente les structures chimiques de composés organoalcoxysilanes couramment utilisés.

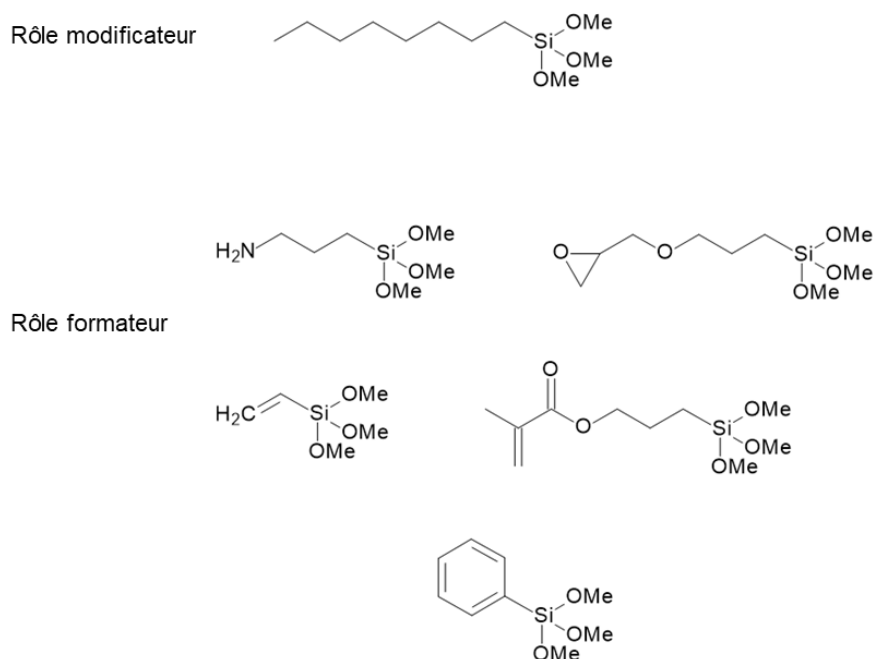


Figure I - 22 : exemple d'organoalcoxysilanes servant de précurseurs de matériaux hybrides sol-gel/polymères

Si le système contient un amorceur approprié, les fonctions organiques apportées par l'organosilane ou des monomères organiques ajoutés (époxy, acrylate) polymérisent et une réticulation parallèle à celle de la partie inorganique (par hydrolyse puis condensation) a lieu.

Dans certains cas, un organoalcoxysilane est ajouté et est utilisé en tant qu'agent de couplage entre le monomère méthacrylique fonctionnel (réseau organique) et le silane (réseau inorganique). Cet agent possède donc une partie organique réactive et une partie silane à hydrolyser et condenser. De cette manière, le matériau formulé est plus homogène.

Le revêtement hybride sol-gel/polymère étudié au cours de ce projet appartient à la classe II puisqu'un agent de couplage fait le lien entre les réseaux organique et inorganique.

### *III. 2. 2 Les propriétés*

De par la souplesse des polymères en association avec la résistance du verre (à la chaleur, à la rayure, ...) ces matériaux hybrides offrent toute une gamme de fonctionnalités nouvelles, telles que l'hydrophobie, la flexibilité améliorant la ténacité et la compatibilité avec les systèmes organiques. D'autre part, des films hybrides épais (> 10  $\mu\text{m}$ ) et sans défauts peuvent être aisément obtenus. Les bonnes propriétés mécaniques permettent le développement de revêtements résistants à l'abrasion, ses propriétés optiques et d'adhérence au verre permettent le dépôt de films décoratifs et de revêtements fonctionnels (tel qu'auto-nettoyant) sur verre. La plupart des matériaux hybrides sont hautement isolants grâce à la nature non ionique des précurseurs. Les films antistatiques et conducteurs ioniques exploitent ses propriétés électriques. La fonctionnalisation organique permet également la compatibilité avec les systèmes peintures. Par exemple, les groupements amines peuvent réagir avec les groupements époxy des peintures.

#### *a. Promotion de l'adhérence*

Les premiers revêtements sol-gel appliqués sur avions ont été développés et brevetés par Boeing [138]–[140]. Cette technologie, appelée BOEGEL, est utilisée comme traitement de surface en tant que promoteur d'adhérence avant collage ou avant

peinture *via* la création de liaisons covalentes entre le revêtement sol-gel et le substrat et entre le revêtement sol-gel et la peinture ou la colle (Figure I - 23). La solution consiste en un mélange d'un précurseur organoalcoxysilane, le 3-(glycidoxy)propyltriméthoxysilane (GPTMS), d'un alcoxyde métallique, le *n*-propoxyzirconium, (TPOZ) et d'un catalyseur, l'acide acétique.

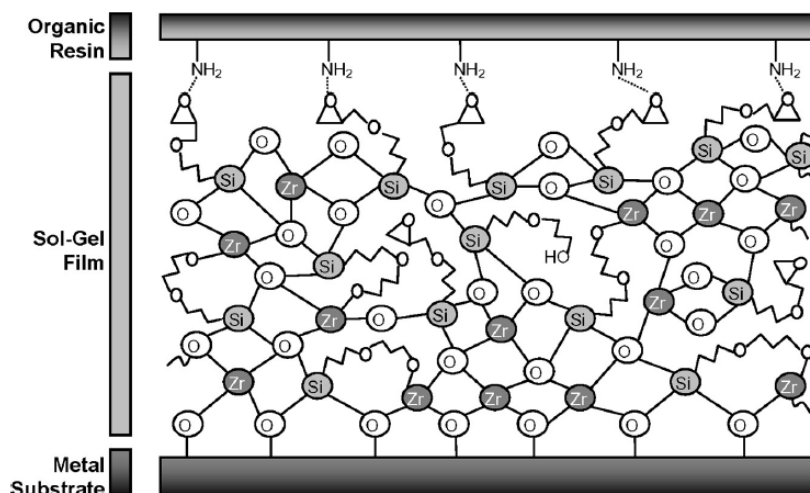


Figure I - 23 : Schéma d'un revêtement sol-gel appliqué sur une surface métallique et recouvert d'un film organique [141]

Airbus utilise également des solutions sol-gel afin de promouvoir l'adhérence des peintures et primaires sur des supports d'aluminium tout en apportant une protection anticorrosion du support d'aluminium (brouillard salin et corrosion filiforme). Ces solutions contiennent le *n*-propoxyzirconium (TPOZ) à 70% dans du 1-propanol, de l'acide acétique, de l'eau et de 3-(glycidoxy)propyltriméthoxysilane [142]. Ces solutions commercialisées sous le nom de SOCOGEL ® sont appliquées sur tous les nouveaux programmes, sur A350, A380 notamment.

### b. Propriétés thermomécaniques

La transition vitreuse caractérise un matériau polymère et permet de connaître l'état physique du matériau à une température donnée. Il s'agit d'un phénomène réversible de transition entre la forme fragile et la forme caoutchouc d'un matériau, tel que ce type de revêtements sol-gel.

Croutxé-Barghorn *et al.* [143] ont montré que la température de transition vitreuse d'un revêtement hybride sol-gel/polymère augmente avec l'incorporation d'un organoalcoxysilane à un monomère méthacrylique. Un film constitué d'un polymère

méthacrylique seul à une température de transition vitreuse de 133°C. Cette température caractéristique monte à 183°C quand 20% de 3-méthacryloxypropyl-triméthoxysilane sont mélangés à 80% de monomères méthacryliques. Il est ainsi mis en évidence que la formation *in-situ* du réseau inorganique augmente la densité de réticulation du réseau hybride.

D'autre part, il est montré par nanoindentation qu'un matériau hybride sol-gel/polymère a une dureté plus importante que le polymère isolé [144]. Cette propriété renforce la résistance à la fatigue thermique des revêtements hybrides.

### c. Cicatrisation

L'endommagement d'un matériau est un phénomène à plusieurs échelles. Au-delà de la rupture visible à l'échelle macroscopique il y a rupture des liaisons à l'échelle moléculaire, glissement à l'échelle supramoléculaire puis fendillement à l'échelle microscopique. *Via* la reconstitution des liaisons chimiques endommagées, il peut y avoir réparation partielle ou totale d'un matériau, qui s'auto-cicatrise. Plusieurs systèmes hybrides organiques-inorganiques ont cette capacité. La composante organique constitue une zone élastique, tandis que d'autres chaînes à caractère minéral forment des zones rigides.

Latella *et al.* [145] ont étudié la relation entre la structure d'un film hybride sol-gel/polymère et sa réponse mécanique. Ils ont montré que les propriétés mécaniques (dureté et module de Young) du revêtement sont fortement influencées par la composition et la chimie des espèces organiques du revêtement. Le caractère élastomère de la composante organique de l'hybride conduit à une déformation élastique du matériau, il s'agit d'une déformation réversible. Cette propriété peut traduire une capacité d'auto-cicatrisation d'un matériau, permettant, par exemple, à un revêtement anti-corrosion endommagé de rétablir son intégrité.

### d. Protection anti-corrosion

Les revêtements sol-gel purement inorganiques ne peuvent pas apporter une protection contre la corrosion adéquate à cause du potentiel de fissuration du film important. Ainsi l'introduction d'une composante organique au revêtement sol-gel inorganique mène à la formation d'un film fonctionnalisé, plus épais et plus flexible.

Les revêtements hybrides sol-gel/polymères ont aussi démontré des potentialités intéressantes pour la protection contre la corrosion grâce, entre autres, à leurs bonnes propriétés barrière. Ces revêtements sont largement étudiés dans l'industrie aéronautique [40], [146], [147].

La plupart des revêtements sol-gel performants contiennent des groupements fonctionnels organiques tels que des fonctions époxy, méthacrylique, vinyle, polymérisant pour augmenter la densité du revêtement et par conséquent l'effet barrière [143], [148]–[151]. D'autres fonctions peuvent être introduites pour des propriétés complémentaires :

- Phényl ou longues chaînes alkyles pour augmenter l'hydrophobie [131], [152],
- Phosphonate pour augmenter l'adhérence au substrat [153].

### III. 3 La polymérisation sous UV

Les matériaux sol-gel nécessitent un traitement thermique pour l'évaporation des solvants et la densification du réseau. Ce traitement peut être énergivore. C'est pourquoi, le revêtement étudié au cours de ce projet est une solution innovante : le revêtement est photopolymérisable sous UV. Ce procédé est rapide (quelques secondes) et donc moins énergivore que le traitement thermique. La photopolymérisation induit la formation d'un réseau polymère par la transformation rapide d'un monomère (ou mélange de monomères) liquide en un film solide aux propriétés physico-chimique et mécanique choisies [154]. Ce procédé de polymérisation présente de nombreux avantages par rapport à la réticulation thermique conventionnelle. En effet, la densification est rapide, la robotisation est possible, ce qui permet de réduire le temps de cycle de production, et donc les coûts de fabrication. D'autre part, cette réticulation à température ambiante est considérée comme respectueuse de l'environnement puisque la consommation d'énergie est réduite et qu'elle n'utilise pas de solvant [155]. Traditionnellement les lampes UV contiennent du mercure, nocif pour l'environnement. De nouvelles lampes UV LED sont déployées, permettant de réduire la consommation en énergie. Cependant les puissances disponibles sont pour l'instant trop faibles pour remplacer directement les lampes UV mercure. La lampe utilisée au cours de ce projet est donc une lampe UV mercure.

Cependant la mise en place de ces nouveaux procédés a un coût pour l'industriel utilisateur, d'autant plus quand il s'agit d'une système robotisé. En plus de l'équipement spécifique, la zone dédiée à la photopolymérisation doit être distincte de la zone d'application des revêtements. De plus, ce procédé présente des risques à l'utilisation. La principale préoccupation est le risque de brûlures par rayonnement du à l'exposition à une lumière ultraviolette de forte intensité. De plus, le fonctionnement des lampes UV génère généralement de l'ozone. Un système d'extraction lié au système de refroidissement permet d'évacuer ce gaz toxique. Un inconvénient de ce type de polymérisation est la présence de zones d'ombres sur des pièces aux géométries complexes, risquant d'être insuffisamment réticulées.

Cette technologie de réticulation alternative utilise l'énergie des photons des sources de radiation dans les courtes longueurs d'onde du spectre électromagnétique (entre 100 et 400 nm) (Figure I - 24) pour créer des espèces réactives qui déclenchent une réaction de réticulation en chaîne à croissance rapide [156].

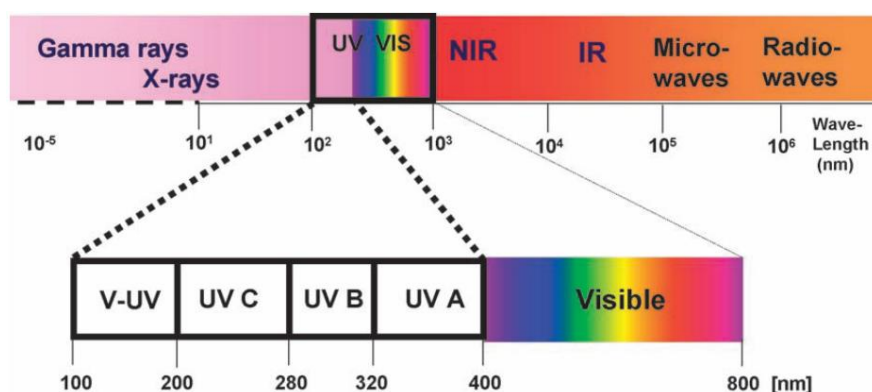


Figure I - 24 : Spectre électromagnétique [156]

L'énergie  $E$  (en joules) d'un photon est définie par la relation de Planck-Einstein [157]:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (9)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence (en Hertz) de l'onde électromagnétique associée au photon considéré,  $c$  est la célérité de la lumière dans le vide et  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement. Ainsi, plus la longueur d'onde est courte, plus le photon a d'énergie.



La plupart des monomères ou prépolymères organiques absorbent dans les longueurs d'ondes des lampes UV conventionnelles (entre 200 et 400 nm) mais leur irradiation ne génère pas d'espèces réactives. Les monomères n'ont pas la propriété auto-amorçante. Pour cette raison, l'utilisation d'un photoamorceur est nécessaire pour générer des espèces réactives permettant l'amorçage de la photopolymérisation.

Deux types de réactions sont associées à la photopolymérisation de revêtement : la polymérisation radicalaire et l'hydrolyse-condensation catalysée par un acide.

### a. L'amorçage et les photoamorceurs

Seuls les mécanismes des deux photoamorceurs (un amorceur cationique et un amorceur radicalaire) utilisés sont détaillés par la suite.

#### **L'amorçage de la réaction cationique**

Les photoamorceurs cationiques sont des composés onium (le plus connu est le diphenyliodonium) générant un acide de Lewis ou Brønsted lorsqu'il est soumis à une radiation ultraviolette, par photolyse [158]. Les polyépoxydes sont l'une des catégories de polymères les plus largement créés dans le domaine des revêtements photopolymérisables cationiques. La photopolymérisation de composés inorganiques peut être réalisée grâce à l'utilisation d'un photogénérateur d'acide apportant la catalyse acide nécessaire au procédé sol-gel. Fox *et al.* ont trouvé dès 1978 que les acides de Brønsted, générés par la photolyse de photoamorceurs sont capables de catalyser l'hydrolyse d'organoalcoxysilanes de façon similaire à la catalyse conventionnelle (à l'acide acétique par exemple) [159].

Les sels iodonium absorbent efficacement la lumière dans le domaine des rayons UV. Sous irradiation, des cations radicalaires phenyliodinium sont produits (Figure I - 25) par rupture homolytique ou hétérolytique. Un échange avec un donneur d'hydrogène, un solvant ou un monomère donne ensuite un acide de Brønsted  $H^+PF_6^-$  amorçant la polymérisation [160].

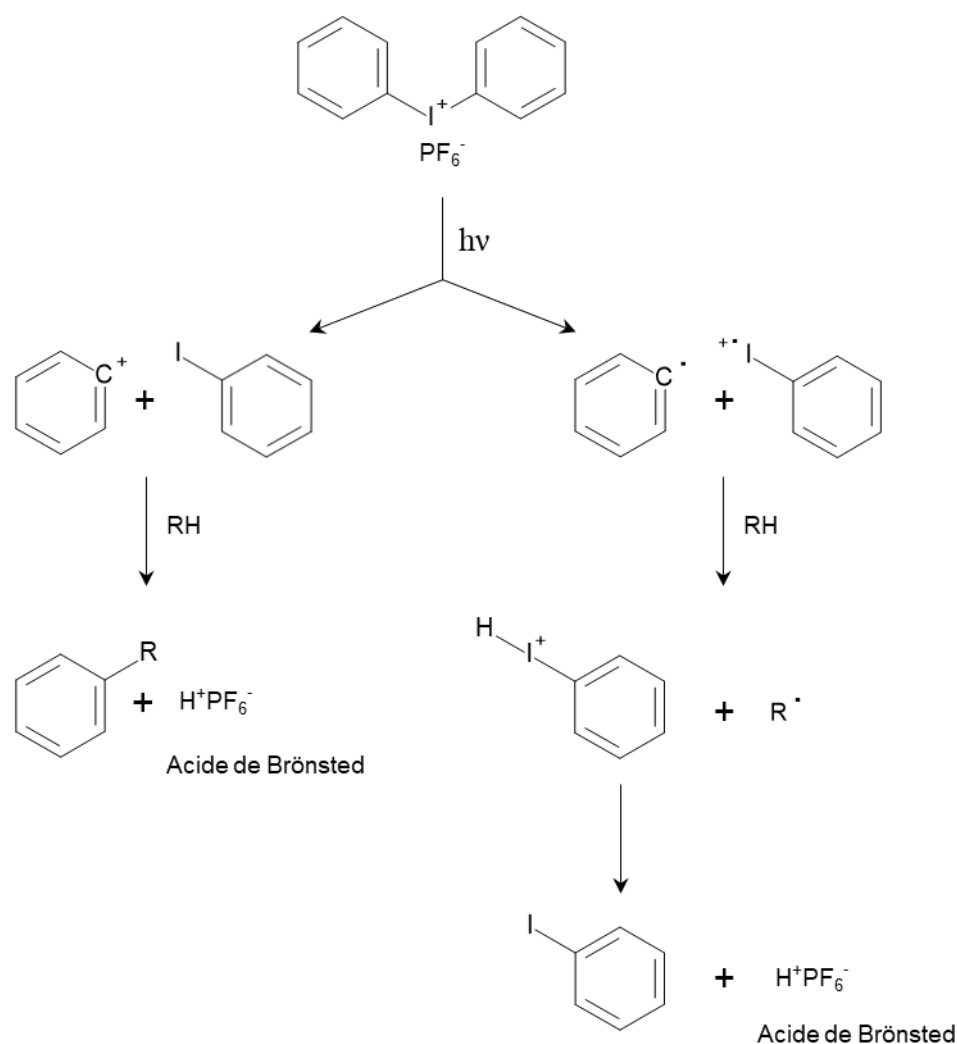


Figure I - 25 : Mécanisme de la photolyse d'un sel d'iodonium hexafluorophosphate

### L'amorçage de la réaction radicalaire

Les photoamorçeurs radicalaires, sous irradiation, donnent des radicaux libres, permettant d'amorcer les réactions radicalaires et de polymériser des composés organiques à double chaîne carbonée tels que les acrylates. La polymérisation radicalaire est amorcée par l'irradiation d'un photoamorceur créant un radical centré sur le carbone.

Bien que tous les photoamorçeurs radicalaires contiennent une structure benzoyl (phenyl-CO-), deux classes de photoamorçeurs sont différenciées selon la réaction de transformation [156] :

- Par réaction de clivage- $\alpha$  : réaction de type Norrish I,
- Par réaction sans clivage : réaction par arrachement d'hydrogène de type II.

Les photoamorceurs de type I sont plus efficaces que ceux de type II grâce à la réaction de décomposition moléculaire, et de ce fait, sont les plus largement utilisés.

La plupart des photoamorceurs UV mis en œuvre pour la polymérisation des composés acrylate appartiennent à la classe chimique des cétones aromatiques, capables de générer des radicaux réactifs sous irradiation UV [161], [162]. Le groupe carbonyle du photoamorceur absorbe un photon et se transforme en un état excité. Le clivage photochimique en  $\alpha$  du groupement carbonyle produit deux fragments radicalaires comme montré en Figure I - 26. Dans le cas de la 2,2-diméthoxy-1,2-diphényl-1,2-diphényl-éthan-1-one, le radical benzoyle créé amorce la polymérisation radicalaire tandis que le radical méthoxybenzyle se décompose pour créer un radical méthyle plus stable et le benzoate de méthyle.

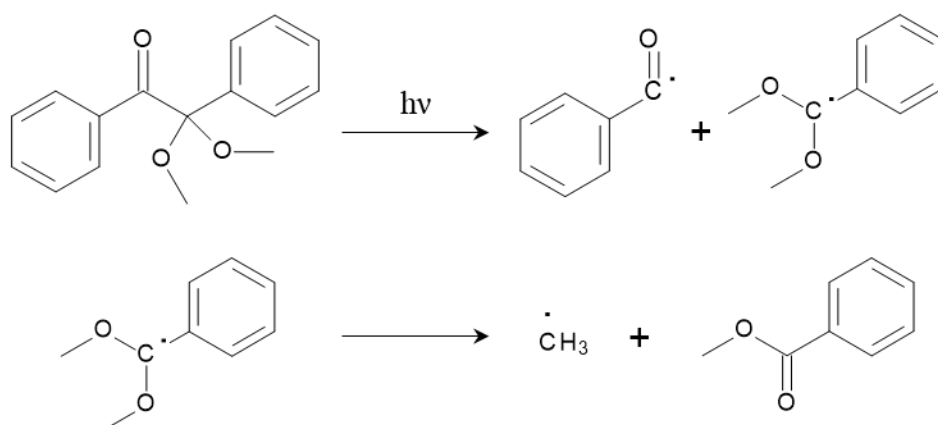


Figure I - 26 : Mécanisme de formation des radicaux de type I

### b. La propagation et la terminaison

Les espèces réactives issues de l'étape d'amorçage (radicaux ou acides de Brønsted) réagissent avec des monomères par mécanismes respectivement radicalaire ou cationique. Les principaux composés organiques utilisés sont classés selon la réaction mise en œuvre et sont répertoriés dans le Tableau I - 3.

Radicalaire	Cationique
Acrylates et méthacrylates	Epoxydes cycloaliphatiques
Polyesters insaturés	Ethers de vinyl
Systèmes polyène/thiol	Polyols
Copolymères bloc isoprène-styrène	

Tableau I - 3 : Natures chimiques des composés organiques utilisés dans les systèmes photoréticulables

### c. Propagation radicalaire

La double liaison C=C de la fonction méthacrylate réagit avec un radical selon la réaction suivante (Figure I - 27). Le radical mis en œuvre au cours du projet est issu de la photolyse d'une phényl cétone. La terminaison de la polymérisation est expliquée par les réactions de recombinaison et de dismutation [163], [164]. Dans le cas de la réaction de recombinaison, deux macro-radicaux reforment une liaison covalente. La réaction de dismutation donne lieu à une réaction de transfert d'hydrogène entre deux macro-radicaux, suivie d'une recombinaison.

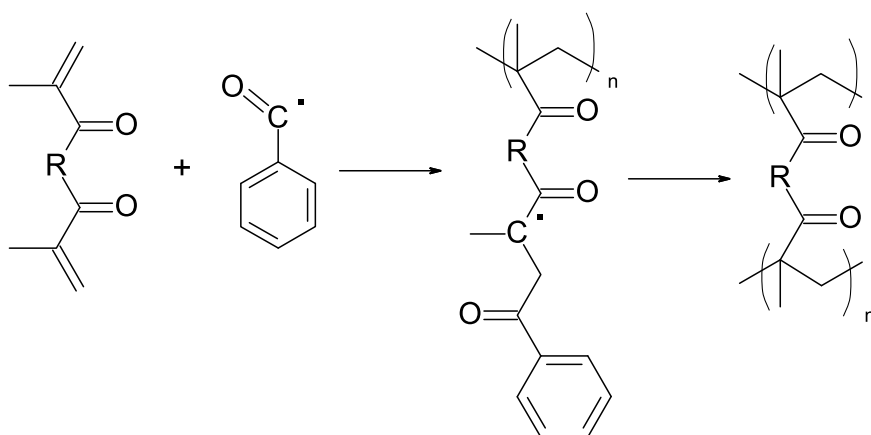


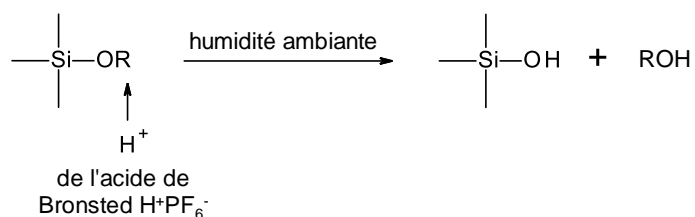
Figure I - 27 : Mécanisme de réaction radicalaire d'un monomère méthacrylate

### d. Propagation cationique

Le mécanisme de propagation et terminaison de la réaction cationique appliquée à la réaction sol-gel est présenté en Figure I - 28. La réaction de propagation est identique au mécanisme décrit dans le paragraphe III. 1. 1 : hydrolyse puis condensation. Cependant, l'activité catalytique des acides de Brønsted est bien supérieure aux

acides utilisés dans le procédé sol-gel conventionnel [165], la cinétique de la réaction sol-gel photoinduite est donc bien plus rapide que par le procédé conventionnel.

Hydrolyse



Condensation

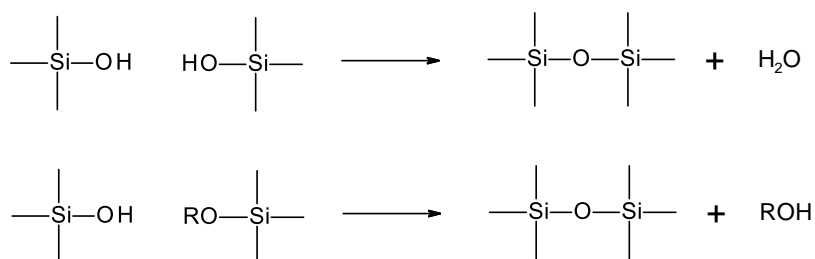


Figure I - 28 : Mécanisme du procédé sol-gel par un acide de Brønsted

*e. Avantages et inconvénients des réactions radicalaires et cationiques*

L'hydrolyse-condensation catalysée par un acide présente l'avantage d'être insensible à l'oxygène et d'avoir un faible retrait, mais est sensible à l'humidité ambiante [166]. Cette réaction ne nécessite pas l'addition d'eau, l'humidité ambiante assure la réaction d'hydrolyse.

La polymérisation radicalaire est largement employée, de nombreuses monomères et photoamorceurs sont disponibles. Au contraire de la réaction cationique, la polymérisation radicalaire peut être inhibée par l'oxygène, mais cette réaction n'est ni sensible aux acides, bases, ni à l'humidité.

Dans les deux cas, il est à noter que la terminaison peut survenir à cause de l'occlusion physique [167]. En effet, au cours de la consommation des monomères, la vitesse du milieu augmente et la mobilité des chaînes diminue. La cinétique de propagation diminue et les espèces actives piégées dans le réseau réticulé ne peuvent plus réagir. La polymérisation est interrompue prématurément, laissant des monomères libres dans le réseau.

## *Chapitre I*

L'intérêt de ces deux types de polymérisation est également la photolatence de la formulation : bien que mono-composante, la formule est stable tant qu'elle est protégée des rayonnements UV.

Au cours de ce projet, la photopolymérisation radicalaire a été appliquée à la réticulation d'un monomère méthacrylique. La réaction cationique à quant à elle été appliquée à l'hydrolyse – condensation de la réaction sol-gel.

## IV Le revêtement étudié

La polymérisation d'un film hybride peut avoir lieu de deux façons : procédé de réticulation dual avec polymérisations successives de la partie organique puis de la partie inorganique (ou inversement) ou bien polymérisation concomitante des deux parties organiques et inorganiques. Amerio *et al.* [154] reportent la synthèse d'un revêtement premièrement soumis à la réticulation UV pour avoir une polymérisation avec ouverture de cycle d'un monomère époxyde, puis de l'hydrolyse et la condensation thermique des alcoxysilanes en milieu acide. La polymérisation par ouverture de cycle et la réaction sol-gel sont toutes les deux catalysées par l'acide de Brønsted photogénéré en présence d'un sel de sulfonium. Au contraire, la réticulation radicalaire sous UV des matériaux hydrides organique/inorganique ne permet pas la réticulation sol-gel. Un second système de réticulation est nécessaire. L'association de la photopolymérisation des composés organiques et inorganiques permet la synthèse de films hybrides. Le film hybride organique-inorganique étudié au cours de ce projet est construit de façon à ce que les réactions cationique et radicalaire soient concomitantes.

L'approche retenue à l'issue de la thèse de Nadia Moreau (Université de Mulhouse, 2012) est basée sur une photopolymérisation radicalaire associée à une polymérisation sol-gel photoinduite d'un *n*-alkyltriméthoxysilane ( $n \geq 6$ ), d'un monomère méthacrylique fonctionnel et d'un silane portant une fonction méthacrylate, utilisé en tant qu'agent couplant, tel que schématisé en Figure I - 17.

L'agent de couplage lie les phases organique et inorganique afin d'obtenir une phase inorganique parfaitement interconnectée avec la matrice polymère. La formulation contient un photoamorceur radicalaire, un photoamorceur cationique et un agent mouillant, ajouté pour améliorer la mouillabilité des substrats. Il s'agit d'un dérivé d'acide méthacrylique. Ce mélange est la base des formules étudiées.

A cette base sont ajoutés un inhibiteur de corrosion et un gélifiant. L'inhibiteur de corrosion permet d'améliorer la résistance à la corrosion tandis que l'ajout de gélifiant permet l'application de la formulation par pulvérisation, manuelle ou automatisée. L'inhibiteur de corrosion utilisé est un pigment constitué de silice amorphe synthétique à échange d'ions calcium. Quant au gélifiant, il s'agit de silice pyrogénée hydrophobée.

Les formules sont préparées en mélangeant premièrement le monomère organique avec les organoalkoxysilanes. Après 10 min d'agitation, le promoteur d'adhérence et les photoamorceurs sont ajoutés. Selon la formule étudiée, l'inhibiteur de corrosion est ajouté à la solution et la solution est laissée sous agitation pendant 30 min. Une fois l'inhibiteur de corrosion totalement dispersé, le gélifiant peut être ajouté et la solution est agitée à nouveau pendant 30 min. La solution est agitée pendant au moins 30 min avant d'être appliquée.

### IV. 1 Application et polymérisation du revêtement

Les revêtements sont appliqués par pulvérisation, permettant de s'affranchir de traitements en bain. Selon les techniques de caractérisation mises en œuvre, les formulations sont appliquées sur des éprouvettes d'aluminium 2024-T3 traitées (cf. Annexe 1, 1), des films en polypropylène (PP) ou en acide polylactique (PLA) (cf. Annexe 1, 2). Les formules ne contenant pas de gélifiant peuvent également être appliquées grâce à un applicateur de film automatique équipé d'un filmographe à spirales de 24  $\mu\text{m}$  (Annexe 1,3). Les solutions des formules gélifiées sont quant à elles appliquées uniquement par pulvérisation HVLP (pulvérisation à volume élevé et pression réduite, *High Volume, Low Pressure*) (Annexe 1,4). Après application, le revêtement est obtenu par photopolymérisation selon le protocole présent en Annexe 1, 5. 7 J/cm<sup>2</sup> sont nécessaires à polymériser la solution hybride, en 5 passages sous la lampe UV à une vitesse de 10 m/min. L'épaisseur cible du revêtement hybride a été fixée à 15-25  $\mu\text{m}$ . En deçà, le revêtement n'est pas assez épais pour assurer la fonction barrière. Au-delà, le revêtement est trop fragile et fissure au cours du vieillissement. Puisque tous les systèmes photopolymérisés post-réticulent, tous les films hybrides sont caractérisés sept jours après irradiation. Après sept jours de post-réticulation, la dureté König est stable (la durée d'amortissement est d'environ 180 s). De cette façon, les réactions cationique et radicalaire sont maximales.

### IV. 2 Ses performances

Les performances du revêtement hybride sol-gel/polymère répondent aux exigences du remplacement du système peinture chromaté dans l'aéronautique dont les principales propriétés sont répertoriées dans le Tableau I - 4.



Propriété	Méthode de test	Norme	Exigence pour les pièces structurales
Résistance à la corrosion	Brouillard salin neutre	ISO 9227	> 3 000 h
	Corrosion filiforme	ISO 4623-2	1 000 h
Résistance chimique	Résistance aux solvants	ISO 2812-1	> 2 h
Résistance à la rayure (charge nécessaire à l'apparition du cloquage à 80°C)	<i>MicroVisioScratch</i>	n.a.	5 N
Adhérence au substrat	<i>Cross-cut</i>	ISO 2409	Grade 0
Adhérence peinture	<i>Cross-cut</i>	ISO 2409	Grade 0 (époxy)
			Grade 4 (polyuréthane)

Tableau I - 4 : Propriétés du revêtement photopolymérisé et chargé en gélifiant et inhibiteur de corrosion

Ainsi, les principales caractéristiques sont les suivantes :

- Un revêtement, sans chromate, sans solvant présentant des performances de protection contre la corrosion de 3000 heures en brouillard salin continu (équivalent à un système peinture chromaté),
- Un revêtement mettant en œuvre des processus d'application et de polymérisation en adéquation avec les cadences de fabrication, *via* un processus qui peut être robotisé et une polymérisation rapide et faiblement énergivore.

Les avantages d'un tel concept sont nombreux :

- La diminution du nombre d'étapes au cours du cycle de fabrication,
- L'utilisation d'une formulation photolatente permettant de solutionner la durée de vie de la solution sol-gel et l'utilisation de systèmes solvantés,
- L'utilisation d'un procédé de polymérisation sous UV rapide et peu énergivore par rapport à un traitement thermique, et
- L'utilisation de systèmes robotisés (application et photopolymérisation) permettant une augmentation des cadences et de la qualité.

Les travaux de thèse de Nadia Moreau ont montré l'efficacité de la matrice hybride sol-gel/polymère contre la corrosion par piqûres. Malgré ses excellentes performances, l'adhérence des peintures est un point à améliorer puisque l'adhérence

des peintures époxy est bonne (grade 0 au test du *cross-cut*) mais une peinture polyuréthane donne un grade 4. La grande résistance aux solvants est expliquée par la réticulation apportée par la partie organique. De nombreux inhibiteurs de corrosion ont été testés : des sels minéraux et des pigments inhibiteurs. Les meilleures performances sont obtenues en utilisant l'inhibiteur composé de silice enrobée de calcium qui permet de maintenir l'intégrité de la photopolymérisation. Moins de 5 piqûres sont relevées sur un échantillon d'un dm<sup>2</sup> en alliage d'aluminium 2024-T3 revêtu après 3 000 heures de brouillard salin continu. Il n'y a pas de corrosion autour de la blessure et la corrosion filiforme ne s'étend pas au-delà de 1,25 mm de part et d'autre de la blessure après 1 000 heures de test. Cependant la présence de produits de corrosion est relevée au sein de la blessure (Figure I - 29).



**Figure I - 29 : Substrat en alliage d'aluminium 2024-T3 revêtu du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant l'inhibiteur de corrosion, après 3000 heures de brouillard salin continu**

Des analyses par brouillard salin continu et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été initiées dans le cadre du projet MHYRCEA (ANR – 08 – MAPR – 0003) afin de mettre en évidence la protection contre la corrosion des revêtements obtenus. Cependant, le mécanisme de protection lié aux inhibiteurs de corrosion n'a pas été clairement exposé. Le présent projet permettra d'approfondir ces aspects scientifiques.

## Conclusion

Les phénomènes de corrosion de l'aluminium et ses alliages ont été présentés dans ce chapitre. Afin d'assurer la qualité des pièces métalliques pendant toute la durée de vie d'un avion, ces dernières doivent être protégées. Actuellement, la protection est apportée par des systèmes multi couches : une première couche de conversion ou anodisation est recouverte d'une peinture primaire puis d'une couche de finition. Jusqu'à récemment les deux premières couches contiennent des composés à base de chrome VI, assurant une protection accrue contre la corrosion des alliages d'aluminium. Mais ces composés sont toxiques et interdits d'utilisation par le règlement REACH. De nombreuses alternatives sont étudiées depuis de nombreuses années. La voie sol-gel est prometteuse puisqu'une protection contre la corrosion des alliages d'aluminium est reportée par de nombreux auteurs. Cette protection est expliquée par l'effet barrière des revêtements sol-gel et leur capacité à intégrer des composés inhibiteurs de corrosion. Cependant, ce procédé de synthèse des couches inorganiques ne permet pas d'atteindre seul les performances demandées par le milieu aéronautique. L'incorporation d'une partie organique aux revêtements sol-gel permet d'y intégrer plus facilement des inhibiteurs de corrosion et d'augmenter ses performances, par l'apport des propriétés propres aux polymères organiques : la flexibilité, la fonctionnalisation.

Un revêtement hybride sol-gel/polymère de type II a ainsi été développé, couplé à un procédé photoinduit. Il s'agit d'un procédé efficace, simple et rapide permettant la synthèse d'un revêtement performant en termes de protection contre la corrosion des alliages d'aluminium 2024-T3. Ce revêtement est en rupture technologique selon le milieu industriel qui utilise actuellement des systèmes organiques chromatisés. Ainsi, une compréhension fine des mécanismes de protection permettra d'accompagner le changement de technologie pour les industriels.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans ce contexte dont les objectifs sont de comprendre et d'expliquer les mécanismes d'inhibition de la corrosion mis en jeu dans ce système. Les deux échelles de protection (active et passive) et leurs performances sont étudiées par la suite.

## Références

- [1] « Demand for aluminium is growing worldwide ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.aluminium-messe.com/en/ALUMINIUM-2020/Demand-for-aluminium-is-growing-worldwide/758/>. [Consulté le: 13-juin-2019].
- [2] C. Vargel, « Métallurgie de l'aluminium », *Tech. l'Ingénieur*, p. 1-20, 2010.
- [3] M. Reboul, « Corrosion des alliages d'aluminium », *Techniques de l'Ingénieur*. p. 1-19, 2005.
- [4] « Understanding Alloys: Advancing Aluminum ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.aluminum.org/understanding-alloys-advancing-aluminum>. [Consulté le: 14-juin-2019].
- [5] E. A. Starke et J. T. Staley, « Application of modern aluminum alloys to aircraft », *Prog. Aerosp. Sci.*, vol. 32, n° 95, p. 131-172, 1996.
- [6] R. N. Lumley, « Introduction to aluminium metallurgy », in *Fundamentals of aluminium metallurgy: production, processing and applications*, R. N. Lumley, Éd. Woodhead Publishing, 2010, p. 1-19.
- [7] M. Stucky, « Traitements thermiques des alliages d'aluminium - Matériels et recommandations », *Tech. l'Ingénieur*, p. 1-25, 2011.
- [8] « Aluminum Alloys 101 ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.aluminum.org/aluminum-advantage/infographic-gallery/aluminum-alloys-101>. [Consulté le: 14-juin-2019].
- [9] G. Hénaff, G. Odemer, et B. Journet, « Creep and creep-fatigue crack growth in aluminium alloys », in *Aluminium alloys, theory and applications*, T. Kvačkaj et R. Bidulský, Éd. InTech, 2011, p. 1-400.
- [10] C. Vargel, *Corrosion of Aluminium*. 2004.
- [11] R. G. Buchheit, R. K. Boger, M. C. Carroll, R. M. Leard, C. Paglia, et J. L. Searles, « The Electrochemistry of Intermetallic Particles and Localized Corrosion in Al Alloys », *J. Mater.*, vol. 53, n° 7, p. 29-33, 2001.
- [12] H. G. F. Wilsdorf, « Structure of amorphous aluminium oxide films », *Nature*, vol. 168, n° 4275, p. 600-601, 1951.
- [13] P. Dumas, J. P. Dubarry-Barbe, D. Rivière, Y. Levy, et J. Corset, « Growth of thin alumina film on aluminium at room temperature: a kinetic and spectroscopic study by surface plasmon excitation », *J. Phys. Colloq.*, vol. 44, n° C10, p. C10-205-C10-208, 1983.
- [14] M. S. Hunter et P. Fowle, « Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 103, n° 9, p. 482-485, 1956.
- [15] D. de la Fuente, E. Otero-Huerta, et M. Morcillo, « Studies of long-term weathering of aluminium in the atmosphere », *Corros. Sci.*, vol. 49, n° 7, p. 3134-3148, 2007.
- [16] H. M. Dunlop et M. Benmalek, « Role and Characterization of Surfaces in the Aluminium Industry », *Le J. Phys. IV*, vol. 07, n° C6, p. C6-163-C6-174, 1997.
- [17] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, 1<sup>re</sup> éd. Springer-Verlag New York, 2010.
- [18] R. Pippig, E. Schmidl, P. Steinert, A. Schubert, et T. Lampke, « Experimental and numerical investigation of the residual yield strength of aluminium alloy EN AW-2024-T3 affected by artificially produced pitting corrosion », in *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 181, p. 1-6.

- [19] R. E. Melchers, « Time Dependent Development of Aluminium Pitting Corrosion », *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2015, n° 1, p. 1-10, 2015.
- [20] M. C. Reboul, T. Warner, H. Mayet, et B. Baroux, « A Ten-Step Mechanism for the Pitting Corrosion of Aluminium », *Mater. Sci. Forum*, vol. 217-222, p. 1553-1558, 1996.
- [21] S. Michael, D. Wieser, et R. Bender, *Corrosion Resistance of Aluminium and Aluminium Alloys*. John Wiley & Sons, 2010.
- [22] M. Shao, Y. Fu, R. Hu, et C. Lin, « A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 344, p. 323-327, 2003.
- [23] S. T. Pride, J. R. Scully, et J. L. Hudson, « Metastable Pitting of Aluminum and Criteria for the Transition to Stable Pit Growth », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, n° 11, p. 3028-3040, 1994.
- [24] A. Bautista, « Filiform corrosion in polymer-coated metals », *Prog. Org. Coatings*, vol. 28, n° 1, p. 49-58, 1996.
- [25] G. D. Steele, « Filiform Corrosion on Architectural Aluminium », *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 41, n° 1, p. 8-12, 1994.
- [26] J. M. C. Mol, B. R. W. Hinton, D. H. Van Der Weijde, J. H. W. De Wit, et S. Van Der Zwaag, « Filiform corrosion and potentiodynamic polarisation study of some aluminium alloys », *J. Mater. Sci.*, vol. 35, n° 7, p. 1629-1639, 2000.
- [27] X. Zhou, G. E. Thompson, et G. M. Scamans, « The influence of surface treatment on filiform corrosion resistance of painted aluminium alloy sheet », *Corros. Sci.*, vol. 45, n° 8, p. 1767-1777, 2003.
- [28] R. Viroulaud, « Protection contre la corrosion des alliages d'aluminium par la conversion TCP : influence de la chimie de surface », Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [29] F. W. Eppensteiner et M. R. Jenkins, « Chromate conversion coatings », *Met. Finish.*, vol. 105, n° 10, p. 413-424, 2010.
- [30] A. E. Hughes, R. J. Taylor, et B. R. W. Hinton, « Chromate conversion coatings on 2024 Al alloy », *Surf. Interface Anal.*, vol. 25, n° 4, p. 223-234, 1997.
- [31] T. L. Metroke, R. L. Parkhill, et E. T. Knobbe, « Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials - A review », *Prog. Org. Coatings*, vol. 41, n° 4, p. 233-238, 2001.
- [32] T. P. Hoar et G. C. Wood, « On the Assessment of Sealing of Anodic Oxide Films on Aluminium », *Electrochim. Acta*, vol. 7, p. 333-353, 1962.
- [33] Y. Zuo, P. H. Zhao, et J. M. Mao, « The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions », *Surf. Coatings Technol.*, vol. 166, n° 2-3, p. 237-242, 2003.
- [34] A. F. Leo (DeSoto), « Corrosion resistant epoxy-amine chromate containing primers », US4075153A, 1978.
- [35] J. S. Sekhon (DeSoto), « Protective coating material », US3979351A, 1976.
- [36] J. Sinko (Hi-Shear Corporation), « Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings », *Prog. Org. Coatings*, vol. 42, p. 267-282, 2001.
- [37] A. D. Dayan; et A. J. Paine, « Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000 », *Hum. Exp. Toxicol.*, vol. 20, n° 9, p. 439-451, 2001.
- [38] R. Saha, R. Nandi, et B. Saha, « Sources and toxicity of hexavalent chromium », *J. Coord. Chem.*, vol. 64, n° 10, p. 1782-1806, 2011.

- [39] R. L. Twite et G. P. Bierwagen, « Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys », *Prog. Org. Coatings*, vol. 33, n° 2, p. 91-100, 1998.
- [40] S. Senani, E. Campazzi, M. Villatte, et C. Druetz, « Potentiality of UV-cured hybrid sol-gel coatings for aeronautical metallic substrate protection », *Surf. Coatings Technol.*, vol. 227, p. 32-37, 2013.
- [41] M.-P. Gigandet et L. Thiery, « Traitements de conversion sans chrome hexavalent », in *Techniques de l'ingénieur*, 2004, p. 10.
- [42] A. E. Hughes, « Conversion Coatings », in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2017, p. 108-114.
- [43] M. Ates, « A review on conducting polymer coatings for corrosion protection », *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 30, n° 14, p. 1510-1536, 2016.
- [44] A. Forsgren, *Corrosion Control Through Organic Coatings*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [45] Dieter Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », in *Traité des matériaux, volume 12*, Réimprimée., PPUR presses polytechniques, Éd. 1997, p. 552.
- [46] N. L. Thomas, « The barrier properties of paint coatings », *Prog. Org. Coatings*, vol. 19, n° 2, p. 101-121, 1991.
- [47] W. Funke, « Towards environmentally acceptable corrosion protection by organic coating », *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 31, n° 3, p. 4-7, 1984.
- [48] M. W. Kendig et R. G. Buchheit, « Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings », *Corrosion*, vol. 59, n° 5, p. 379-400, 2003.
- [49] C. G. Dariva et A. F. Galio, « Corrosion inhibitors - principles, mechanisms and applications », in *Developments in Corrosion Protection*, 2014, p. 365-379.
- [50] C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », *Techniques de l'Ingenieur*. p. 1-14, 1990.
- [51] S. G. R. Emad, X. Zhou, S. B. Lyon, G. E. Thompson, Y. Liu, G. Smyth, D. Graham, D. Francis, et S. R. Gibbon, « Influence of volume concentration of active inhibitor on microstructure and leaching behaviour of a model primer », *Prog. Org. Coatings*, vol. 102, p. 71-81, 2017.
- [52] M. Sienkowski et G. Cormier (Henkel Corporation), « Zinc phosphate conversion coating composition and process », WO1993003198A1, 1993.
- [53] K. Przywecka, B. Grzmił, K. Kowalczyk, et J. Sreńscek-Nazzal, « Studies on preparation of phosphate pigments for application in composite protective coatings », *Prog. Org. Coatings*, vol. 119, p. 44-49, 2018.
- [54] ECHA, « Informations sur les substances - Trizinc bis(orthophosphate) ». [En ligne]. Disponible sur: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.029.040>. [Consulté le: 19-juin-2019].
- [55] A. Kalendová, « Comparison of the efficiencies of anticorrosive pigments based on chemically modified phosphates », *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 49, n° 5, p. 364-372, 2002.
- [56] V. I. Pokhmurs'kyi, L. Kwiatkowski, I. M. Zin', S. B. Lyon, L. M. Bilyi, et M. B. Ratushna, « Corrosion protection of aluminum alloys by inhibiting pigments », *Mater. Sci.*, vol. 42, n° 5, p. 573-578, 2006.

- [57] C. A. Cody, M. A. Desesa, et W. W. Reichert (NL Chemicals), « Coating composition containing a calcium phosphite and process for protecting a surface from corrosion », US4740393, 1988.
- [58] M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, et M. A. Rodriguez-Chacon, « Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review », *Corros. Sci.*, vol. 40, n° 11, p. 1803-1819, 1998.
- [59] D. R. Arnott, B. R. W. Hinton, et N. E. Ryan, « Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA 7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution », *Corros. Sci.*, vol. 45, n° 1, p. 12-18, 1989.
- [60] A. J. Aldykewicz, H. S. Isaacs, et A. J. Davenport, « The Investigation of Cerium as a Cathodic Inhibitor for Aluminum-Copper Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, n° 10, p. 3342-3350, 1995.
- [61] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, S. V. Lamaka, et M. G. S. Ferreira, « Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, p. 5515-5528, 2006.
- [62] M. E. Druart, I. Recloux, T. T. Thai, S. Ershov, R. Snyders, et M. G. Olivier, « Impact of the addition of cerium salts (Ce(III) and Ce(IV)) on formation and ageing of a silica sol-gel layer », *Surf. Coatings Technol.*, vol. 304, p. 40-50, 2016.
- [63] Y. J. Du, M. Damron, G. Tang, H. Zheng, C. J. Chu, et J. H. Osborne, « Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates », *Prog. Org. Coatings*, vol. 41, p. 226-232, 2001.
- [64] A. K. Mishra et R. Balasubramaniam, « Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides », *Corros. Sci.*, vol. 49, n° 3, p. 1027-1044, 2007.
- [65] P. Rodič et I. Milošev, « Corrosion Inhibition of Pure Aluminium and Alloys AA2024-T3 and AA7075-T6 by Cerium(III) and Cerium(IV) Salts », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n° 3, p. C85-C93, 2016.
- [66] S. A. S. Dias, S. V. Lamaka, C. A. Nogueira, T. C. Diamantino, et M. G. S. Ferreira, « Sol-gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024 », *Corros. Sci.*, vol. 62, p. 153-162, 2012.
- [67] T. A. Markley, A. E. Hughes, T. C. Ang, G. B. Deacon, P. Junk, et M. Forsyth, « Synergistic Corrosion Inhibition in Mixed Rare-Earth Diphenyl Phosphate Systems », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, n° 12, p. C72-C75, 2007.
- [68] D. Ho, N. Brack, J. Scully, T. Markley, M. Forsyth, et B. Hinton, « Cerium Dibutylphosphate as a Corrosion Inhibitor for AA2024-T3 Aluminum Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 9, p. B392-B401, 2006.
- [69] A. E. Hughes, D. Ho, M. Forsyth, et B. R. W. Hinton, « Towards replacement of chromate inhibitors by rare earth systems », *Corros. Rev.*, vol. 25, n° 5-6, p. 591-605, 2007.
- [70] M. Forsyth, C. Forsyth, A. Phanasgoankar, G. Deacon, T. Behrsing, et K. Wilson, « Effectiveness of Rare-Earth Metal Compounds as Corrosion Inhibitors for Steel », *Corrosion*, vol. 58, n° 11, p. 953-960, 2002.
- [71] M. Forsyth, M. Seter, B. Hinton, G. Deacon, et P. Junk, « New "Green" corrosion inhibitors based on rare earth compounds », *Aust. J. Chem.*, vol. 64, n° 6, p. 812-819, 2011.
- [72] N. Birbilis, R. G. Buchheit, D. L. Ho, et M. Forsyth, « Inhibition of AA2024-T3 on a Phase-by-Phase Basis Using an Environmentally Benign Inhibitor, Cerium Dibutyl Phosphate », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, n° 11, p. C180, 2005.

- [73] S. J. Garcia, T. A. Markley, J. M. C. Mol, et A. E. Hughes, « Unravelling the corrosion inhibition mechanisms of bi-functional inhibitors by EIS and SEM-EDS », *Corros. Sci.*, vol. 69, p. 346-358, 2013.
- [74] T. A. Markley, J. I. Mardel, A. E. Hughes, B. R. W. Hinton, A. M. Glenn, et M. Forsyth, « Chromate replacement in coatings for corrosion protection of aerospace aluminium alloys », *Mater. Corros.*, vol. 62, n° 9, p. 836-840, 2011.
- [75] M. Forsyth et B. Hinton, Éd., *Rare Earth- based Corrosion Inhibitors*. Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [76] O. Ø. Knudsen, U. Steinsmo, et M. Bjordal, « Zinc-rich primers — Test performance and electrochemical properties », *Prog. Org. Coatings*, vol. 54, p. 224-229, 2005.
- [77] D. Battocchi et D. E. Tallman, « Electrochemical behaviour of a Mg-rich primer in the protection of Al alloys », vol. 48, p. 1292-1306, 2006.
- [78] H. Xu, D. Battocchi, D. E. Tallman, et G. P. Bierwagen, « Use of Magnesium Alloys as Pigments in Magnesium-Rich Primers for Protecting Aluminum Alloys », *Corros. Sci. Sect.*, vol. 65, n° 5, p. 318-325, 2009.
- [79] B. J. E. Merten, D. Battocchi, et G. P. Bierwagen, « Aluminum alloy 2024-T3 protection by magnesium-rich primer with chromate-free metal salts », *Prog. Org. Coatings*, vol. 78, p. 446-454, 2015.
- [80] J. Lin, D. Battocchi, et G. P. Bierwagen, « Inhibitors for prolonging corrosion protection of Mg-rich primer on Al alloy 2024-T3 », *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 14, n° 3, p. 497–504, 2017.
- [81] R. V. Lakshmi, S. T. Aruna, et S. Sampath, « Ceria nanoparticles vis-à-vis cerium nitrate as corrosion inhibitors for silica-alumina hybrid sol-gel coating », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 393, p. 397-404, 2017.
- [82] R. Zandi-Zand, A. Ershad-Langroudi, et A. Rahimi, « Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection », *Prog. Org. Coatings*, vol. 53, n° 4, p. 286-291, 2005.
- [83] M. Schem, T. Schmidt, J. Gerwann, M. Wittmar, M. Veith, G. E. Thompson, I. S. Molchan, T. Hashimoto, P. Skeldon, A. R. Phani, S. Santucci, et M. L. Zheludkevich, « CeO<sub>2</sub>-filled sol-gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy », *Corros. Sci.*, vol. 51, p. 2304-2315, 2009.
- [84] A. Ershad-Langroudi et A. Rahimi, « Effect of ceria and zirconia nanoparticles on corrosion protection and viscoelastic behavior of hybrid coatings », *Iran. Polym. J. (English Ed.)*, vol. 23, n° 4, p. 267-276, 2014.
- [85] M. F. Montemor, R. Pinto, et M. G. S. Ferreira, « Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO<sub>2</sub> nanoparticles », *Electrochim. Acta*, vol. 54, n° 22, p. 5179-5189, 2009.
- [86] S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, M. F. Montemor, et M. G. S. Ferreira, « High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy », *Electrochim. Acta*, vol. 52, p. 7231-7247, 2007.
- [87] A. C. Balaskas, M. Curioni, et G. E. Thompson, « Effectiveness of 2-mercaptobenzothiazole, 8-hydroxyquinoline and benzotriazole as corrosion inhibitors on AA 2024-T3 assessed by electrochemical methods », *Surf. Interface Anal.*, vol. 47, n° 11, p. 1029-1039, 2015.
- [88] D. G. Shchukin et H. Möhwald, « Self-repairing coatings containing active nanoreservoirs », *Small*, vol. 3, n° 6, p. 926-943, 2007.



- [89] R. Noiville, O. Jaubert, M. Gressier, J. Bonino, P. Taberna, B. Fori, M. Menu, R. Noiville, O. Jaubert, M. Gressier, J. Bonino, et P. Taberna, « Ce (III) corrosion inhibitor release from silica and boehmite nanocontainers », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 229, p. 144-154, 2018.
- [90] I. A. Kartsonakis, E. P. Koumoulos, et C. A. Charitidis, « Advancement in corrosion resistance of AA 2024-T3 through sol-gel coatings including nanocontainers », *Manuf. Rev.*, vol. 4, n° 2, p. 1-18, 2017.
- [91] A. N. Khramov, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev, et M. S. Donley, « Hybrid organo-ceramic corrosion protection coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors », *Thin Solid Films*, vol. 447-448, p. 549-557, 2004.
- [92] M. L. Zheludkevich, J. Tedim, et M. G. S. Ferreira, « “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers », *Electrochim. Acta*, vol. 82, p. 314-323, 2012.
- [93] J. M. Vega, N. Granizo, J. Simancas, I. Díaz, M. Morcillo, et D. de la Fuente, « Exploring the corrosion inhibition of aluminium by coatings formulated with calcium exchange bentonite », *Prog. Org. Coatings*, vol. 111, p. 273-282, 2017.
- [94] M. Fedel, E. Callone, S. Diré, F. Deflorian, M. G. Olivier, et M. Poelman, « Effect of Na-Montmorillonite sonication on the protective properties of hybrid silica coatings », *Electrochim. Acta*, vol. 124, p. 90-99, 2014.
- [95] S. Bohm, H. N. McMurray, D. A. Worsley, et S. M. Powell, « Novel environment friendly corrosion inhibitor pigments based on naturally occurring clay minerals », *Mater. Corros.*, vol. 52, p. 896-903, 2002.
- [96] S. Chandrasekhar et P. N. Pramada, « Sintering behaviour of calcium exchanged low silica zeolites synthesized from kaolin », *Ceram. Int.*, vol. 27, p. 105-114, 2001.
- [97] C. Deyá, R. Romagnoli, et B. Del Amo, « A new pigment for smart anticorrosive coatings », *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 4, n° 2, p. 167-175, 2007.
- [98] M. Kendig, M. Hon, et L. Warren, « “Smart” corrosion inhibiting coatings », *Prog. Org. Coatings*, vol. 47, n° 3-4, p. 183-189, 2003.
- [99] P. Visser et S. Alan (Akzo Nobel Coatings International), « Anti-corrosive coating composition », WO2010112605A1, 2010.
- [100] P. Visser, Y. Liu, H. Terryn, et J. M. C. Mol, « Lithium salts as leachable corrosion inhibitors and potential replacement for hexavalent chromium in organic coatings for the protection of aluminum alloys », *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 13, n° 4, p. 557-566, 2016.
- [101] P. Visser, Y. Liu, X. Zhou, T. Hashimoto, A. J. M. C. Mol, et H. A. Terryn, « The corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy by leaching of lithium- containing salts from organic coatings », *Faraday Discuss.*, vol. 180, p. 511-526, 2015.
- [102] P. Visser, Y. Gonzalez-Garcia, J. M. C. Mol, et H. Terryn, « Mechanism of Passive Layer Formation on AA2024-T3 from Alkaline Lithium Carbonate Solutions in the Presence of Sodium Chloride », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, n° 2, p. C60-C70, 2018.
- [103] K. Marcoen, P. Visser, G. F. Trindade, M. L. Abel, J. F. Watts, J. M. C. Mol, H. Terryn, et T. Hauffman, « Compositional study of a corrosion protective layer formed by leachable lithium salts in a coating defect on AA2024-T3 aluminium alloys », *Prog. Org. Coatings*, vol. 119, p. 65-75, 2018.
- [104] P. Visser, A. Lutz, J. M. C. Mol, et H. Terryn, « Study of the formation of a protective layer in a defect from lithium-leaching organic coatings », *Prog. Org. Coatings*, vol. 99, p. 80-90, 2016.

- [105] P. Visser, K. Marcoen, G. F. Trindade, M. L. Abel, J. F. Watts, T. Hauffman, J. M. C. Mol, et H. Terry, « The chemical throwing power of lithium-based inhibitors from organic coatings on AA2024-T3 », *Corros. Sci.*, vol. 150, n° November 2018, p. 194-206, 2019.
- [106] P. Visser, H. Terry, et J. M. C. Mol, « On the importance of irreversibility of corrosion inhibitors for active coating protection of AA2024-T3 », *Corros. Sci.*, vol. 140, n° April, p. 272-285, 2018.
- [107] P. Visser, M. Meeusen, Y. Gonzalez-Garcia, H. Terry, et J. M. C. Mol, « Electrochemical Evaluation of Corrosion Inhibiting Layers Formed in a Defect from Lithium-Leaching Organic Coatings », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 7, p. C396-C406, 2017.
- [108] Y. Liu, P. Visser, X. Zhou, S. B. Lyon, T. Hashimoto, M. Curioni, A. Gholinia, G. E. Thompson, G. Smyth, S. R. Gibbon, D. Graham, J. M. C. Mol, et H. Terry, « Protective Film Formation on AA2024-T3 Aluminum Alloy by Leaching of Lithium Carbonate from an Organic Coating », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n° 3, p. C45-C53, 2016.
- [109] J. M. Vega, N. Granizo, D. De La Fuente, J. Simancas, et M. Morcillo, « Corrosion inhibition of aluminum by coatings formulated with Al-Zn-vanadate hydrotalcite », *Prog. Org. Coatings*, vol. 70, n° 4, p. 213-219, 2011.
- [110] B. Chico, J. Simancas, J. M. Vega, N. Granizo, I. Díaz, D. de la Fuente, et M. Morcillo, « Anticorrosive behaviour of alkyd paints formulated with ion-exchange pigments », *Prog. Org. Coatings*, vol. 61, n° 2-4, p. 283-290, 2008.
- [111] R. A. Cayless et D. A. Pippard (The British Petroleum Company), « Corrosion inhibitors, methods of producing them and protective coatings containing them. », EP0046057B1, 1984.
- [112] T. E. Fletcher (The British Petroleum Company), « Corrosion-inhibiting composition », EP0316066B1, 1992.
- [113] T. Fletcher, « Ion-Exchanged pigments for anticorrosive coatings », *J. coatings Technol.*, p. 28-39, 2013.
- [114] L. W. Vasconcelos, I. C. P. Margarit, O. R. Mattos, F. L. Fragata, et A. S. B. Sombra, « Inhibitory properties of calcium exchanged silica epoxy paintings », *Corros. Sci.*, vol. 43, n° 12, p. 2291-2303, 2001.
- [115] P. C. Dodds, G. Williams, et J. Radcliffe, « Chromate-free smart release corrosion inhibitive pigments containing cations », *Prog. Org. Coatings*, vol. 102, p. , 2016.
- [116] N. Granizo, J. M. Vega, D. De La Fuente, B. Chico, et M. Morcillo, « Ion-exchange pigments in primer paints for anticorrosive protection of steel in atmospheric service: Anion-exchange pigments », *Prog. Org. Coatings*, vol. 76, n° 2-3, p. 411-424, 2013.
- [117] J. M. Vega, N. Granizo, J. Simancas, D. De La Fuente, I. Díaz, et M. Morcillo, « Corrosion inhibition of aluminum by organic coatings formulated with calcium exchange silica pigment », *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 10, n° 2, p. 209-217, 2013.
- [118] M. Zubielewicz et W. Gnot, « Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings », vol. 49, p. 358-371, 2004.
- [119] D. Wang et G. P. Bierwagen, « Sol-gel coatings on metals for corrosion protection », *Prog. Org. Coatings*, vol. 64, n° 4, p. 327-338, 2009.
- [120] F. Andreatta et L. Fedrizzi, « The Use of Electrochemical Techniques for the Characterization of the Corrosion Behavior of Sol-Gel-Coated Metals », in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, L. Klein, M. Aparicio, et A. Jitianu, Éd. Springer International Publishing, 2016, p. 1-49.

- [121] M. Guglielmi, « Sol-Gel Coatings on Metals », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8, p. 443-449, 1997.
- [122] C. J. Brinker et G. W. Scherer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press limited, 1990.
- [123] J.-J. Ebelmen, « Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences », 1847.
- [124] H. Dislich et P. Hinz, « History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings », *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 48, p. 11-16, 1982.
- [125] P. Audebert et F. Miomandre, « Procédé sol-gel de polymérisation », *Techniques de l'Ingénieur*. p. 1-10, 2005.
- [126] J. Livage et C. Sanchez, « Sol-gel chemistry », *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 145, n° C, p. 11-19, 1992.
- [127] E. Martin, D. Adolf, et P. Wilcoxon, « Viscoelasticity near the sol-gel transition », *Phys. Rev. A*, vol. 39, n° 3, p. 1325-1332, 1989.
- [128] J. E. Martin et D. Adolf, « The Sol-Gel Transition In Chemical Gels », *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 42, p. 311-339, 1991.
- [129] G. Jonschker, *Sol-Gel-Technology in Praxis*. European coatings, 2014.
- [130] F. Collignon, « Cahier technologique sol-gel », 2008.
- [131] M. L. Zheludkevich, I. M. Salvado, et M. G. S. Ferreira, « Sol-gel coatings for corrosion protection of metals », *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n° 48, p. 5099, 2005.
- [132] H. Schmidt, S. Langenfeld, et R. Naß, « A new corrosion protection coating system for pressure-cast aluminium automotive parts », *Mater. Des.*, vol. 18, n° 4-6, p. 309-313, 1997.
- [133] X. F. Yang, D. E. Tallman, V. J. Gelling, G. P. Bierwagen, L. S. Kasten, et J. Berg, « Use of a sol-gel conversion coating for aluminum corrosion protection », *Surf. Coatings Technol.*, vol. 140, p. 44-50, 2001.
- [134] A. S. Hamdy et D. P. Butt, « Environmentally compliant silica conversion coatings prepared by sol-gel method for aluminum alloys », *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, p. 401-407, 2006.
- [135] F.-X. Perrin, « Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel », *Techniques de l'Ingénieur*. p. 6, 2007.
- [136] G. Schottner, « Hybrid Sol - Gel-Derived Polymers : Applications of Multifunctional Materials », *Chem.Mater*, vol. 13, n° 10, p. 3422-3435, 2001.
- [137] M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, et C. Sanchez, « History of Organic-Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, p. 1-30, 2018.
- [138] K. Y. Blohowiak, J. H. Osborne, et K. A. Krienke (The Boeing Company), « Sol for coating metals », US005814137A, 1992.
- [139] K. Y. Blohowiak, J. H. Osborne, et K. A. Krienke (The Boeing Company), « Sol coating of metals », US005849110A, 1998.
- [140] K. Y. Blohowiak, J. H. Osborne, et K. A. Krienke (The Boeing Company), « Sol-gel coated metal », US005939197A, 1999.
- [141] J. Liu, M. K. Chaudhury, D. H. Berry, J. E. Seebergh, J. H. Osborne, et K. Y. Blohowiak, « Effect of surface morphology on crack growth at a sol-gel reinforced epoxy/aluminum interface », *J. Adhes.*, vol. 82, p. 487-516, 2006.

- [142] L. Le Blanc, E. Campazzi, et P. Savigne (Airbus France), « Sol for sol-gel process coating of a surface and coating method by sol-gel process using same », WO2007/003828A2, 2007.
- [143] C. Croutxé-Barghorn, M. De Brito, X. Allonas, C. Belon, A. Chemtob, L. Ni, N. Moreau, H. De Paz, B. El Fouhaili, et C. Dietlin, « Organic and Hybrid interpenetrated Polymer Networks for Advanced Materials », *J. Photopolymer Sci. Technol.*, vol. 25, n° 2, p. 131-135, 2012.
- [144] G. Melia, J. Moghal, C. Hicks, M. Oubaha, D. McCormack, et B. Duffy, « Investigation of the mechanical and thermal fatigue properties of hybrid sol-gel coatings applied to AA2024 substrates », *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 13, n° 6, p. 1083-1094, 2016.
- [145] B. A. Latella, C. J. Barbé, D. J. Cassidy, H. Li, et M. Ignat, « Mechanical stability and decohesion of sol-gel hybrid coatings on metallic substrates », *Rev. Matéria*, vol. 10, n° 2, p. 199-204, 2005.
- [146] H. Wang et R. Akid, « A room temperature cured sol – gel anticorrosion pre-treatment for Al 2024-T3 alloys », *Corrosion*, vol. 49, p. 4491-4503, 2007.
- [147] N. P. Tavandashti, S. Sanjabi, et T. Shahrabi, « Corrosion protection evaluation of silica / epoxy hybrid nanocomposite coatings to AA2024 », *Prog. Org. Coatings*, vol. 65, p. 182-186, 2009.
- [148] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, et E. V. Pereira, « Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress », *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 12, n° 1, p. 1-35, 2015.
- [149] S. Bera, T. K. Rout, G. Udayabhanu, et R. Narayan, « Comparative Study of Corrosion Protection of Sol-Gel Coatings with Different Organic Functionality on Al-2024 substrate », *Prog. Org. Coatings*, vol. 88, p. 293-303, 2015.
- [150] V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, C. Alemán, et D. S. Azambuja, « An assessment of the corrosion protection of AA2024-T3 treated with vinyltrimethoxysilane/(3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane », *Corros. Sci.*, vol. 92, p. 200-208, 2015.
- [151] J. I. Iribarren-Mateos, I. Buj-Corral, J. Vivancos-Calvet, C. Alemán, J. I. Iribarren, et E. Armelin, « Silane and epoxy coatings: A bilayer system to protect AA2024 alloy », *Prog. Org. Coatings*, vol. 81, p. 47-57, 2015.
- [152] L. Ni, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, N. Moreau, T. Boudier, S. Chanfreau, et N. Pébère, « Direct-to-metal UV-cured hybrid coating for the corrosion protection of aircraft aluminium alloy », *Corros. Sci.*, vol. 89, n° C, p. 242-249, 2014.
- [153] S. Zheng et J. Li, « Inorganic – organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 54, p. 174-187, 2010.
- [154] E. Amerio, M. Sangermano, G. Malucelli, A. Priola, et B. Voit, « Preparation and characterization of hybrid nanocomposite coatings by photopolymerization and sol-gel process », *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, n° 25, p. 11241-11246, 2005.
- [155] Guido KICKELBICK, *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. 2007.
- [156] R. Schwalm, *UV Coating: Basics, Recent Developments and New Application*. 2006.
- [157] G. A. Senich et R. E. Florin, « Radiation Curing of Coating », *J. Macromol. Sci. Part C*, vol. C24, n° 2, p. 239-324, 1984.
- [158] J. V. Koleske, *Radiation curing of coatings*. 2002.
- [159] F. J. Fox, R. W. Noren, et G. E. Krankkla, « Catalyst for condensation of hydrolyzable silanes and storage stable compositions thereof », US4101513A, 1978.
- [160] A. R. Katritzky et G. J. Sabongi, *Radiation curing - science and technology*. 1992.

- [161] T. Wan, C. Wu, X. Ma, L. Wang, J. Yao, et K. Lu, « Microstructure and properties of silane monomer-modified styrene-acrylate nanocoatings », *Polym. Bull.*, vol. 62, p. 801-811, 2009.
- [162] O. V. Mishechkin, R. L. Davis, L. Fan, D. Lu, et M. Fallahi, « Passivation of organic-inorganic hybrid sol-gel », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 34, p. 47-51, 2005.
- [163] O. F. Olaj, G. Zifferer, et G. Gleixner, « Termination Processes in Free Radical Polymerization: 8: Complete Treatment of a Kinetic Scheme Comprising Chain Length Dependent Termination in Terms of Closed and Approximate Closed Expressions Based on the Geometric Mean Assumption », *Macromolecules*, vol. 20, p. 839-850, 1987.
- [164] M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, C. Bauer, et M. Hubrich, « Decomposition of stable free radicals as “self-regulation” in controlled radical polymerization », *Macromolecules*, vol. 31, p. 5223-5228, 1998.
- [165] H. De Paz, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, D. Le Nouen, et S. Rigolet, « Insights into photoinduced sol-gel polymerization: An in situ infrared spectroscopy study », *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, n° 17, p. 5260-5268, 2012.
- [166] P. C. Hupfield, S. R. Hurford, et J. S. Tonge, « The effect of moisture on the cationic polymerization », *RadTech'98 North Am. UV/EB Conf. Proc.*, 1998.
- [167] C. H. Bamford et A. D. Jenkins, « Studies in polymerization IX . The occlusion of free radicals by polymers: physical factors determining the concentration and behaviour of trapped radicals », *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 228, p. 220-237, 2006.

# **CHAPITRE II**

## **Méthodes de caractérisation de l'adhérence, du film hybride sol-gel/polymère, de la diffusion et des performances anti-corrosion**



<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>83</b>
<b>I L'INTERFACE ENTRE LE REVETEMENT HYBRIDE ET LE METAL.....</b>	<b>85</b>
I. 1 L'ADHERENCE ET LES MOYENS D'AMELIORATION.....	85
I. 2 CARACTERISATION.....	88
I. 2. 1 <i>Les techniques d'analyse de surface.....</i>	<i>88</i>
I. 2. 2 <i>La qualité de la préparation de surface.....</i>	<i>92</i>
I. 2. 3 <i>La caractérisation de l'adhérence.....</i>	<i>92</i>
I. 3 APPLICATION A L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024-T3 REVETU .....	95
I. 3. 1 <i>L'alliage d'aluminium 2024-T3 utilisé.....</i>	<i>95</i>
I. 3. 2 <i>L'adhérence du revêtement hybride.....</i>	<i>99</i>
<b>II LE REVETEMENT HYBRIDE SOL-GEL/POLYMERE .....</b>	<b>100</b>
II. 1 LA CARACTERISATION DES COUCHES INTERNES DU REVETEMENT HYBRIDE .....	100
II. 1. 1 <i>La composition et la stratification de la matrice .....</i>	<i>100</i>
II. 1. 2 <i>Les dimensions du réseau .....</i>	<i>109</i>
II. 1. 3 <i>L'intégration de l'inhibiteur de corrosion .....</i>	<i>110</i>
II. 1. 4 <i>Les propriétés thermomécaniques.....</i>	<i>113</i>
II. 2 LA CARACTERISATION DE LA SURFACE DU REVETEMENT.....	117
II. 2. 1 <i>La rugosité de surface.....</i>	<i>117</i>
II. 2. 2 <i>La microscopie à force atomique.....</i>	<i>117</i>
<b>III LA DIFFUSION DES ELEMENTS .....</b>	<b>118</b>
III. 1 LA DIFFUSION DE L'EAU.....	120
III. 1. 1 <i>La perméabilité à la vapeur d'eau.....</i>	<i>120</i>
III. 1. 2 <i>L'absorption d'eau.....</i>	<i>121</i>
III. 2 LA PERMEABILITE DE LA MATRICE AUX GAZ .....	123
III. 3 CONSEQUENCES DE L'HYDROLYSE : L'ADHERENCE HUMIDE.....	124
<b>IV PERFORMANCES ANTI-CORROSION DU REVETEMENT .....</b>	<b>124</b>
IV. 1 ETUDE DU MECANISME DE L'INHIBITION DE LA CORROSION .....	124
IV. 2 VIEILLISSEMENT DU REVETEMENT .....	134
IV. 2. 1 <i>Exposition en milieu naturel.....</i>	<i>134</i>
IV. 2. 2 <i>Essais accélérés de corrosion statiques.....</i>	<i>136</i>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>141</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>143</b>



## Chapitre II

## Introduction

Comme vu lors de recherches bibliographiques, l'efficacité du revêtement vis-à-vis de la protection contre la corrosion peut être expliquée à deux échelles de protection :

- Protection passive : par l'effet barrière. C'est-à-dire l'isolation mécanique du métal vis-à-vis des espèces corrosives agressives, en utilisant des couches protectrices telles que des revêtements,
- Protection active : par des agents inhibiteurs ou passivants, permettant d'influencer les réactions qui ont lieu pendant la corrosion de manière à la transformer ou à l'éviter.

L'étude du revêtement qui constitue un réservoir d'inhibiteurs de corrosion passe par la caractérisation fine des interphases et interfaces ainsi qu'une compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion. Les recherches concernent les échelles suivantes :

- Étude de la structuration aux interfaces et comportement physico-chimique de la matrice et des inhibiteurs,
- Étude des lois de diffusion de l'eau et de l'oxygène dans le film polymérisé (perméabilité) et étude des lois de diffusion des inhibiteurs dans le film polymérisé,
- Caractérisation du vieillissement du revêtement en conditions laboratoires représentative de l'environnement aéronautique (solllicitations chimiques, climatiques, ...).

Ces aspects sont primordiaux pour mieux appréhender les phénomènes qui peuvent être rencontrés lors de l'utilisation du substrat en conditions réelles et s'assurer que le système apportera une protection contre la corrosion optimale. Cette notion est d'autant plus importante qu'elle permettra à tous les fabricants d'équipement d'origine (*Original Equipment Manufacturer, OEM*), ainsi qu'en maintenance, réparation et révision (*Maintenance, Repair and Overhaul, MRO*) de passer outre l'utilisation des chromates.

L'analyse d'un film hybride sol-gel/polymère développé et mis en œuvre à l'échelle industrielle est complexe. En effet, de nombreux facteurs interdépendants impactent

les propriétés physiques finales d'un revêtement dérivé de la technologie sol-gel, tel qu'illustré en Figure II - 1.

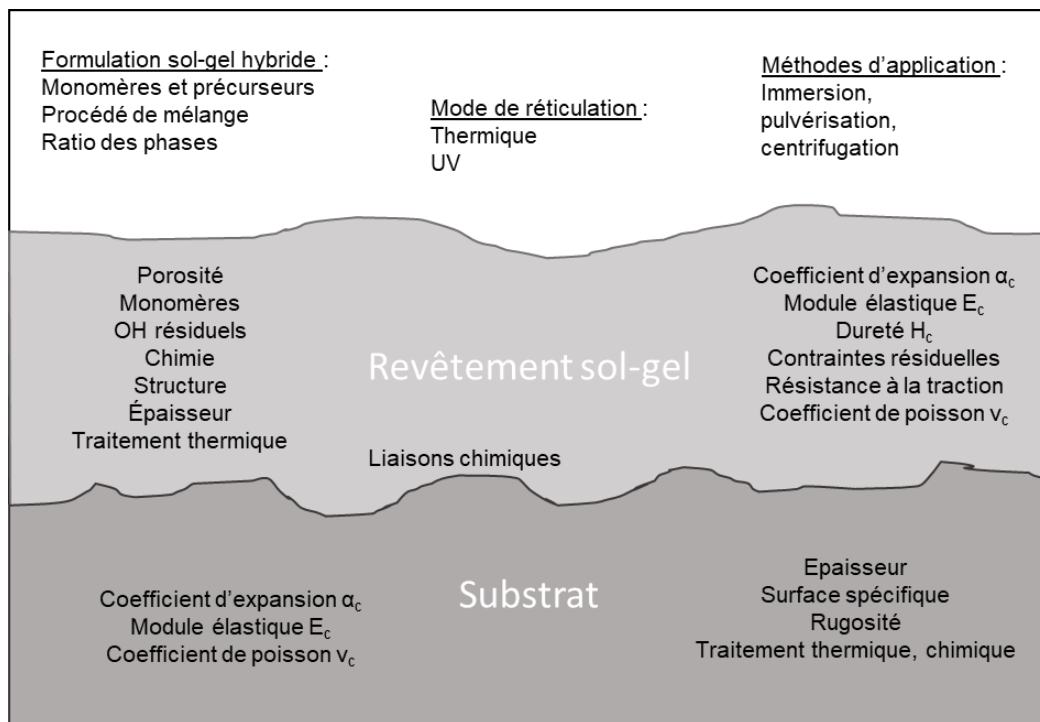


Figure II - 1 : Sources de complexité d'un revêtement hybride appliqué sur un substrat métallique, d'après [1]

D'autre part, les performances techniques doivent être assurées sur le long terme et les caractéristiques du revêtement doivent donc être suivies en fonction du vieillissement. Les défaillances des revêtements protecteurs peuvent résulter d'un ou plusieurs défauts : les défauts intrinsèques au revêtement, les dommages créés lors de la vie du système et de la contamination de la surface sous le revêtement.

Ainsi, pour chacun des différents axes de recherches cités, une description des informations à connaître, des techniques de caractérisation et la pertinence de ces caractérisations pour le revêtement étudié ou la matrice support sont expliquées.

Une première partie étudie les interphases et interfaces mises en jeu dans le système étudié :

- L'interface entre le revêtement hybride sol-gel/polymère et le métal,
- Les couches internes du revêtement et sa structuration, l'intégration des charges (inhibiteur de corrosion),
- La surface du revêtement.

Ensuite les voies de diffusion des espèces agressives sont décrites et les tests de corrosion permettant l'évaluation et la compréhension des mécanismes du revêtement anti-corrosion sont expliqués.

Il est important d'apprécier l'étendue des complexités impliquées lorsque l'objectif est de concevoir un revêtement avec certaines propriétés physiques spécifiques. Ce chapitre présente les techniques de caractérisation investiguées et discute de leurs réussites et des apports pour la compréhension des phénomènes. Parmi ces techniques, certaines ont été utilisées pour répondre à la problématique du sujet et des résultats sont donnés soit dans ce chapitre, soit dans les chapitres suivants. D'autres techniques n'ont pas été utilisées, par choix ou par impossibilité à mettre en œuvre. Les techniques mentionnées sont récapitulées en conclusion et ne constituent pas une liste exhaustive des techniques adaptées à l'étude de ce type de revêtement hybride.

## I L'interface entre le revêtement hybride et le métal

### I.1 L'adhérence et les moyens d'amélioration

La corrosion d'un substrat métallique est reliée à une perte d'adhérence du revêtement sus-jacent comme montré par la Figure II - 2. Par conséquent, l'adhésion du revêtement au substrat est importante. De nombreux travaux sont consacrés au développement de méthodes d'essai pour quantifier l'adhérence.

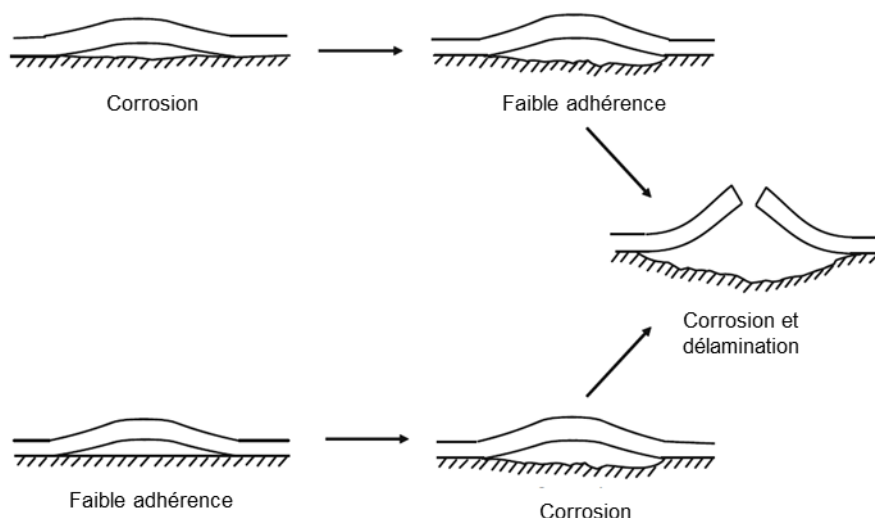


Figure II - 2 : Schéma montrant la relation entre une faible adhérence et une faible résistance à la corrosion d'un revêtement, d'après [2]

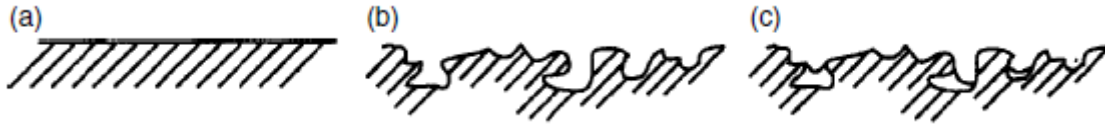
Une forte adhérence permet d'éviter la corrosion puisque plusieurs phénomènes liés à la corrosion sont inhibés : le développement de produits de corrosion, l'accumulation d'eau sous le revêtement [3]. La formation des microcellules anode-cathode est aussi inhibée puisque le revêtement agit comme un isolant électrique au niveau des sites actifs du métal.

Les caractéristiques d'adhérence du film hybride sur un substrat aluminium sont dépendantes des liaisons créées (plus il y a de liaisons chimiques entre la surface et le revêtement, plus le contact est intime et plus forte est l'adhérence) mais aussi des caractéristiques physiques (topographie) et physico-chimique (mouillabilité) du substrat. L'adhésion d'un revêtement sur un substrat est considérée par certains auteurs comme la propriété la moins bien comprise et la plus difficile à quantifier [2]. Deux aspects sont à prendre en compte : la force d'adhérence initiale entre le revêtement et le substrat et la conservation de ces liaisons au cours du vieillissement du revêtement, c'est-à-dire l'adhérence humide [4], [5]. D'autre part, il est à noter qu'une bonne adhérence est nécessaire mais pas suffisante pour éviter le phénomène de corrosion. En effet, selon les hypothèses de Mayne et Nguyen [6], la migration ionique et la création de voies de pénétration sont tout autant importantes. Ainsi, l'adhérence n'a pas besoin d'être maximale, il vaut mieux se concentrer sur le devenir de l'adhérence dans le temps, point crucial pour le succès ou l'échec d'un revêtement anti-corrosion durable [3]. Bien qu'étant complexe, les tests d'adhérence après vieillissement d'un revêtement anti-corrosion permettent aussi de donner des informations sur les mécanismes mis en jeu lors de la dégradation d'un revêtement anti-corrosion.

Plusieurs mécanismes expliquent l'adhésion d'un matériau sur un autre. Une prédominance est accordée à la préparation soignée de la surface sur laquelle un revêtement sera appliqué. Plusieurs moyens de préparation sont utilisés afin d'améliorer l'adhérence (interactions physiques et chimiques) d'un revêtement sur une surface sans réduire sa résistance à la corrosion et apportent les propriétés suivantes au substrat :

- L'augmentation de la rugosité : induit l'augmentation de la surface de contact entre le revêtement et la surface. D'autre part, des cavités dans le substrat scellent l'ancrage tel une clef dans une serrure (Figure II - 3 (b)). La limite est

la pénétration incomplète du revêtement dans les pores microscopiques du substrat (Figure II - 3 (c)). Dans ce cas, lorsque l'eau pénètre à travers le film jusqu'au substrat, des poches d'eau sont créées à l'endroit où le substrat n'est pas en contact avec le revêtement.



**Figure II - 3 : Géométries des interactions interfaciales entre un revêtement et un substrat. (a) interface lisse entre un revêtement et un substrat ; (b) surface rugueuse à une échelle microscopique ; et (c) surface rugueuse avec une pénétration incomplète du revêtement dans les cavités du substrat [2]**

- L'augmentation de la mouillabilité : un contact intermoléculaire entre le substrat et le revêtement nécessite que le revêtement s'étale spontanément sur la surface du substrat [2], c'est-à-dire que la tension superficielle du liquide (la solution appliquée) soit inférieure à l'énergie de surface du solide (le substrat). Si ce n'est pas le cas il n'y a pas de contribution à l'adhérence.
- Des fonctions chimiques interagissant avec le revêtement : les interactions les plus fortes sont les liaisons covalentes telles que les liaisons entre les groupements hydroxy d'une surface métallique oxydée réagissant avec les groupements fonctionnels appropriés du liant. La chimie sol-gel permet la création de liaisons chimiques covalentes Métal-O-Si [7].

Dans le cas du système étudié au cours de ce projet, le revêtement hybride sol-gel/polymère est appliqué sur un substrat en aluminium dégraissé puis désoxydé dans le but de favoriser la mouillabilité de la formule et l'ancrage chimique du revêtement.

Il est aussi à noter que la perméabilité du revêtement influence son adhérence sur un substrat. Par exemple, le décollement d'un revêtement est souvent contrôlé par la migration des ions au travers du film. La délamination cathodique est souvent rencontrée. Il s'agit de la destruction des liaisons polymère-oxyde, provoquant une perte d'adhérence du film. La présence de cations métalliques alcalins est généralement essentielle à la défaillance. La rupture de l'adhérence est aussi provoquée par l'alcalisation interfaciale et la formation d'intermédiaires sous la forme de radicaux libres, lors de l'étape de réduction de l'oxygène [6].

## I. 2 Caractérisation

### I. 2. 1 *Les techniques d'analyse de surface*

Comme expliqué ci-dessus, une bonne adhérence commence par une préparation de la surface du métal. Les techniques analytiques de la science des surfaces sont utiles pour étudier la composition chimique de la surface ainsi que sa morphologie.

Considérées ensemble, ces techniques couvrent la gamme des limites de détection, la spécificité chimique, les résolutions latérales et en profondeur requises, bien qu'aucune technique ne puisse à elle seule couvrir tous les aspects de manière satisfaisante.

#### a. Analyses physicochimiques

##### **Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IR-TF)**

La spectroscopie infra-rouge est une technique simple dont le marquage des principaux constituants des revêtements sont connus. Le mode réflectance totale atténuée (ATR) permet l'analyse de la composition chimique sur les microns d'épaisseur d'une surface.

La spectroscopie IR-TF permet de déterminer les groupements chimiques fonctionnels d'un échantillon en partant du principe que les liaisons moléculaires vibrent continuellement en fonction des autres molécules environnantes. Ainsi, lorsque la fréquence d'une vibration est égale à la fréquence du rayonnement IR sur la molécule, celle-ci absorbe le rayonnement. La spectroscopie IR est simplement la mesure de l'absorption de différentes fréquences IR par un échantillon positionné sur le trajet d'un faisceau IR. La diminution de l'absorbance des bandes caractéristiques des groupes fonctionnels permet la détermination du taux de polymérisation.

##### **Angle de contact à l'eau**

La qualité du mouillage d'une solution liquide appliquée sur un substrat correspond au degré d'étalement du liquide sur ce solide. Lorsque le liquide s'étale parfaitement, on parle de mouillage total et au contraire, lorsque le liquide forme une goutte sur la surface, le mouillage n'est que partiel. L'angle de contact  $\theta$  permet de quantifier la

qualité du mouillage. Cet angle résulte de l'équilibre des tensions de surface selon la loi de Young-Dupré :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (10)$$

$\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$  désignent respectivement la tension superficielle des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur. Cette loi n'est limitée qu'aux surfaces lisses.

### **Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) donne des images à haute résolution et grande profondeur de champ de la surface d'un échantillon. Cette analyse est l'un des outils analytiques les plus couramment utilisés en raison des images extrêmement détaillées qui peuvent être obtenues rapidement. Plusieurs signaux sont détectés tels que les électrons et rayons X secondaires et rétrodiffusés.

L'analyse MEB couplée à un détecteur auxiliaire EDS (spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie) offre une identification élémentaire de la plupart des éléments du tableau périodique. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X caractéristiques des éléments de l'échantillon. L'analyse du signal transcrit sert à déterminer la composition élémentaire en un point de la surface de l'échantillon ou à créer une cartographie de la distribution d'éléments sélectionnés sur la zone sélectionnée sous forme d'image.

Les limites de cette analyse sont :

- La nécessité que l'échantillon soit compatible avec le vide,
- La métallisation de l'échantillon si celui-ci n'est pas suffisamment conducteur,
- La résolution limitée de certains microscopes.

La morphologie des substrats étudiés dans ce projet mais aussi des revêtements hybrides appliqués sur les substrats aluminium sont caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) (JEOL JSM 6460 LV). Le revêtement est soit observé en surface, soit sur la tranche (préalablement enrobé dans une résine de support).



Dans tous les cas, le revêtement hybride est isolant et la surface des échantillons est métallisée par pulvérisation cathodique d'or avant observation.

Il est souvent reporté que l'analyse MEB-EDS n'a pas une résolution spatiale et analytique suffisante pour détecter des faibles quantités atomiques [8]. Des techniques d'analyse de surface plus détaillées permettent de surmonter cette limitation. Ces techniques, présentées par la suite, peuvent apporter des informations plus détaillées sur l'état des surfaces.

### ***Spectroscopie d'électrons Auger (AES)***

La spectroscopie des électrons d'Auger (AES) est une technique d'analyse de surface utilisant un faisceau électronique à haute énergie comme source d'excitation. Ainsi les atomes de la surface de l'échantillon deviennent libres, des électrons Auger provenant de ces atomes sont émis. Les énergies cinétiques des électrons Auger émis sont caractéristiques des éléments présents dans les 5 à 10 premiers nanomètres de l'échantillon. Il est possible de centrer le faisceau sur des diamètres de 10-20 nm, permettant l'analyse élémentaire sur une faible surface. Un profilage en profondeur est possible en utilisant une source de pulvérisation d'ions. En plus de permettre l'étude de la composition chimique d'un substrat en fonction de la profondeur, cette technique est aussi adaptée à la mesure de l'épaisseur des couches d'oxydes ou des films fins pour lesquels l'EDS n'a pas une résolution suffisante. L'analyse des matériaux isolants est difficile.

### ***Spectroscopie électronique par rayons X (XPS)***

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est utilisée pour déterminer la composition ainsi que l'état chimique (liaisons) de l'extrême surface (maximum 10 nm) d'un échantillon. Puisque l'XPS donne des informations sur les liaisons, la présence de composés organiques résultant d'une mauvaise préparation de surface est identifiée. L'information sur la structure chimique est utilisée si un traitement de surface particulier tel que le traitement plasma a suffisamment activé la surface avant application d'un revêtement. Il est aussi possible d'étudier le profil chimique en profondeur par pulvérisation ionique. Cette technique permet également d'étudier le mécanisme de l'inhibition de la corrosion.

L'analyse XPS est l'unique technique donnant des informations sur l'état chimique des éléments détectés. Le principe consiste en l'irradiation d'un échantillon par des rayons X monochromatiques, entraînant l'émission de photoélectrons dont les énergies sont caractéristiques des éléments à l'intérieur de la zone analysée.

Il est à noter que cette technique nécessite une manipulation sous ultravide pouvant endommager les échantillons. De plus le seuil de détection est de l'ordre de grandeur de 0,3 % atomique.

### ***Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)***

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS - *Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) est une technique d'analyse précise et sensible. Le principe est le bombardement de la surface de l'échantillon à analyser par un faisceau d'ions primaires, l'extrême surface est pulvérisée puis ionisée (ions secondaires). Par spectroscopie de masse, la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de la surface de l'échantillon est déterminée à l'échelle de l'épaisseur d'une monocouche, avec une résolution latérale inférieure ou égale à 150 nm. Cette technique permet l'étude chimique d'éléments depuis l'état de traces jusqu'à  $10^{12}$  voire  $10^{16}$  atomes par  $\text{cm}^3$ . La pulvérisation présente la possibilité de reconstituer le profil en profondeur, jusqu'à une profondeur pouvant atteindre 10  $\mu\text{m}$ . Ainsi, la structuration d'un revêtement peut être mise en évidence. L'inconvénient est la difficulté dans l'interprétation quantitative précise. Le faisceau primaire a une énergie d'impact inférieure à 500 eV, la résolution en profondeur d'une analyse n'est que de l'ordre du nanomètre. De plus, les échantillons doivent être compatibles avec le vide. La technique peut être trop sensible en surface : l'emballage de l'échantillon et les manipulations antérieures peuvent avoir des effets sur la qualité des résultats.

#### ***b. Rugosité***

Plusieurs systèmes permettent de mesurer la rugosité d'une surface. Le rugosimètre, en principe, permet de mesurer plusieurs paramètres. On évalue la rugosité d'une surface par la hauteur de son pic maximal ( $R_p$ ) et son creux le plus profond ( $R_c$ ). La somme de ces deux paramètres constitue la rugosité totale ( $R_t$ ). Toutefois, la rugosité arithmétique ( $R_a$ ) est indiquée par défaut et correspond à l'écart moyen entre le plus haut niveau de pic et de creux.

### ***Rugosimètre palpeur***

Le rugosimètre utilise un micro-palpeur qui identifie le changement de hauteur de la surface. Afin de garantir la précision, il est nécessaire que la taille et la courbure de la pointe soient adaptées au matériau et à la surface de l'objet examiné. L'appareil détermine les paramètres de rugosité.

### ***Microscopie à contraste de phase***

La microscopie à contraste de phase est aussi appelée profilométrie optique ou microscopie confocale. Cette méthode à interférométrie (variation du plan focal de l'objectif) permet l'étude de surfaces sans contact sur des échantillons de formes variées.

Il est possible que des effets optiques artificiels apparaissent sur certains types d'échantillons. D'autres restrictions sont également reportées telles que la faible détection de signal pour les surfaces très raides et très rugueuses et le fait que la mesure de l'épaisseur des couches analysées est possible uniquement si les couches considérées sont transparentes et ont un indice de réfraction connu.

#### ***1. 2. 2 La qualité de la préparation de surface***

Un suivi du potentiel dans le temps du métal préparé et en contact d'un environnement corrosif donne des informations sur la qualité de la préparation de surface. Cette méthode permet de visualiser rapidement s'il y a présence de particules résiduelles issues d'un sable par exemple, détériorant les performances anti-corrosion. Des tests plus sophistiqués tels que la technique de l'électrode vibrante (*Scanning Vibrating Electrode Technique*, SVET) ou de la résistance de polarisation linéaire (*Linear Polarization Resistance*, LPR) peuvent être utilisés. Ces tests sont destructifs.

#### ***1. 2. 3 La caractérisation de l'adhérence***

Plusieurs types d'essais d'adhérence sont rencontrés dans l'industrie et dans la littérature. Les plus utilisés sont :

- Le test d'adhérence plot (*pull-off test*) dont la norme de référence associée est l'ISO 4624 [9],

- L'essai de quadrillage (*cross-cut test*), norme de référence associée : ISO 2409 [10],
- La flexion trois points 327 328, norme de référence associée : ISO 14679 [11].

a. L'adhérence plot

L'essai d'adhérence plot, aussi appelé *pull-off*, mesure la force nécessaire à l'arrachement d'un plot collé à la surface d'un revêtement appliqué sur un métal Figure II - 4. La surface de contact du plot étant connue, l'appareil de mesure donne la contrainte à la rupture. Cette contrainte est à associer au faciès de rupture. Le décollement peut se produire :

- A l'interface entre le substrat et la peinture. On parle de rupture adhésive.
- A l'intérieur du revêtement. On parle de rupture cohésive.

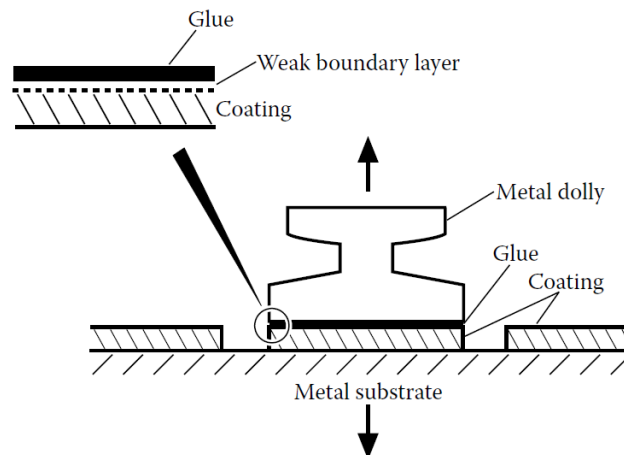


Figure II - 4 : Mesure de l'adhérence d'un revêtement par le test pull-off [3]

b. L'essai de quadrillage

L'essai consiste en l'évaluation de la résistance d'un revêtement à être séparé du substrat lorsque le revêtement est incisé sous forme d'un quadrillage jusqu'au substrat. Après scarification du revêtement, une bande adhésive est appliquée sur la surface du revêtement et retirée. L'observation de la surface permet d'évaluer l'adhérence du revêtement suivant un grade allant de 0 à 5 tel que décrit par la norme ISO 2409. Le grade 0 correspond à une absence de décollement et le grade 5 signifie que le revêtement est entièrement décollé. Cette méthode est qualitative et ne peut être considérée comme un moyen de mesurer l'adhérence.

c. La mesure de flexion trois points

La quantification de l'adhérence d'un revêtement sur un substrat est déterminée par la mesure de la force maximale à rupture, selon la norme ISO 14679. Cette méthode caractérise l'aptitude d'un adhésif durci (polymérisé) à adhérer sur un substrat (éventuellement revêtu) par la sollicitation des interfaces (Figure II - 5). Un plot d'un mélange epoxy-amine de dimensions constantes (25 mm de long, 5 mm de large, et 5 mm de haut) est moulé au centre d'un échantillon d'alliage d'aluminium 2024-T3 revêtu (dimensions : 50 mm de long et 10 mm de large), tel que montré en Figure II - 6.

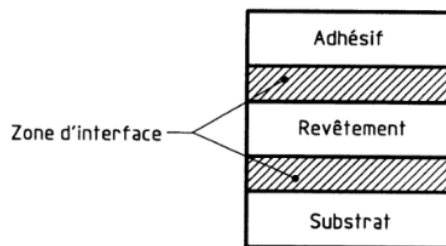


Figure II - 5 : Schéma des éprouvettes montrant les interfaces [11]

Pour quantifier l'adhérence du revêtement sur le substrat il est nécessaire que l'interface entre l'adhésif et le revêtement soit plus forte que l'interface entre le revêtement et le substrat.

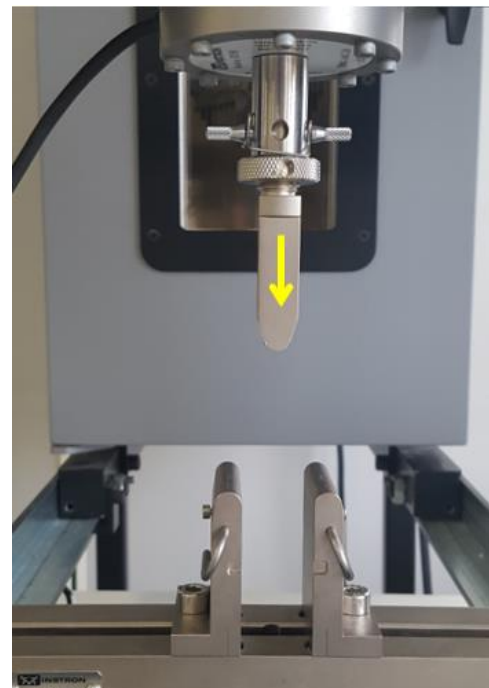
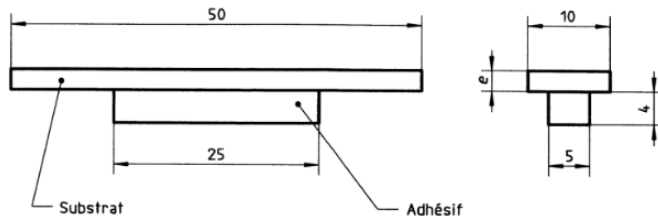


Figure II - 6 : Schéma [11] et photographies d'une éprouvette et de l'appareillage de flexion trois points

L'essai consiste à appliquer, *via* un poinçon, une sollicitation à vitesse constante, au centre de l'éprouvette posée sur deux points d'appui, distants de 33 mm. La réaction à la déformation de l'éprouvette est mesurée par l'intermédiaire d'un capteur de force ( $\pm 500$  N) associé à une chaîne de mesure et d'acquisition des données. La vitesse de déplacement de la partie mobile est de 5 mm/min. Une courbe force / déplacement est obtenue. La force maximale à la rupture ( $F_{\max}$ ) est utilisée pour caractériser l'adhérence du revêtement sur l'aluminium, à condition que la rupture s'amorce à l'interface entre le revêtement et le substrat.

L'adhérence humide peut également être mesurée par ces tests, selon la norme ISO 2812. Les résultats du test de *cross-cut* sont qualitatifs et non quantitatifs. Bien que les tests d'adhérence plot donnent une valeur de résistance à la traction d'un système substrat-revêtement-colle en MPa, la valeur est étroitement dépendante des conditions d'essai. Elle ne peut alors être utilisée qu'à titre comparatif avec un autre système réalisé dans des conditions similaires (même colle, même temps de séchage, même protocole de détournage du plot collé, même appareil de tirage). Il en est de même pour le test d'adhérence par flexion trois points bien que des valeurs quantitatives peuvent être mesurées si l'essai est modifié avec l'utilisation d'un raidisseur par exemple, permettant de remonter à l'énergie de propagation de fissure.

### I. 3 Application à l'alliage d'aluminium 2024-T3 revêtu

#### I. 3. 1 *L'alliage d'aluminium 2024-T3 utilisé*

Dans le cadre de ce projet, le substrat en alliage d'aluminium 2024-T3 a été analysé sous plusieurs angles :

- Sa rugosité,
- L'inclusion de particules intermétalliques et la morphologie de la cavité résiduelle après le déchaussement dû au traitement de la surface,
- La pénétration de la solution sol-gel/polymère dans les cavités du substrat.

##### a. La rugosité

La rugosité du substrat aluminium 2024-T3 est investiguée par microscopie à contraste de phase et par rugosimètre palpeur selon les étapes de la préparation : à réception, après dégraissage et après désoxydation. Les substrats étant laminés suivant une

direction, les mesures de rugosité sont étudiées suivant le sens du laminage et perpendiculairement au laminage. Les mesures sont synthétisées dans le Tableau II - 1.

Etat de l'alliage d'aluminium 2024-T3	Sens par rapport au laminage	Au rugosimètre palpeur		Au microscope à contraste de phase	
		Ra (µm)	δRa (µm)	Ra (µm)	δRa (µm)
A réception	//	0,084	0,037	0,876	0,08
	⊥	0,233	0,035	0,905	0,006
Dégraissé	//	0,101	0,010	1,715	0,09
	⊥	0,256	0,010	1,553	0,024
Dégraissé et désoxydé	//	0,196	0,015	1,501	0,048
	⊥	0,267	0,033	1,469	0,062

Tableau II - 1 : Valeurs de rugosité Ra selon les étapes de préparation d'un substrat en alliage d'aluminium 2024-T3

D'une manière générale, les mesures réalisées au microscope à contraste de phase sont supérieures à celles mesurées par rugosimètre à palpeur. Il semble que la précision des images obtenues par le microscope à contraste de phase soit insuffisante pour des mesures aussi fines. La rugosité dans le sens du laminage est inférieure à la rugosité d'un profil perpendiculaire au laminage. Il est à observer que le dégraissage augmente la rugosité du substrat. En effet, à réception les substrats sont protégés de la corrosion par un film protecteur huileux obstruant les pores. La désoxydation augmente davantage la rugosité. Le but du traitement de surface, en plus d'apporter des fonctions hydroxy disponibles en surface, est de favoriser l'accroche physique du revêtement au substrat.

### b. La microstructure

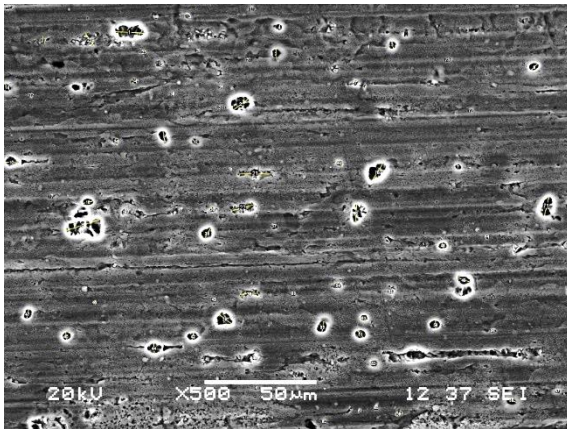
Les composés intermétalliques présents dans l'alliage d'aluminium 2024-T3 sont classés en deux catégories [12] :

- Les particules grossières (> 5 µm) aux formes irrégulières [13] :
  - o Celles actives par rapport à la matrice aluminium :  $Al_2CuMg$  (S)
  - o Celles nobles par rapport à la matrice aluminium :  $Al_2Cu$  (θ),  $Al_{20}Cu_2(Fe Mn)_3$

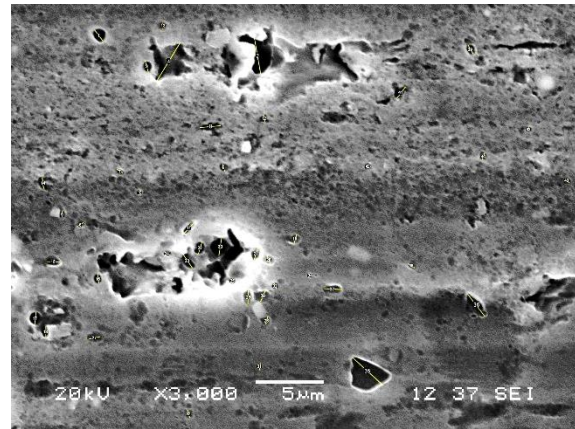
- Les particules fines (< 5 µm) à la forme arrondie : Al<sub>2</sub>CuMg (S)

Boag *et al.* ont déterminé que la densité de particules intermétalliques dans l'alliage d'aluminium 2024-T3 est d'environ 300 000 particules/cm<sup>2</sup>, ce qui représente 2,8 % de la surface totale [14]. 60% des particules intermétalliques sont des particules S fines [15].

Des observations MEB sur des échantillons en alliage d'aluminium 2024-T3 désoxydés mettent en évidence plusieurs types de pores induits par le déchaussement de particules intermétalliques de différente nature. La Figure II - 7 montre des pores de taille jusqu'à 10 µm, aux morphologies complexes et d'autres plus sphériques et réguliers.



Diamètre moyen des pores : 1 – 5 µm



Diamètre moyen des pores fins : 0,2 – 0,8 µm

**Figure II - 7 : Images MEB de la surface d'un alliage d'aluminium 2024-T3 après déchaussement des composés intermétalliques dû à la désoxydation**

De plus, autour de ces pores, la surface présente des irrégularités, souvent suivant l'orientation du laminage. Il est préférable qu'un revêtement de protection anti-corrosion comble les pores du substrat métallique et lisse la surface du système.

### c. Le dépôt sol-gel/polymère

Afin d'assurer une protection efficace, il est nécessaire de vérifier que la solution sol-gel/polymère comble les pores. Le revêtement est appliqué sur le substrat traité puis polymérisé. Ensuite les cavités sont observées au MEB en coupe (Figure II - 8). Ces clichés montrent bien que les cavités liées au déchaussement des composés intermétalliques ont des formes plus ou moins complexes.



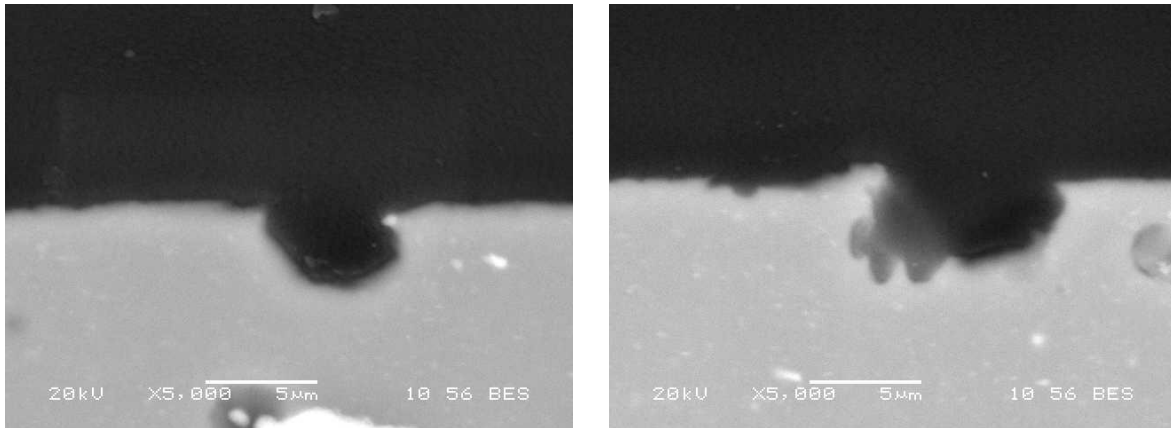


Figure II - 8 : Images MEB du revêtement hybride sol-gel/polymère (en noir) appliqué et polymérisé sur un alliage d'aluminium 2024-T3 dégraissé et désoxydé (en gris)

Ces pores semblent être correctement comblés par la solution sol-gel/polymère non chargée puisque l'image est continue entre la partie revêtement et le fond des cavités. La présence de l'élément silicium au sein des cavités, montrée par EDS en Figure II - 9, signifie que le revêtement hybride est bien présent. Cependant il est possible que les cavités ne soient pas entièrement comblées, car comme montré en Figure II - 10, une discontinuité apparaît entre le revêtement hybride et le fond de la cavité. Ce phénomène peut être expliqué par la présence d'air piégé dans les cavités lors du dépôt de la solution sol-gel. Cette observation peut expliquer de possibles défaillances en termes de résistance à la corrosion puisqu'une partie de l'aluminium est au contact direct d'une poche d'air pouvant se transformer en un milieu agressif.

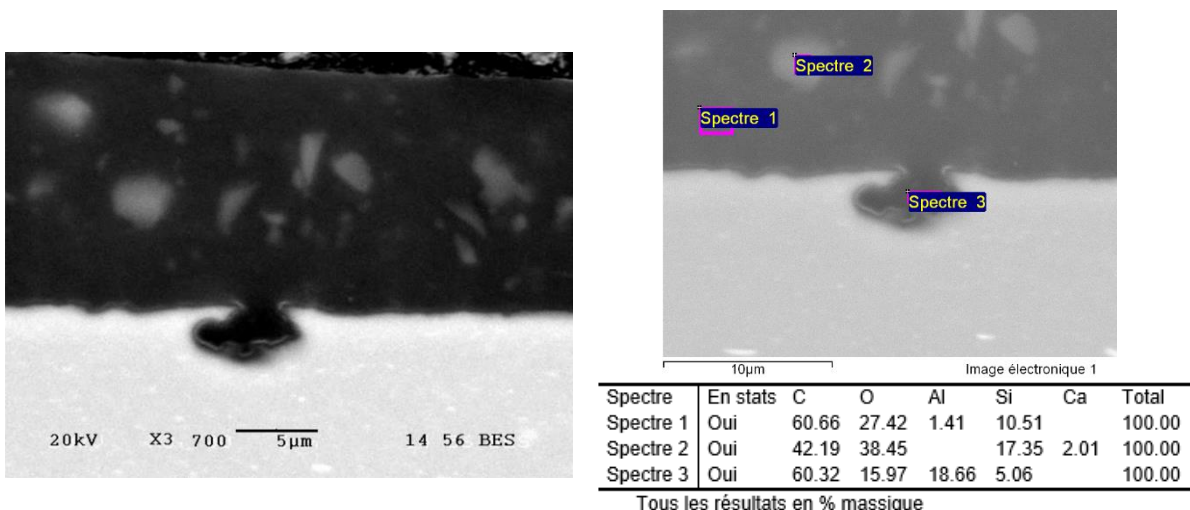


Figure II - 9 : Images MEB et EDS du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant l'inhibiteur de corrosion et le gélifiant sur un alliage d'aluminium 2024-T3

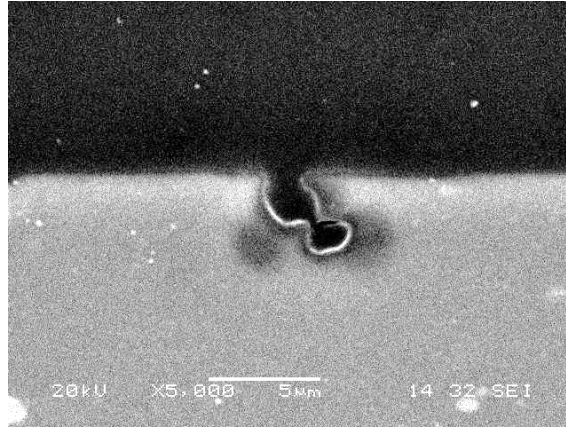


Figure II - 10 : Images MEB du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant le gélifiant sur un alliage d'aluminium 2024. Le revêtement ne comble pas la cavité

### 1. 3. 2 L'adhérence du revêtement hybride

L'adhérence du revêtement sur le substrat est typiquement caractérisée par le test de quadrillage (*cross-cut*) selon la norme ISO 2409. Cet essai a été réalisé avant et après 14 jours d'immersion dans l'eau déminéralisée, selon la norme ISO 2812. L'adhérence initiale doit avoir un grade inférieur ou égal à 1 (sur une échelle de 5), et un grade inférieur ou égal à 2 après immersion dans l'eau. Dans les deux conditions, le revêtement étudié présente une bonne adhérence puisque le grade est inférieur ou égal à 1.

Afin de quantifier plus précisément l'adhérence humide du revêtement ainsi que l'adhérence après vieillissement (immersion dans une solution d'eau salée), des essais de flexion 3 points ont été réalisés. Tel que montré dans le Tableau II - 2, les écart-types sur les mesures sont importants et ne permettent pas de comparer l'adhérence des revêtements sur le substrat aluminium.

Revêtement étudié (sur un alliage d'aluminium 2024-T3 traité)	Charge maximale moyenne (N)	Ecart-type (N)
Matrice	106	15
Matrice après 24h dans l'eau	99	27
Matrice après 8 semaines dans NaCl 0,1 M	65	26

Tableau II - 2 : Charge maximale à rupture lors d'essais en flexion 3 points sur le revêtement hybride sol-gel/polymère non chargé, appliqué sur un alliage d'aluminium 2024-T3 traité

La mesure de l'adhérence de ces revêtements hybrides par la méthode de la flexion 3 points ne permet pas d'identifier une perte d'adhérence du revêtement vieilli.

## II Le revêtement hybride sol-gel/polymère

Comme expliqué en introduction, les défaillances des revêtements protecteurs peuvent être dues à des défauts intrinsèques du revêtement. En effet, les revêtements de protection anti-corrosion sont des produits complexes combinant divers additifs fonctionnels solides dispersés de façon discontinue dans une matrice continue. L'hétérogénéité intrinsèque du système est importante puisque les performances anti-corrosion sont étroitement liées à ses propriétés. Par exemple, il est supposé que la densité de réticulation du réseau en fonction du volume de la matrice augmente avec le temps. Ainsi des voies de pénétrations de l'eau et des ions sont créées, détériorant les performances du système protecteur [6]. Les revêtements protecteurs sont généralement considérés comme assurant une barrière. Le revêtement hybride sol-gel/polymère étudié dans notre cas est un film complexe qu'il est nécessaire de caractériser afin de connaître son organisation (composition et stratification). L'état de surface du revêtement est aussi à étudier puisqu'il s'agit de l'interface sollicitée en premier par les environnements extérieurs agressifs.

Les paragraphes suivants présentent les techniques de caractérisation des couches internes puis de la surface du revêtement hybride. L'impact sur les performances est étudié ultérieurement.

### II. 1 La caractérisation des couches internes du revêtement hybride

#### II. 1. 1 *La composition et la stratification de la matrice*

Il est attendu que le revêtement hybride soit chimiquement structuré. Le profil chimique du revêtement hybride sol-gel/polymère est investigué en profondeur par des techniques de spectroscopie : la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier et la spectroscopie Raman confocal.

a. Techniques de spectroscopie

**Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF)**

Les cinétiques de réaction de la polymérisation radicalaire (réseau organique) et de l'hydrolyse des groupements méthoxysilylés (réseau inorganique) sont évaluées par spectroscopie IR-TF. En effet, lorsqu'un échantillon photosensible est exposé à une source de lumière adaptée, l'absorbance de la bande vibrationnelle caractéristique des groupements réactifs diminue à cause du procédé de photopolymérisation. Le taux de conversion est défini comme le ratio des fonctions des monomères résiduels et de leurs quantités initiales :

$$\text{Conversion (\%)} = \left( \frac{I_0 - I_t}{I_0} \right) \times 100 \quad (11)$$

Où  $I_0$  et  $I_t$  sont les intensités des bandes vibratoires à  $t_0$  et au temps  $t$ , respectivement. La spectroscopie IR-TF en temps réel couplée à une source d'irradiation adaptée permet un suivi *in situ* de la réaction avec une excellente définition temporelle [16]. Il est également possible de sonder la présence de fonctions chimiques en profondeur grâce à un spectrophotomètre IR-TF confocal. Il est à noter qu'un nombre limité de composés inorganiques peuvent être analysés par IR-TF.

La conversion de la fonction méthacrylate lors de la polymérisation organique est obtenue en utilisant la spectroscopie infrarouge (IR) à transformée de Fourier. Pour ces mesures, les solutions sont déposées sur un substrat en alliage d'aluminium 2024-T3 plaqué dégraissé, puis polymérisées sous UV, à température ambiante. Les spectres IR sont enregistrés par le spectrophotomètre Alpha-P de Bruker, en mode réflectance totale atténuée (ATR), équipé d'un cristal en germanium. Le domaine des nombres d'ondes étudié s'étend de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . L'acquisition des spectres est réalisée à une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  et le spectre de l'air ambiant est automatiquement soustrait au spectre de l'échantillon. L'absorbance du pic associé à l'élongation de la double liaison C=C à 1640  $\text{cm}^{-1}$  est exploitée pour suivre la conversion de la fonction méthacrylate de l'agent de couplage et du monomère méthacrylique fonctionnel. En effet, en l'absence d'irradiation UV, l'intensité de ce pic est constante. La diminution de l'intensité du signal à 1640  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à l'intensité initiale est corrélée au degré de conversion de la fonction méthacrylate.

Afin d'éviter les erreurs d'interprétation dues à des variations et perturbations externes, la bande d'absorption de la liaison C=C du groupe bisphénol du prépolymère méthacrylique à  $1608\text{ cm}^{-1}$  est choisie pour normaliser les bandes fonctionnelles méthacrylate. En effet ce cycle aromatique n'est pas affecté par la réticulation du film [17]. La conversion des groupements méthacrylate est calculée selon l'équation (12) :

$$Conversion_t(\%) = \frac{\frac{(I_{1640})_0 - (I_{1640})_t}{(I_{1608})_0 - (I_{1608})_t}}{\frac{(I_{1640})_0}{(I_{1608})_0}} \times 100 \quad (12)$$

$(I_{1640})_0$  et  $(I_{1640})_t$  sont les intensités des pics d'absorption à  $1640\text{ cm}^{-1}$  respectivement avant et après photopolymérisation.  $(I_{1608})_0$  et  $(I_{1608})_t$  sont les intensités des pics d'absorption de référence, à  $1608\text{ cm}^{-1}$ .

### **Spectroscopie Raman confocal**

La spectroscopie Raman confocal est utilisée pour des investigations vibrationnelles sur des revêtements hybrides sol-gel/polymère, de façon similaire à la spectroscopie infra-rouge [18]. Il s'agit d'une bonne technique d'analyse quantitative de matériaux organiques et/ou inorganiques puisque de nombreux types de liaisons sont identifiables (liaisons complexes, métalliques). La méthode utilisée par l'analyse Raman permet une meilleure résolution spatiale et permet d'analyser des échantillons plus finement en comparaison à la spectroscopie infra-rouge. Le profilage en profondeur de l'analyse Raman est réalisé grâce à un microscope confocal. Dans un microscope conventionnel, l'ensemble du champ de vision est uniformément éclairé et observé, et aucune restriction de la résolution le long de l'axe optique ne peut être atteinte sans la disposition dite confocale. La cartographie en 3 dimensions des fonctions chimiques d'un matériau est ainsi possible.

La littérature reporte des études de la distribution de molécules ou de particules sur l'épaisseur d'un film. Ces éléments doivent être chimiquement différents et actifs en mode Raman. La mesure peut être quantitative si une calibration a été préalablement réalisée. Belaroui *et al.* [19] ont étudié le profilage en profondeur de petites molécules (dodecyl sulfate de sodium (SDS) et l'anion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans des films de latex secs par spectroscopie Raman confocale. Cette méthode permet de mettre en évidence

des différences de concentration selon la localisation sur l'épaisseur (proche des interfaces ou à cœur, tel que montré en Figure II - 11). Les agrégats sont également visibles.

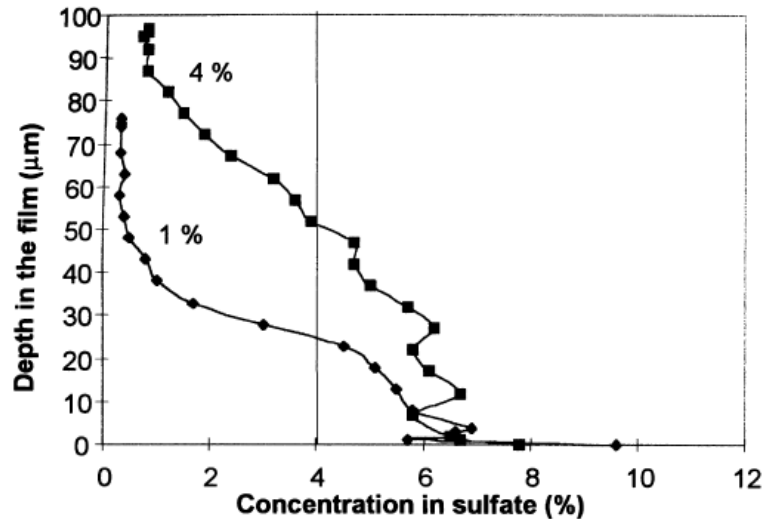
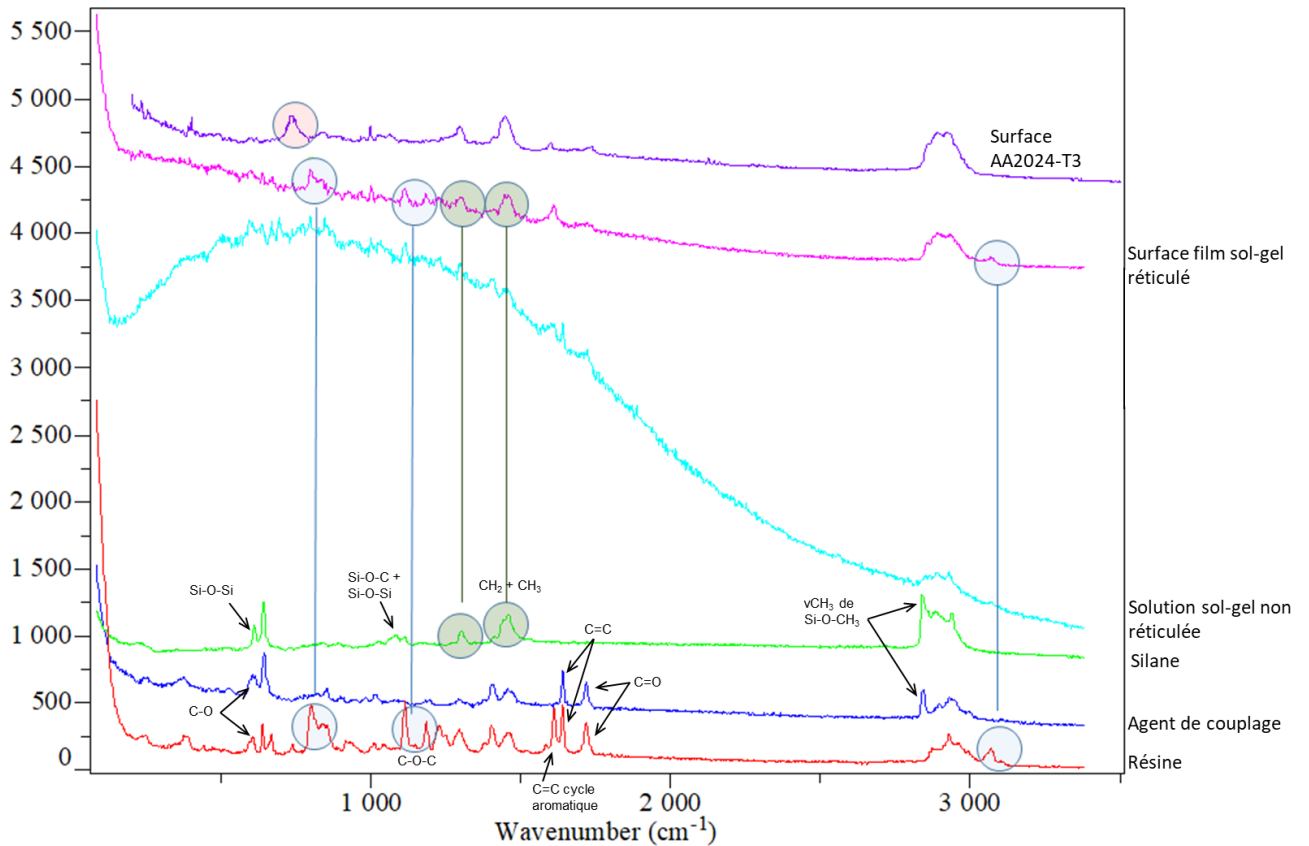


Figure II - 11 : Profils de distribution de l'ion sulfate en profondeur à 1% (losanges) et à 4% (carrés) dans des films en latex acrylate de butyle/acide acrylique. 0 µm correspond à l'interface film / substrat et la gamme 80-100 µm correspond à l'interface film/air. La ligne verticale correspond à la concentration nominale en  $\text{SO}_4^{2-}$  (4 %m) [19]

Cette technique a été mise en œuvre sur le film hybride sol-gel/polymère étudié. L'attribution des pics relevés est réalisée en comparant le spectre de la surface du revêtement hybride sol-gel/polymère avec les spectres des trois constituants principaux de la solution non réticulée : le *n*- alkyltriméthoxysilane, l'agent de couplage et le monomère méthacrylique fonctionnel (Figure II - 12). Le spectre Raman de la surface du film hybride comprend bien les fonctions chimiques caractéristiques des trois constituants principaux. Il est à noter que la focalisation du faisceau est bien à l'interface entre le revêtement et l'aluminium, mais l'acquisition du spectre du substrat aluminium prend aussi compte le revêtement au-dessus, d'où la présence d'autres signaux. Il a été vérifié que le spectre Raman du substrat aluminium n'interfère pas l'acquisition du spectre du revêtement.



**Figure II - 12 : Spectres Raman de la matrice hybride liquide et réticulée ainsi que des constituants de la solution hybride**

L'étude du film en profondeur a été réalisée sur un film hybride de 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La Figure II - 13 présente les spectres Raman de la matrice hybride appliquée sur un alliage d'aluminium 2024-T3 à quatre niveaux de profondeur différents. Les spectres se superposent, ne présentent ni décalage ni apparition de pic. Une analyse en composantes principales (ACP) ne fait pas ressortir de différences significatives entre les spectres. L'homogénéité visuelle du film est confirmée au niveau moléculaire par des spectres Raman identiques en profondeur et en surface. A la longueur d'onde d'acquisition ( $\lambda = 647 \text{ nm}$ ), la résolution spectrale est de  $2 \mu\text{m}^3$ , une cartographie à fine échelle n'est pas réalisable. La microscopie Raman dans les conditions testées ne permet pas d'apporter des informations précises quant à la structuration chimique du film.

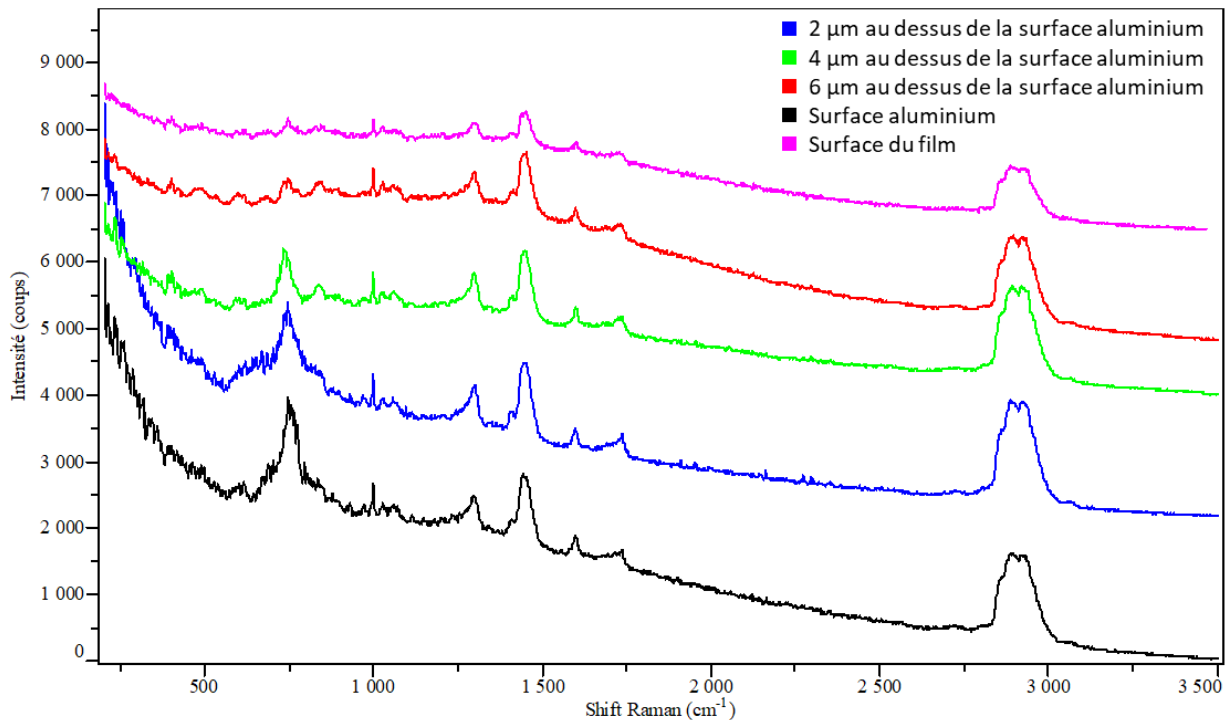


Figure II - 13 : Spectres Raman de la matrice hybride appliquée sur un alliage d'aluminium 2024-T3 plaqué, à quatre niveaux de profondeur différents

### b. Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide

Intuitivement, plus le réseau est condensé, mieux il résiste à la corrosion. La structure du réseau silicate est étudiée par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide. La rotation à l'angle magique (MAS) permet l'obtention de spectres résolus en RMN des solides en supprimant l'effet de l'anisotropie du milieu [20] et la polarisation croisée (CP) permet d'augmenter la sensibilité des noyaux rares. Le déplacement chimique et les degrés de condensation peuvent être déterminés. La notation  $T^n$  indique le nombre d'unités siloxanes attachées au silicium central [21]. Cette technique n'a pas été mise en œuvre au cours de ce projet puisque le choix d'explorer d'autres techniques de caractérisation a été retenu.

### c. Diffraction des rayons X (DRX)

Les études structurales sont réalisées en utilisant la diffraction aux rayons X (DRX). L'étude des diffractogrammes permet d'étudier le niveau d'ordre d'une mésostructure tel qu'un revêtement hybride sol-gel/polymère et de mettre en évidence une organisation dans le film [22], [23]. Les films hybrides n'étant pas monocristallins, la technique de la diffraction sur poudre est utilisée. Contrairement aux échantillons monocristallins pour lesquels des tâches de diffraction sont relevées, le



diffractionnement d'une poudre révèle des cercles concentriques spécifiques de la phase cristalline puisque la poudre est constituée de microcristaux présentant toutes les orientations cristallines possibles. Un tel diffractionnement est considéré comme une empreinte digitale d'une phase cristalline. L'identification de la phase cristalline caractérisée par les positions et les intensités des pics observés est possible par comparaison avec la base de données PDF (*Powder Diffraction File*) de l'ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

D'autres informations peuvent également être tirées des diffractionnements :

- *Le taux de cristallinité* : les polymères sont en général des matériaux semi-cristallins dont les diffractionnements présentent des pics et un signal large (correspondant au matériau amorphe). Le rapport d'intensité entre ces deux signaux permet de remonter au taux de cristallinité du polymère.
- *Etude du paramètre de maille* : la position des pics observés est uniquement reliée aux paramètres de maille de la phase cristalline. Il est ainsi possible de déterminer la périodicité de motifs pseudo-cristallins.

L'étude DRX n'est réellement adaptée qu'à l'étude de monocristaux ou de poudres cristallines. Elle n'est pas utilisable pour étudier la résolution de grosses structures (supérieures à 10 atomes). Des techniques de résolution à partir de poudres amorphes par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) sont l'objet de recherches mais nécessitent toujours l'utilisation de paramètres mesurés par DRX. Des mesures de DRX ont été réalisées sur un film similaire au revêtement hybride étudié, par Belon *et al.* [22]. Les spectres DRX obtenus sont présentés en Figure II - 14. Ces spectres montrent qu'il n'existe pas de réelle organisation cristalline, seulement une organisation à l'échelle moléculaire est identifiée. Par comparaison avec la littérature et par simulation moléculaire<sup>4</sup>, les distances observées sont attribuées ainsi :

- $d = 4,8$  et  $4,4$  Å correspondent à la période Si-O-Si,
- $d = 7,3$  et  $6,9$  Å correspondent à la longueur des parties organiques,
- $d = 12,8$  et  $13,9$  Å correspondent à la structure d'une chaîne organique double, liée de manière covalente à un squelette siloxane.

---

<sup>4</sup> La modélisation a été réalisée selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code Vienna ab-initio package (VASP).

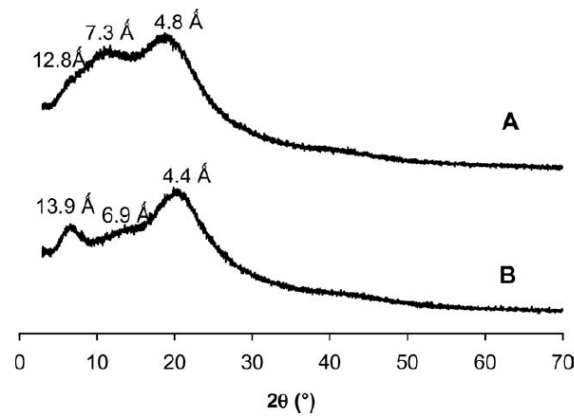


Figure II - 14 : Diffractogrammes DRX des films hybrides sol-gel/polymère réticulés sous UV à partir d'APTMS (3-Aminopropyltriéthoxysilane, A) et de MAPTMS (3-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane, B) [22]

L'auto-organisation des films hybrides est étudiée par des mesures DRX. Le motif de diffraction est enregistré par un diffractomètre PANanalytical X'Pert équipé avec la radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ nm}$ ), entre  $1$  et  $40^\circ$  à une vitesse de balayage de  $0,0084^\circ\text{s}^{-1}$ . Les films sont broyés à froid, au mortier et pilon avant mesure.

#### d. Les techniques de microscopie électronique

##### **Microscopie électronique à balayage**

Le MEB permet d'observer la morphologie de films hybrides. De Brito *et al.* [24] ont étudié la morphologie de réseaux époxy/acrylate interpénétrés selon la source d'irradiation (monochromatique ou polychromatique) et le taux de photoamorceur radicalaire (PAR). Les micrographies MEB sont reportées en Figure II - 15. Les auteurs expliquent qu'il n'est pas possible de conclure sur la présence de domaines concernant les échantillons polymérisés à  $366 \text{ nm}$ . En effet, la réticulation des fonctions diméthacrylate n'est que partielle et des monomères résiduels restent présents. Au contraire, les échantillons réticulés sous lumière polychromatique présentent une légère séparation des deux phases polymères dont les contours ne sont pas nets. La taille des domaines augmente avec le taux de photoamorceurs, passant de  $80 \text{ nm}$  à  $0,5 \text{ \%m}$  à  $160$  voire  $250 \text{ nm}$  à  $2 \text{ \%m}$  de photoamorceur. La taille des domaines reste cependant inférieure aux longueurs d'ondes visibles ( $400 \text{ nm}$ ), suggérant une bonne interpénétration des réseaux.

Des observations similaires ont été réalisées au cours de ce projet et sont présentées dans le Chapitre III.

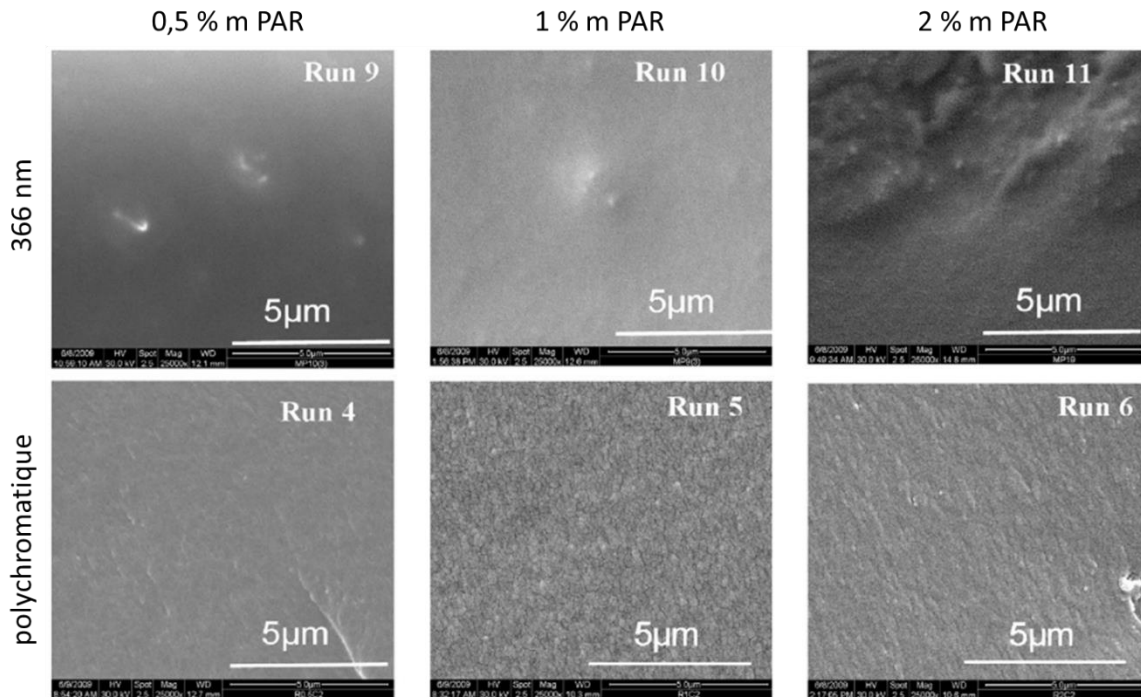


Figure II - 15 : Micrographies MEB des réseaux diméthacrylate / epoxyde réticulés à 366 nm à une intensité lumineuse de 15 mW/cm<sup>2</sup> (Run 9, Run 10, Run 11) et sous irradiation polychromatique (lampe type H montée sur un convoyeur UV, à la vitesse 10 m/min, UVA : 440 mJ/cm<sup>2</sup>, UVB : 430 mJ/cm<sup>2</sup>, UVC ; 90 mJ/cm<sup>2</sup>, UVV ; 480 mJ/cm<sup>2</sup> (Run 4, Run 5, Run 6) [24]

La résolution spatiale et analytique du MEB peut être limitée selon l'appareil utilisé. Pour contrer cette limite, des analyses plus précises peuvent être couplées [25] : Spectroscopie d'électrons Auger (AES), XPS, ToF-SIMS, MET. Ces techniques sont présentées ci-après.

### **Microscopie électronique en transmission (MET)**

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'obtenir des images dont la résolution est de l'ordre de 1-2 Å grâce à des électrons à haute énergie arrivant de manière incidente sur des échantillons ultra-minces. Les signaux détectés sont les électrons transmis, secondaires, diffusés et les rayons X. Par rapport au MEB, le MET a une meilleure résolution spatiale mais exige une préparation des échantillons bien plus minutieuse, pouvant être contraignante et limitante. La cartographie élémentaire possède une résolution ultime. Des informations cristallographiques sur de petites zones peuvent être étudiées.

Les films hybrides appliqués sur un substrat aluminium sont également observés en MET. Des sections ultra fines de films sont découpées par un ultramicrotome équipé d'une lame en diamant. La morphologie des films est observée en utilisant un

microscope Hitachi H9000-NAR avec une tension d'accélération de 300 kV. Un détecteur EDX Si(Li) permet de réaliser des analyses élémentaires semi-quantitatives.

### **Ellipsométrie**

L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation et d'analyse des surfaces basée sur le changement d'état de polarisation de la lumière, par réflexion de la lumière sur la surface plane d'un matériau. Cette technique permet de déterminer de nombreuses caractéristiques parmi lesquelles :

- La mise en évidence de différences locales de densité,
- La mesure des constantes optiques des matériaux,
- La mesure de l'épaisseur de couches minces (du nanomètre au micromètre) telles que les couches antireflets, couches d'or, de silice ou de silicium dans les circuits intégrés,
- L'analyse des couches de protection (électrodéposition, dépôt plasma, polymères), traitement de surface par recuit (application dans la métallurgie),
- La mesure de rugosité d'une surface.

Chou *et al.* [26] ont appliqué la technique de l'ellipsométrie à la mesure de l'épaisseur d'un film hybride organique-inorganique déposé sur un substrat en acier inoxydable 304. Les épaisseurs mesurées sont de l'ordre de 200 nm avec un écart-type maximal de 3 nm.

L'intérêt pour l'étude d'un film hybride sol-gel/polymère est la mise en évidence de différences locales de densité. Les limitations rencontrées sont la nécessité d'un échantillon isotrope et transparent déposé sur une surface modèle et dont l'épaisseur ne dépasse pas le micromètre. Ces limitations ne permettent pas ce type de mesure dans notre cas puisque le revêtement étudié a une épaisseur comprise entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ .

### **II. 1. 2 Les dimensions du réseau**

La chromatographie par perméation de gel (GPC), également appelée chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est utilisée pour des mesures de masse molaire, de conformation, de structure et de taille de polymères. Cette technique sépare les molécules dissoutes selon leur taille en les pompant dans des colonnes

spéciales contenant un matériau de garniture microporeux. A mesure que l'échantillon est séparé et élué de la colonne, un ou des détecteurs mesurent la distribution de la masse molaire absolue, la taille des molécules, la viscosité intrinsèque et donne des informations sur la structure macromoléculaire, l'agrégation, la conformation et la ramification.

Cette méthode n'est cependant pas adaptée à l'étude du matériau de ce projet. En effet, il s'agit d'un revêtement hybride de type II, dont les phases organique et inorganique sont reliées par des liaisons chimiques fortes. Les chaînes organiques ne sont donc pas solubles (test réalisé dans du THF) et le matériau ne peut pas être analysé.

### II. 1. 3 L'intégration de l'inhibiteur de corrosion

#### a. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)

La distribution de pigments inhibiteurs de corrosion et leurs densités sont investiguées par MEB, sur des coupes de revêtements. La Figure II - 16 montre les images MEB et les cartes EDS d'une peinture primaire dont il est mis en évidence que les pigments contiennent du praséodyme et du calcium. De plus, les particules sont distribuées de manière homogène dans le film.

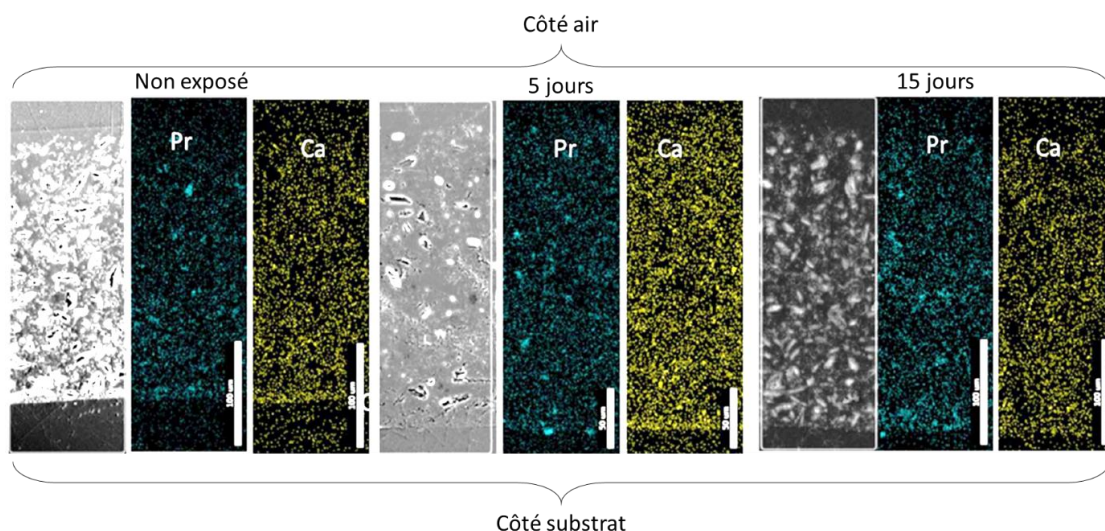


Figure II - 16 : Images MEB et cartographies EDS correspondantes d'une peinture primaire exposée à une solution 0,1 M NaCl à 25°C jusqu'à 15 jours

Des observations similaires sont exposées dans le Chapitre IV.

b. Techniques de tomographie

**Micro-tomographie aux rayons X**

La micro-tomographie aux rayons X est une technique non-destructrice utilisée pour la reconstruction 3D des structures internes d'un échantillon à partir de la radiographie X sur 360° via des mesures liées au coefficient d'absorption du matériau.

Afin d'imager les surfaces des revêtements étudiés, des essais de micro-tomographie à rayons X ont été mis en œuvre sur le revêtement contenant l'inhibiteur de corrosion et la silice gélifiante (Figure II - 17). La résolution de 3,7  $\mu\text{m}$  est insuffisante pour visualiser les particules d'inhibiteur de corrosion, dont le diamètre moyen est de 3  $\mu\text{m}$ . Ainsi, cette technique ne permet pas d'apporter des informations quant à l'homogénéité de la distribution des particules.

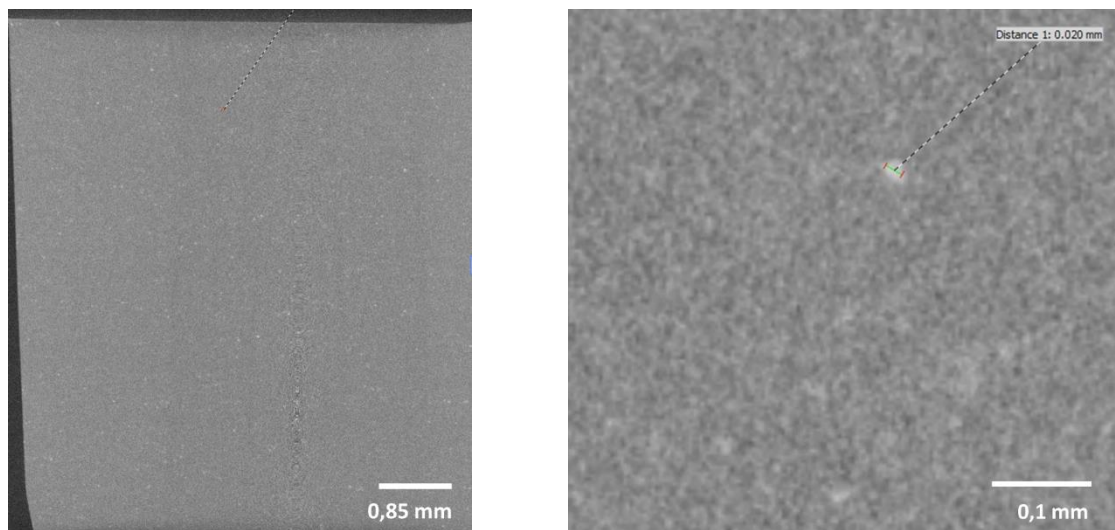


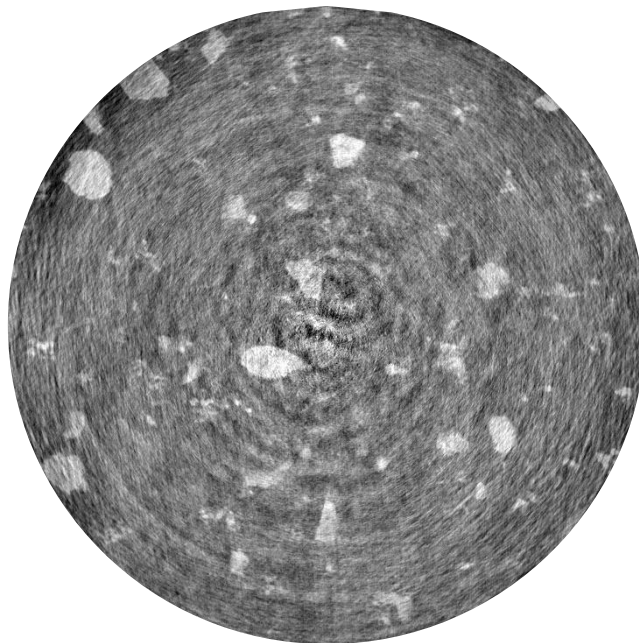
Figure II - 17 : Microtomographie aux rayons X du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant l'inhibiteur de corrosion et le gélifiant, appliqué sur un alliage d'aluminium 2024-T3 à une épaisseur d'environ 25  $\mu\text{m}$

**Nano-tomographie des rayons X par synchrotron**

L'imagerie aux rayons X réalisée par synchrotron permet d'explorer la matière et notamment des matériaux. Le synchrotron Européen de Grenoble (ESRF, *European Synchrotron Radiation Facility*) développe des techniques d'imagerie pour l'étude de matériaux en 3 dimensions, sur plusieurs de ses lignes de lumières, dont la ligne ID19 est dédiée à l'imagerie aux rayons X. Plusieurs techniques d'imagerie sont développées pour améliorer la qualité des images et accéder à de nouvelles informations. La technique adaptée à l'étude des films est la microtomographie,

permettant d'étudier de manière non destructive la microstructure des matériaux, en fournissant une image 3D à résolution submicronique [27]. Le champ de vue de la reconstruction 3D est conditionné par le choix de la résolution (résolution en pixel \* 2560 = champ de vue en nm). La meilleure résolution est un pixel de largeur 25 nm. Les échantillons sont préparés par ultra-microtomie.

Cette technique a été appliquée pour visualiser en 3D l'inhibiteur de corrosion dans le revêtement hybride sol-gel/polymère étudié. Des informations morphologiques sont communiquées dans le Chapitre IV. La résolution étant fine, une nanostructuration aurait pu être révélée. Une image du revêtement hybride contenant l'inhibiteur de corrosion appliqué sur un alliage d'aluminium 2024-T3 est montrée en Figure II - 18.



**Figure II - 18 : Image du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant l'inhibiteur de corrosion réalisée au synchrotron par nano-tomographie des rayons X (diamètre de l'image : 17,5  $\mu\text{m}$ )**

La zone foncée n'est pas homogène mais cela ne semble pas être due à l'hétérogénéité de la matrice. Les artefacts visibles sont liés à la diffraction et sont expliqués par le fait que l'interface imagée soit fine et au contact de l'air, créant beaucoup de franges laissant des structures dans le volume final. Ainsi, une séparation des phases organiques et inorganiques n'est pas clairement mise en évidence.

### II. 1. 4 Les propriétés thermomécaniques

La température de transition vitreuse  $T_g$  est déterminée par analyse dynamique mécanique (DMA) ou calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette température, qui correspond à la phase amorphe des groupements polymères organiques, est caractéristique de chaque matériau. Le suivi de cette température caractéristique permet de déterminer le taux de réticulation d'un matériau polymère. Idéalement la température de transition vitreuse doit être connue dans le cas du film sec et du film humide. Cette caractéristique est associée à la façon dont la résistance du film varie avec la température. La température de transition vitreuse influence la prise en eau du film, la résistance ionique, mais aussi la vitesse de relargage des espèces inhibitrices (ou agressives) du revêtement [28]. En plus d'influencer la prise en eau et la résistance ionique dans un revêtement, la  $T_g$  a également un impact sur la vitesse de migration des espèces agressives (ou inhibitrices) [28]. Li *et al.* [29] expliquent que l'utilisation d'un revêtement à des températures supérieures à la  $T_g$  entraîne une perte de protection par effet barrière puisque le polymère passe à l'état caoutchoutique, avec une augmentation de la mobilité moléculaire et du volume libre. La diffusion des espèces perméantes et la conductivité du revêtement sont augmentées.

#### a. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC permet d'analyser les caractéristiques thermiques liées aux changements d'état physique (transition vitreuse, fusion ...) ou chimique (réticulation ...) des matériaux polymères *via* la mesure du flux de chaleur. Cette technique d'analyse consiste à soumettre l'échantillon à un cycle thermique contrôlé. En général, il s'agit d'un balayage en température dans une atmosphère spécifiée, afin d'éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. L'appareil fonctionne par la méthode de « compensation de puissance ». C'est-à-dire que le système fournit une quantité de chaleur et mesure la quantité de chaleur nécessaire au maintien de l'échantillon et de la référence (par exemple, l'air) à la même température, lorsque le matériau à analyser subit un phénomène de transition thermique.

De nombreux essais ont été réalisés pour mesurer la température de transition vitreuse de la matrice hybride. L'instrument utilisé est une DSC de la marque METTLER TOLEDO, modèle DSC 1, STAR System. L'instrument est initialement calibré avec un



échantillon d'indium. Les essais sont réalisés sous atmosphère inerte (gaz N<sub>2</sub>) avec une masse d'échantillon d'environ 10 mg, dans un creuset en aluminium. Les échantillons sont des morceaux de film décollés d'un substrat en polypropylène ou bien par photopolymérisation directement dans le creuset en aluminium. L'échantillon est soumis à une étape de chauffe depuis la température ambiante jusqu'à 250°C, à plusieurs vitesses comprises entre 10 et 25 °C.min<sup>-1</sup>. Les thermogrammes sont traités à l'aide du logiciel STAR SW 12.10.

Dans tous les cas, les flux de chaleur mesurés ne permettent pas de distinguer les caractéristiques thermiques des films hybrides (Figure II - 19). En effet les fluctuations d'enthalpie ne sont pas suffisamment contrastées. L'étude de la réponse mécanique d'un matériau soumis à une rampe de température, par analyse mécanique dynamique, peut permettre une mesure de la T<sub>g</sub>.

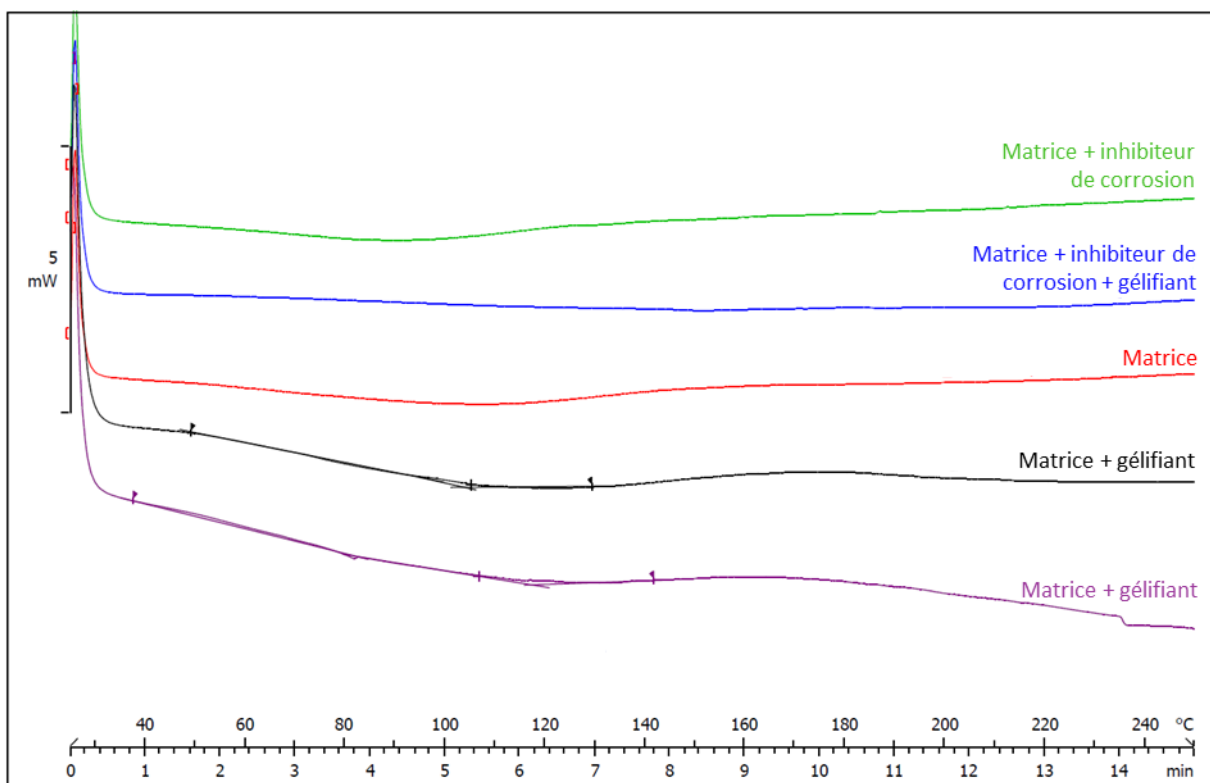


Figure II - 19 : Courbes DSC des revêtements hybrides sol-gel/polymère avec ou sans charge (inhibiteur de corrosion et/ou silice gélifiante), réticulés dans le creuset en aluminium, entre 25 et 240°C, à 15°C/min

*b. Analyse mécanique dynamique (DMA)*

La DMA permet de suivre la viscoélasticité d'un matériau par analyse thermique et sollicitation mécanique (en mode traction par exemple). Selon l'allure des courbes

thermo-mécaniques obtenues, les propriétés viscoélastiques des matériaux hybrides photo réticulés sont investiguées. Plusieurs paramètres sont déduits :

- les modules complexes d'Young (noté  $E^*$ ) et de Coulomb ( $G^*$ ), et la viscosité complexe ( $\eta^*$ ),
- le facteur d'amortissement, tangente delta ( $\tan \delta$ ), défini comme le ratio entre le module de perte et le module de conservation,
- la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), dépendante de la fréquence et associée au maximum du facteur de perte  $\tan \delta$ .

En plus de la lecture directe de la température de transition vitreuse, correspondant au maximum de  $\tan \delta$ , la DMA permet d'atteindre des informations supplémentaires, bien que moins précises, détaillées par Marasinghe *et al.* [30] :

- La largeur à mi-hauteur du module de perte donne une indication sur l'hétérogénéité du réseau polymère (plus c'est large, plus le réseau polymère est hétérogène),
- Le module du plateau caoutchoutique (si visualisable) donne des informations sur la densité de réticulation.

Dans notre cas, la température de transition vitreuse a été mesurée et est présentée dans le Chapitre III. Les mesures de  $T_g$  sont réalisées sur une machine DMA modèle Q-800 de TA Instrument. Les films hybrides sol-gel/polymères sont réticulés sur un substrat en polypropylène puis décollés afin de manipuler des films libres. Les échantillons sont découpés sous la forme rectangulaire (largeur 10 mm, longueur 15 mm et épaisseur  $20 \pm 5 \mu\text{m}$ ). Les films sont sollicités en mode traction à une fréquence de 1 Hz, une amplitude de  $40 \mu\text{m}$ , une rampe de chauffe de  $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , entre la température ambiante et  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ce balayage en température permet de suivre les évolutions du module de conservation  $E'$ , de perte  $E''$  et de  $\tan \delta$  et les données seront présentées en Chapitre IV. Les données ne permettent cependant pas d'atteindre les informations complémentaires mentionnées (informations trop imprécises ou inatteignables).

### c. Nanoindentation

La pénétration d'un indenteur en diamant en forme d'une pyramide (type Berkovich) sur la surface d'un matériau laisse une empreinte en forme de carré. La longueur des

diagonales pour une force d'appui donnée donne la mesure de la dureté. La méthode d'indentation Vickers est la méthode la plus utilisée pour la mesure de la dureté [1]. Plusieurs mécanismes ont lieu durant l'indentation : déformation élastique, densification récupérable, densification irrécupérable et déformation plastique. Dans le cas des films hybrides sol-gel/polymère, un mélange complexe de ces mécanismes peut se produire. La nanoindentation est réalisée sur une profondeur de l'ordre du micromètre mais cela implique une large surface écrasée (plusieurs micromètres de diagonale). La dureté (pression de contact) et le module de Young du revêtement sont déterminés à partir des mesures de la charge en fonction de la profondeur de pénétration de l'indent, au cours d'un cycle complet de charge et de décharge.

Les mesures mécaniques présentées dans le Chapitre III sont réalisées en surface des revêtements hybrides appliqués sur un alliage d'aluminium 2024-T3 traité. Les essais sont effectués grâce au nanoindenteur XP (MTS Nano Instruments), équipé d'une pointe Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire) et utilisé à température ambiante ( $23 \pm 2$  °C). Une force normale est appliquée afin d'indenter à une profondeur de 1500 nm à une vitesse de déformation de  $0,05 \text{ s}^{-1}$ . La phase de chargement est suivie d'une stabilisation à la charge maximale pendant 20 secondes, suivie d'une phase de décharge à une vitesse de  $10 \mu\text{N}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le module élastique E et la dureté H sont obtenus à partir de la courbe obtenue lors de la phase de décharge. Le modèle utilisé pour le calcul du module et de la dureté est celui développé par Oliver et Pharr [31]. Il s'agit du modèle le plus largement utilisé dans le domaine de la nanoindentation [32], [33].

En plus des mesures mécaniques, ces essais ont révélé une capacité de relaxation du revêtement. En effet, après indentation sur 1500 nm de profondeur, l'indent laisse une trace résiduelle à environ 600 nm de profondeur (Figure II - 20 (a)). Dès 10 min après le retrait de l'indent, cette trace n'est plus visible (observation MEB). L'image en Figure II - 20 (b) montre la localisation de la trace attendue. Ainsi, le revêtement a une capacité de relaxation notable. Sa capacité d'autocicatrisation par un dommage plus important (rayure au cutter) n'a pas été démontrée.

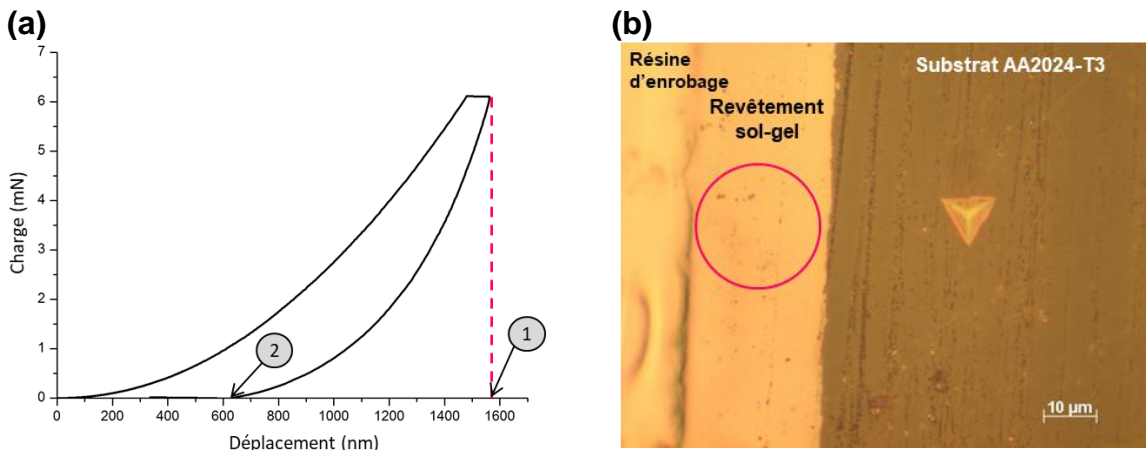


Figure II - 20 : (a) courbe d'indentation (charge en fonction de la profondeur de pénétration de l'indent) et (b) image au microscope optique de la matrice hybride, la trace résiduelle est attendue dans la zone définie par le cercle rose

## II. 2 La caractérisation de la surface du revêtement

### II. 2. 1 La rugosité de surface

Les analyses de topographie de surface avec et sans contact permettent d'étudier la propagation de défauts tels que des rayures.

La microscopie à contraste de phase est utilisée pour voir les défauts dont la hauteur est de l'ordre du nanomètre et dont l'étendue est de l'ordre du millimètre à la surface des miroirs. On peut ainsi observer :

- Les défauts
- Les poussières, rayures
- La rugosité

Les mesures réalisées n'apportent pas d'informations sur la caractérisation du revêtement en lien avec l'efficacité contre la corrosion ni sur l'action de l'inhibiteur de corrosion.

### II. 2. 2 La microscopie à force atomique

La microscopie AFM est une technique riche qui permet l'étude d'une surface à l'échelle atomique puisque les résolutions latérale et verticale sont inférieures à l'Angström pour des topographies de surface [34]. En plus de l'imagerie haute résolution, des modes d'acquisition variés permettent d'obtenir plusieurs types d'informations sur la surface d'un matériau étudié, telles que les mesures de module

de Young, d'adhérence. Une description plus détaillée du fonctionnement de l'AFM est donnée en Annexe 2. Les analyses AFM réalisées sont expliquées dans le Chapitre III.

### III La diffusion des éléments

Contrairement à l'acier, l'aluminium pur ne corrode pas en présence d'humidité neutre. En effet, sa surface est protégée par une couche naturelle d'oxyde d'aluminium, empêchant l'oxygène et l'eau d'entrer en contact avec l'aluminium sous-jacent. Il n'y a donc pas de quantité de référence en oxygène ou en eau provoquant la corrosion. La quantité d'oxygène ou d'eau critique dépend de nombreux paramètres :

- La nature de l'alliage d'aluminium et la quantité de composés intermétalliques en surface. Les composés intermétalliques ne sont pas protégés naturellement et sont sensibles à l'eau et l'oxygène,
- Les défauts de la couche naturelle d'oxyde d'aluminium : des fissures et des éléments agressifs (acides, bases) dissolvant la couche mettant à nu l'aluminium.

L'acidité ou l'alcalinité d'un environnement affecte significativement la protection anti-corrosion de l'aluminium. Tel qu'expliqué dans le Chapitre I, aux bas et hauts pH, l'aluminium est actif et n'est pas immunisé. Quand l'aluminium est exposé à des conditions alcalines, de la corrosion apparaît et quand le film d'oxyde est localement perforé, une attaque accélérée a lieu puisque l'aluminium est attaqué plus rapidement que son oxyde en conditions alcalines. Une piqûre apparaît. En conditions acides, l'oxyde est attaqué plus rapidement que l'aluminium, il en résulte une attaque plus généralisée [6].

La perméation de l'eau et de la vapeur d'eau à travers un revêtement résulte de deux facteurs : la solubilité et la diffusion [35]. La solubilité est définie comme la quantité d'eau maximale présente dans le revêtement à l'état gonflé. Le coefficient de diffusion est relatif à la mobilité des molécules d'eau à travers le revêtement et répond à la première loi de Fick. La pénétration d'eau dans le revêtement protecteur est souvent accompagnée d'ions tels que les chlorures. Dans ce cas, la solution électrolytique est accumulée sous le film et des réactions électrochimiques provoquent la corrosion à l'interface entre le revêtement et le substrat [36]. L'eau interagit avec une matrice polymère sous deux formes : l'eau libre et l'eau liée [37]. L'eau libre peut siéger dans

le volume libre du réseau polymère et ainsi former des clusters d'eau libre. L'eau liée est connectée aux groupements polaires des chaînes polymères par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, responsables du gonflement du réseau. Le dioxygène et l'eau sont, au moins dans une certaine mesure, utiles à la formation et au maintien de l'état passif de l'aluminium. Mais une perméabilité trop importante de l'une ou de l'autre de ces espèces sera nuisible. Des mesures de perméabilité ne permettent qu'une analyse qualitative de comparaison avec des systèmes protecteurs dont les perméabilités et les performances anti-corrosion sont connues. La mobilité ionique à travers le revêtement protecteur doit quant à elle être minimisée.

Le transport d'une molécule de gaz (ou vapeur d'eau) au travers une membrane homogène peut être décrit par trois étapes :

- Condensation du gaz sur la face correspondant à la plus haute pression partielle du gaz,
- Diffusion du gaz au travers de la membrane (lié au gradient de concentration),
- Evaporation en sortie de la membrane.

Qu'il s'agisse de la perméabilité à l'eau ou de la perméabilité au dioxygène, la cinétique de diffusion idéale de l'eau ou d'un gaz à un gradient de concentration stable est donnée par la première loi de Fick :

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (13)$$

$J$  est le flux de diffusion de l'espèce considérée,  $D$  est le coefficient de diffusion (en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $dC/dx$  correspond au gradient de concentration. Cette équation est adaptée pour déterminer la quantité d'eau ou de gaz traversant un film, par unité de surface. Dans le cas d'un film protecteur, le gradient de concentration  $dC/dx$  est uniforme sur l'ensemble du film et est la force motrice de la diffusion. Ce gradient étant souvent inconnu, le transport d'une espèce au travers d'un film est souvent exprimé par le coefficient de perméabilité défini par l'équation (14) :

$$P = D \cdot S \quad (14)$$

$P$  est le coefficient de perméabilité et  $S$  est la surface de l'échantillon.

En régime permanent, le flux de perméation est lié à la perméabilité  $P$  par l'équation (15) :

$$J = \text{constante} = D \frac{C_1 - C_2}{e} = D \cdot S \cdot \frac{p_1 - p_2}{e} = P \cdot \frac{\Delta p}{e} \quad (15)$$

avec  $e$  l'épaisseur et  $\Delta p$  la différence de pression. Le flux de perméation  $J$  est appelé OTR (*Oxygen Transmission Rate*) dans le cas de la perméabilité au dioxygène et WVTR (*Water Vapor Transmission Rate*) dans le cas de la perméabilité à la vapeur d'eau. Pour pouvoir comparer des films entre eux, ces flux sont normalisés par rapport à la surface et l'épaisseur.

Le principe des tests de perméation consiste à fixer la pression partielle en perméant sur l'une des faces de l'échantillon et à mesurer le flux de gaz traversant le film de l'autre côté.

### III. 1 La diffusion de l'eau

#### III. 1. 1 La perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau d'un revêtement est étudiée par la méthode de la coupelle (norme ASTM D1653-13, *Payne cup method*) et les résultats sont présentés dans le Chapitre III. La méthode de la coupelle humide a été mise en œuvre (Figure II - 21). Puisqu'un film hybride libre d'une surface de 7,5 cm<sup>2</sup> n'est pas manipulable, les revêtements sont appliqués sur des films d'acide polylactique (PLA). Les revêtements étudiés au cours de ce projet sont comparés aux deux revêtements commerciaux décrits dans le chapitre IV. Le film à étudier est scellé au-dessus d'une coupelle contenant de l'eau. L'ensemble est placé dans une enceinte climatique à atmosphère contrôlée (50 % d'humidité relative à 23°C). La pesée périodique des coupelles permet de déterminer la quantité de vapeur d'eau présente au sein de la cellule ayant traversé le film, par unité de temps. Lorsque la perte de masse est linéaire sur au moins quatre points, un état stable est atteint.

Le taux de transmission de la vapeur d'eau (WVT, *Water Vapor Transmission*) correspond à la pente de la perte de masse normalisée (divisée par la surface d'échange) par rapport au temps. Le calcul correspondant est :

$$WVT = \frac{\Delta m / S}{t} \quad (16)$$

$WVT$  est en  $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ,  $\Delta m$  est la perte de masse sur le temps  $t$  correspondant.

La perméabilité à la vapeur d'eau est le rapport du taux de transmission à la différence de pression de la vapeur d'eau entre les deux faces du film étudié.

$$WVTR = \frac{\Delta m}{S \cdot t \cdot \Delta p} \quad (17)$$

$\Delta p$  est la différence de pression ( $\Delta p = p_{v \text{ sat}} \cdot (R_1 - R_2)$ ), où  $p_{v \text{ sat}}$  est la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du test, soit 21,07 mmHg ou 0,028 atm à 23°C,  $R_1$  et  $R_2$  sont les humidités relatives de la source et de la sortie de vapeur, respectivement.

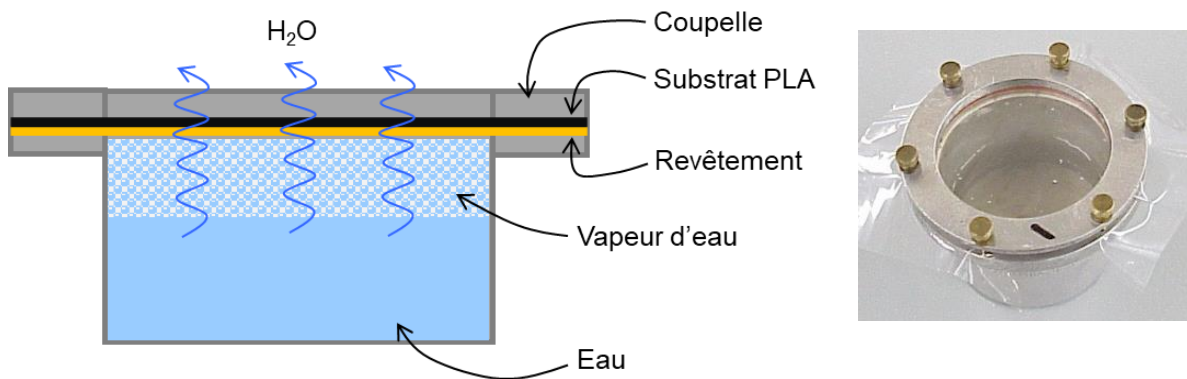


Figure II - 21 : Schéma du montage de perméabilité à la vapeur d'eau et photographie d'une coupelle

La détermination de la perméabilité à l'eau du revêtement se fait en soustrayant la perméabilité du film de PLA soumis au même traitement UV que les revêtements réticulés sous UV, selon l'équation :

$$\frac{e_{tot}}{WVTR_{tot}} = \frac{e_{substrat}}{WVTR_{substrat}} + \frac{e_{revêtement}}{WVTR_{revêtement}} \quad (18)$$

### III. 1. 2 L'absorption d'eau

La prise en eau est souvent estimée par gravimétrie [38]. La microbalance à cristal de quartz permet la mesure de gonflement à l'eau de l'ordre de quelques nanogrammes d'eau par  $\text{cm}^2$  de film. Cette méthode considère que le gain en masse est corrélé au gonflement à une densité constante. L'inconvénient de cette méthode est le lessivage



des composés solubles (initiaux ou générés *in situ*) au fur et à mesure du test, sous-estimant la prise en eau réelle du film. Cette technique est trop sensible pour un film d'une épaisseur d'environ 25  $\mu\text{m}$ .

La diffusion de l'eau à travers un revêtement organique est aussi estimée à partir de la mesure de la capacitance, par spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction du temps [39]. L'avantage de cette technique est la prise en compte du substrat, la capacité à mesurer simultanément la prise en eau et de prédire les performances anti-corrosion d'un revêtement.

Les mesures de capacitance du revêtement réalisées au cours de cette thèse sont calculées sur la base de l'approximation d'un condensateur plan selon l'équation :

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d} \quad (19)$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du revêtement,  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $A$  est l'aire de la surface exposée et  $d$  est l'épaisseur du film. Puisque la constante diélectrique d'un polymère a un ordre de grandeur inférieur à celle de l'eau, pendant l'immersion dans l'eau ou une solution électrolytique, la contribution de l'eau à la constante diélectrique domine sa valeur. Ainsi, les changements en quantité d'eau dans le revêtement sont directement lus à travers la valeur de la constante diélectrique. Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature pour estimer la fraction volumique de l'eau dans le revêtement. Le modèle le plus couramment utilisé pour estimer la prise en eau ( $\phi$ ) est celui proposé par Brasher et Kingsbury [38] :

$$\phi = k \frac{\log(C_t/C_0)}{\log \varepsilon_{H_2O}} \quad (20)$$

où  $C_t$  est la capacitance à l'instant  $t$ ,  $C_0$  est la capacitance initiale du revêtement (sec),  $\varepsilon_{H_2O}$  est la constante diélectrique de l'eau, et  $k$  tient compte d'un possible gonflement du revêtement pendant l'immersion. Cette équation considère la diffusion homogène de l'eau dans la matrice, l'absence d'interaction entre le solvant et le polymère et l'absence de gonflement du revêtement [37]. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir détecter de faibles quantités d'eau puisque la différence entre la constante diélectrique de l'eau (environ 80) et les constantes diélectriques des matériaux organiques (entre 3 et 8) est élevée.

Plusieurs études ont été menées afin de comparer ces méthodes de mesure de flux d'eau à travers des revêtements. Parmi elles, Vosgien Lacombe [40] *et al.* ont comparé la prise en eau de films époxy-amine mesurée par analyse électrochimique (équation de Brasher-Kingsbury) et par gravimétrie dans une solution NaCl 3 %m. Ils montrent que l'équation de Brasher-Kingsbury surestime la prise en eau bien que les mesures de gonflement par SIE et gravimétrie soient similaires. Cette différence peut être expliquée en termes d'effets géométriques (phénomène de gonflement).

### III. 2 La perméabilité de la matrice aux gaz

Les tests de perméabilité au dioxygène sont réalisés grâce à un appareil Oxysens 4000B équipé d'une chambre de perméation adaptée aux films, répondant à la norme ASTM F3136-15. Toutes les mesures sont réalisées à 23°C et 50 % HR. La chambre de perméation est une cellule divisée en deux parties par le film étudié (Figure II - 22). La chambre supérieure est connectée avec un capteur UV sensible à la quantité d'oxygène. Cette dernière chambre est purgée à l'azote et la chambre inférieure est purgée au dioxygène. L'expérience consiste à suivre la quantité d'oxygène atteignant la cavité supérieure en fonction du temps. Le logiciel Oxysens Gen-II utilise l'évolution de la concentration en oxygène pour déterminer le taux de transmission en dioxygène (OTR). Les mesures d'OTR sont relatives à l'épaisseur du film et aux pressions partielles entre les atmosphères riches et pauvres en dioxygène. Les mesures sont donc normalisées selon l'équation (21) :

$$OP = \frac{OTR \cdot e}{\Delta p} \quad (21)$$

$OP$  est la perméabilité au dioxygène ( $\text{mL} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ),  $e$  est l'épaisseur du film, et  $\Delta p$  est la différence de pression partielle d'oxygène (Pa). Dans le cadre de nos mesures,  $\Delta p$  vaut 0,21 atm, soit  $2,127 \cdot 10^4$  Pa. Les résultats sont présentés dans le Chapitre IV.

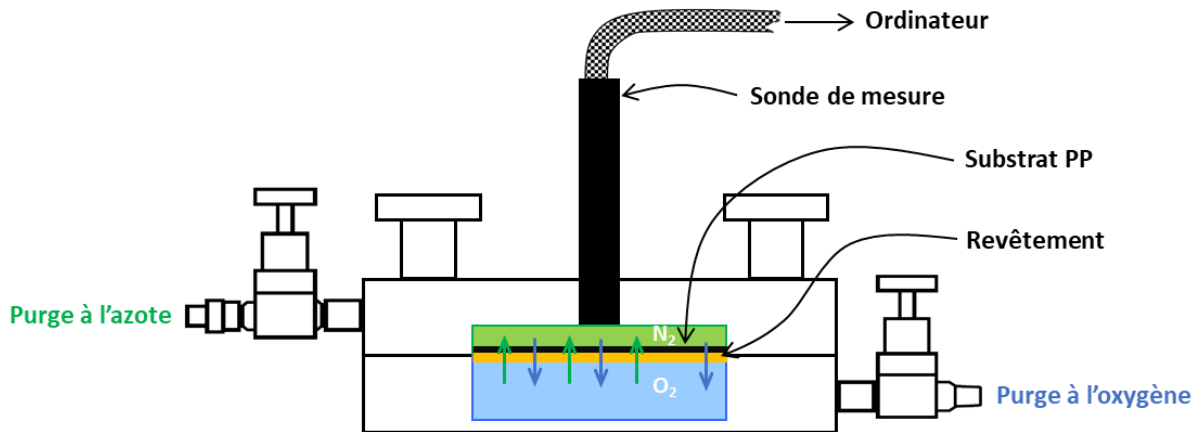


Figure II - 22 : Schéma de la chambre de perméation au dioxygène

### III. 3 Conséquences de l'hydrolyse : l'adhérence humide

La sonde de Kelvin à balayage (*Scanning kelvin Probe*) est une technique électrochimique locale non destructive de mesures *in situ* des potentiels d'électrodes d'une interface métal/revêtement immergée dans une solution électrolytique [41]. Cette méthode est utilisée pour déterminer les mécanismes de corrosion et la perte d'adhérence *via* la mesure de la distribution du potentiel électrochimique d'une surface métallique ou d'une interface entre le métal et le revêtement [42]. Il s'agit d'une variante sans contact de la spectroscopie à force atomique (AFM). Cette technique révèle des informations liées à l'interface entre le métal et le revêtement suivant les conditions d'exposition : le film sans pollution, avec une blessure ou en présence d'un contaminant. Les régions à faible potentiel révèlent une dissolution anodique active de l'aluminium (tête active d'un filament de corrosion filiforme) [43]. Les produits de corrosion peuvent être identifiés par IR/EDS. Des mesures ont été réalisées et sont exposées dans le Chapitre IV.

## IV Performances anti-corrosion du revêtement

### IV. 1 Etude du mécanisme de l'inhibition de la corrosion

L'inhibition de la corrosion est expliquée par la mobilité de l'inhibiteur de corrosion dans le revêtement et sa capacité à migrer vers les zones défectueuses à protéger. En parallèle, des mesures électrochimiques permettent d'observer et quantifier le niveau de protection apporté par un revêtement au métal sous-jacent.

a. Diffusion et migration de l'inhibiteur de corrosion

La diffusion de l'inhibiteur de corrosion est une conséquence de l'hydrolyse mais entre en jeu dans le mécanisme de l'inhibition de la corrosion. En effet, la diffusion de l'eau entraîne une hydrolyse de certains groupements chimiques qui ont la possibilité de diffuser à travers le film. L'inhibiteur de corrosion utilisé, un pigment composé de silice enrobée de calcium, est donc amené à se modifier en présence d'eau, à être lessivé. Il est également attendu qu'il ait la capacité de migrer vers les endroits défectueux, sièges de l'initiation de la corrosion. Ainsi, son relargage en présence de solutions aqueuses est à étudier. Sa capacité à migrer sur une zone métallique à protéger est étudiée en mettant en contact l'eau contenant les espèces lessivées et un échantillon de métal nu.

**Le relargage**

Un premier test est le relargage des espèces actives du pigment inhibiteur de corrosion en présence d'eau. Mais les tests de corrosion réalisés sur l'extrait aqueux du pigment sont d'un intérêt limité [28]. En effet, l'environnement à l'intérieur du revêtement est très différent de l'environnement d'un pigment libre d'interagir directement avec l'eau. L'apparence d'un échantillon métallique après immersion dans l'extrait aqueux précise qualitativement l'apport de l'inhibiteur de corrosion. Les tests les plus représentatifs sont réalisés sur le lixiviat issus de l'échange entre le revêtement formulé et une solution agressive (solution saline, acide ou basique).

Dans le cadre de cette étude, le relargage de l'inhibiteur de corrosion depuis le revêtement hybride sol-gel/polymère a été étudié au contact des solutions salines décrites dans le Tableau II - 3. La solution à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en chlorure de sodium a été acidifiée à l'acide sulfurique 1M pour atteindre un pH de 3,4 et une autre solution à la même concentration en sel a été basifiée à l'hydroxyde de sodium 1M pour atteindre un pH de 10,5.

Concentration en chlorure de sodium (en mol.L <sup>-1</sup> )	0,1	0,5			2,5
pH	6,1	3,4	5,7	10,5	6,9

**Tableau II - 3 : Solutions salines mises en contact avec les revêtements hybrides sol-gel/polymère pour l'étude du relargage de l'inhibiteur de corrosion**

Pour se faire, un substrat en alliage d'aluminium 2024-T3 recouvert d'un revêtement hybride sol-gel/polymère contenant l'inhibiteur de corrosion d'une dimension de 5 cm x 5 cm est placé dans une cellule électrochimique permettant une surface d'échange de 10 cm<sup>2</sup>. 50 mL de solution sont introduits dans la cellule et l'échange est réalisé à température ambiante. 2,5 mL sont prélevés à intervalles réguliers. Le même volume de solution initiale est ajouté dans la cellule immédiatement après le prélèvement. La quantité en éléments réactifs (Ca dans notre cas) est dosée par spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS). L'échantillon prélevé est dissous par minéralisation, grâce à un acide fort (mélange de 1 mL de la solution prélevée, 100 µL d'acide nitrique et 8,9 mL d'eau).

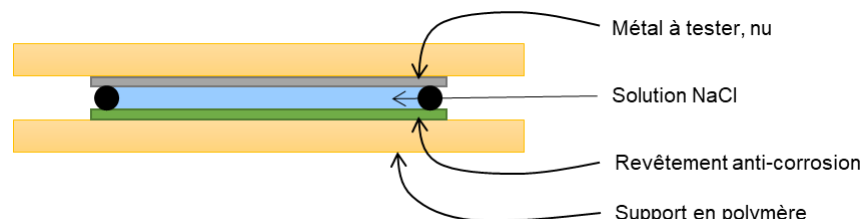
### **La migration**

Une première méthode d'évaluation de la migration de l'inhibiteur de corrosion consiste à immerger un échantillon du substrat considéré et non revêtu dans l'extrait aqueux de l'inhibiteur testé. Un échantillon du substrat est nettoyé, pesé à l'état initial puis immergé dans l'extrait aqueux et laissé pendant une semaine ou un mois avant d'être à nouveau pesé. La vitesse de corrosion est ainsi calculée. Plusieurs situations sont rencontrées :

- Pas de changement par rapport à la référence
- Inhibition complète
- Accélération
- Inhibition partielle

L'efficacité du couplage matrice / inhibiteur de corrosion / substrat métallique est ainsi étudiée quantitativement.

Une autre méthode est appelée « scratch cell » [44], [45], schématisée en Figure II - 23.



**Figure II - 23 : Schéma de la cellule dont une face n'est pas protégée**

## Chapitre II

Cette cellule permet l'étude de la migration d'un inhibiteur de corrosion issu d'un métal revêtu vers une surface métallique non revêtue, similaire à un échantillon rayé exposé à un environnement salin. Un revêtement contenant un inhibiteur de corrosion est placé à proximité (entre 1 et 2 mm) d'un métal nu. Une solution électrolytique assure le contact entre les deux matériaux. La présence d'éléments caractéristiques de l'inhibiteur de corrosion sur la surface de l'électrode non traitée ou la mise en évidence d'une protection anti-corrosion résulte de la migration de l'inhibiteur de corrosion depuis le revêtement formulé. De tels essais sont qualitatifs et permettent de prédire l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion.

Enfin, la migration de l'inhibiteur de corrosion dans le défaut d'un revêtement de protection peut être évaluée par une gravure. Le revêtement appliqué sur le substrat étudié est artificiellement blessé. Deux rayures de longueur 63 mm et 0,65 mm de large sont tracées en forme de croix (Figure II - 24) à l'aide d'une machine de gravure à trois axes, M20 de Gravograph. Les substrats revêtus sont protégés (face arrière et bordures) par un ruban adhésif. L'aspect de la blessure est suivi dans le temps. Ce procédé est utilisé dans le cadre de ce projet et est appliqué à l'ensemble des tests de vieillissement mis en œuvre.



**Figure II - 24 : Blessure artificielle sur un substrat en alliage d'aluminium 2024-T3**

b. Caractérisation électrochimique

Les mesures électrochimiques sont fréquemment employées pour évaluer la capacité d'un revêtement à protéger le métal sous-jacent [3]. Ces techniques permettent de caractériser les phénomènes intervenant dans le processus de corrosion, tels que la présence de défauts, la réactivité à l'interface entre le revêtement et le métal, les propriétés barrières à l'eau, la perte d'adhérence [46], [47].

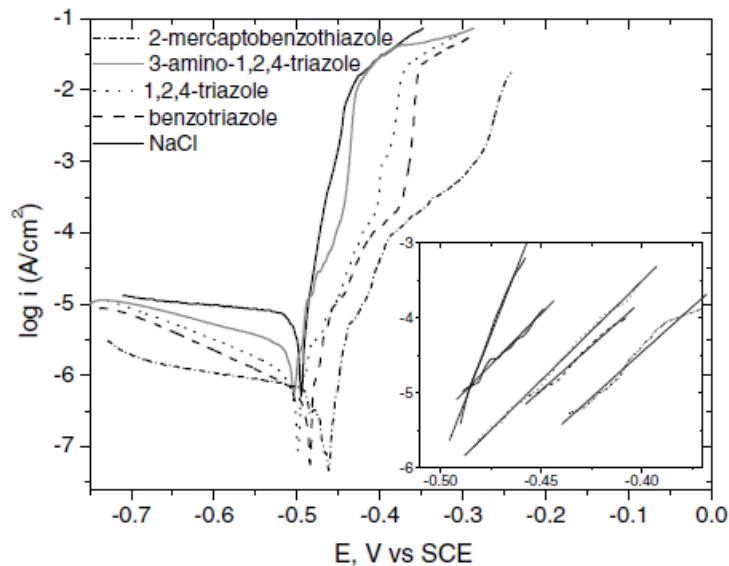
**Potentiométrie**

La potentiométrie est la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps. Il s'agit de la tension d'un métal ou alliage métallique mesurée par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant n'est imposé au système. Les modifications (dégradation, passivation, immunité) de la surface d'un échantillon en fonction du temps d'immersion dans le milieu électrolytique sont enregistrées par les courbes potentiel / temps.

**Polarisation potentiodynamique**

Les modes d'action des inhibiteurs de corrosion sur les réactions anodiques et cathodiques peuvent être estimés par des mesures de polarisation potentiodynamique [48]. Les courbes  $\log i$  (intensité) en fonction du potentiel  $E$  sont tracées par rapport à une référence sans inhibiteur de corrosion afin de réduire (polarisation cathodique) ou oxyder (polarisation anodique) la surface d'un métal. L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu pour des potentiels donnés.

La Figure II - 25 montre que l'introduction d'inhibiteurs diminue le courant cathodique. La réduction de l'oxygène est sans doute le principal procédé cathodique dans cette zone de potentiel. La présence d'inhibiteurs influence aussi les réactions partielles anodiques. A faible polarisation, le courant augmente rapidement. Cette observation est associée à la dissolution des éléments constituant les particules intermétalliques (aluminium, magnésium). Puis une zone de stabilisation est observée et à des potentiels encore plus hauts, la corrosion intergranulaire de la matrice aluminium a lieu [48].



**Figure II - 25 : Courbes de polarisation anodique et cathodique d'un alliage d'aluminium 2024 dans une solution de NaCl à 0,05 M contenant différents inhibiteurs. Les potentiels sont scannés dans la direction positive [48]**

Ces mesures permettent de valider l'apport d'une protection contre la corrosion d'un métal soumis à un gradient de tension par un inhibiteur de corrosion. Il est cependant nécessaire que l'inhibiteur de corrosion soit hydrosoluble, ce qui n'est pas le cas dans notre étude.

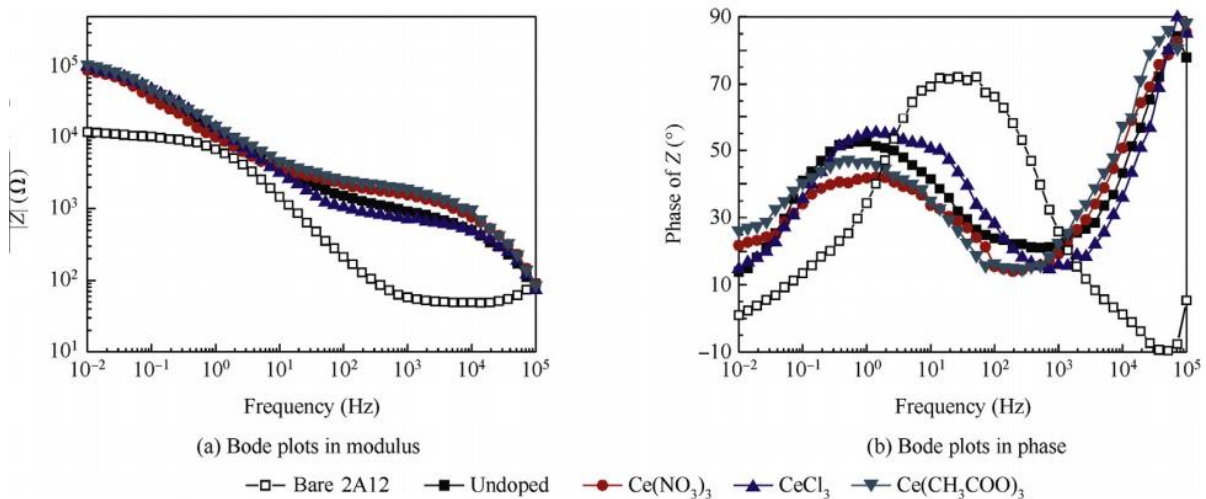
### **La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

La SIE repose sur le fait que l'état stationnaire dépend d'un certain nombre de grandeurs (potentiel, pression, température ...). Une perturbation de ces grandeurs par l'expérimentateur altère l'état du système. La vitesse avec laquelle il tend vers un nouvel état stationnaire dépendra de ses paramètres caractéristiques, par exemple, constantes de vitesse des réactions, coefficients de diffusion, etc. Ainsi, une perturbation sinusoïdale de faible amplitude est appliquée autour d'un point de polarisation du système électrochimique [49]. Lorsque la perturbation est appliquée sur le potentiel fixe de l'électrode et que la réponse en fréquence du courant est enregistrée, il s'agit du mode potentiostatique. Cette réponse en fréquence permet la mesure des impédances du système en fonction de la fréquence. Ces spectres d'impédance sont tracés sous forme de diagramme de Nyquist et de Bode. Les grandeurs caractéristiques du système peuvent être modélisées par circuit électrique équivalent à partir de ces diagrammes. Des informations sur les propriétés physiques et chimiques des différentes phases et interfaces sont obtenues selon la fréquence. Ces interfaces sont l'interface entre le métal et le revêtement, entre le revêtement et



le milieu extérieur ou bien le revêtement lui-même. Plusieurs paramètres peuvent être suivis pour évaluer le degré de dégradation d'un revêtement tels que la résistance électrique, la capacitance du revêtement [49]. Dans notre cas, nous étudierons l'évolution de l'impédance à basse fréquence dans le temps.

La capacité protectrice d'un revêtement anti-corrosion est étudiée sur une large plage de fréquences allant des hautes fréquences (de l'ordre de 10 kHz) jusqu'aux basses fréquences (10 mHz) (Figure II - 26). L'impédance à haute fréquence est associée à la surface du revêtement en contact avec la solution électrolytique. Les propriétés barrières du revêtement sont étudiées aux moyennes fréquences, tandis que le segment du spectre relatif aux basses fréquences reflète l'activité corrosive à la surface du métal [50], [51].



**Figure II - 26 : Diagrammes de Bode en module de l'impédance (gauche) et phase (droite) de plusieurs revêtements immergés dans une solution de NaCl à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> pendant 1 heure [52]**

Dans le cas de la protection anti-corrosion de substrats métalliques, la comparaison des impédances de plusieurs revêtements ne peut être faite qu'à basses fréquences (0,1 – 0,01 Hz). En effet, les résistances aux autres fréquences ne sont pas comparables [28]. Varma *et al.* [53] rappellent qu'un revêtement barrière efficace doit avoir un module d'impédance initiale supérieur à 10<sup>6</sup> Ω·cm<sup>2</sup> à très basse fréquence ( $\leq 10^{-1}$  Hz). Une impédance aussi haute traduit une faible activité électrochimique et donc des cinétiques de corrosion ralenties. De plus, après un contact prolongé avec une solution saline, l'impédance ne doit pas avoir diminué de plus de trois ordres de grandeur [54].

Les études de SIE ont été menées par A. Nazarov à l'Institut de la Corrosion. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un montage à trois électrodes et d'un potentiostat Reference 600 de la marque Gamry. L'électrode de travail est l'alliage d'aluminium revêtu, l'électrode de référence est au calomel saturé (ECS) et la contre-électrode est en acier inoxydable. Le montage expérimental est schématisé sur la Figure II - 27. Les échantillons sont exposés à une solution électrolytique de chlorure de sodium à 1 %m. La surface de métal revêtu exposée à l'électrolyte est de 10 cm<sup>2</sup>. La cellule électrochimique est maintenue à température ambiante à l'air libre. Le potentiel électrique est appliqué entre l'électrode de travail et la contre-électrode de manière sinusoïdale. L'amplitude de perturbation est fixée à 20 mV crête-à-crête autour du potentiel de circuit ouvert. Les spectres SIE sont mesurés entre 10kHz et 0,01 Hz. Les valeurs du module d'impédance sont normalisées par rapport à la surface d'étude (10 cm<sup>2</sup>). Les résultats SIE sont présentés en diagramme de Bode, représentant le module d'impédance et la phase en fonction de la fréquence appliquée.

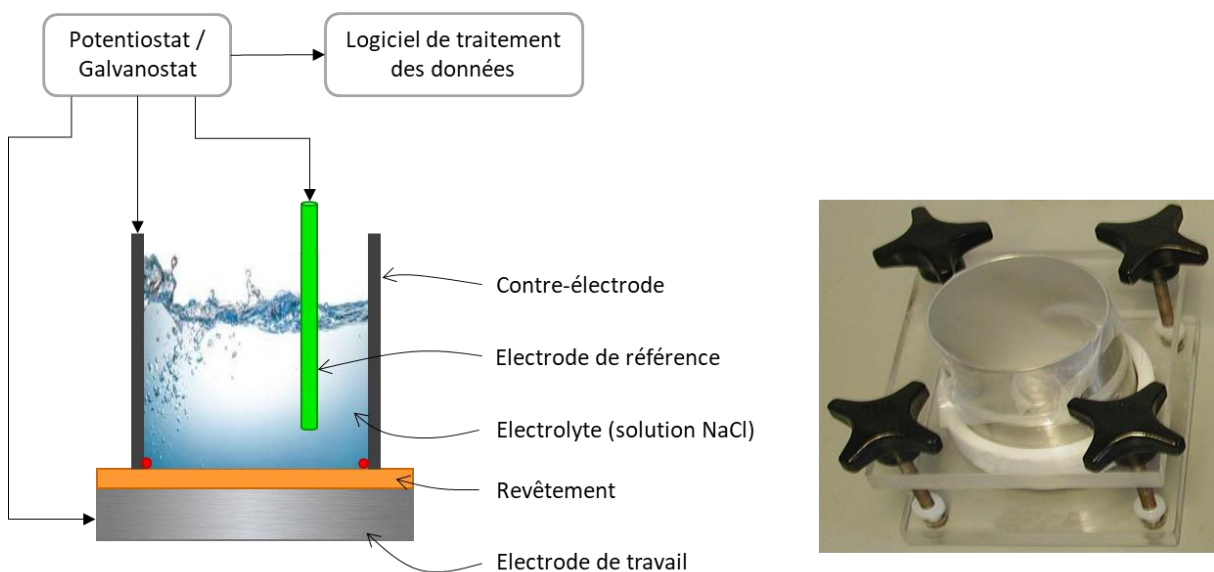


Figure II - 27 : Représentation schématique (gauche) et photographie (droite) du montage SIE [55]

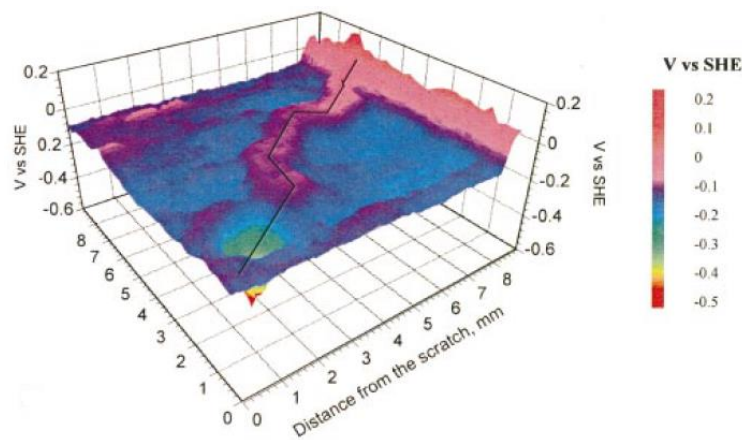
### ***Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)***

Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique locale permettent d'établir une cartographie des courants locaux et de déterminer l'impédance électrochimique locale. Il est ainsi possible d'identifier les réactions électrochimiques aux hétérogénéités du substrat métalliques ou aux défauts du revêtement protecteur.

Cette technique permet également le suivi de l'activité électrochimique dans le temps [56].

### **Sonde de Kelvin à balayage (SKP)**

En plus de permettre l'étude de la perte d'adhérence d'un revêtement gonflé à l'eau, cette méthode permet la visualisation de l'activité d'une surface métallique nue ou revêtue par la mesure du potentiel de Volta. Dans un environnement corrosif, ce potentiel est proportionnel au potentiel de corrosion du métal [57]. Une étude a été menée par Le Bozec *et al.* [43] sur des échantillons en alliage d'aluminium 6016 prétraité ou non et recouverts par un revêtement organique. Des informations sur le mécanisme de formation de la corrosion filiforme sont obtenues par SKP, *via* l'étude de la distribution des potentiels de Volta. La distribution des potentiels sous le filament de corrosion identifié mesurée dans l'air humide (96 % HR) est montrée en Figure II - 28. La SKP montre que la tête active est anodique puisque les potentiels sont compris entre -0,3 et -0,5 V tandis que la queue du filament est cathodique puisque les potentiels sont supérieurs à 0.



**Figure II - 28 : Cartographie des potentiels de Volta sous un filament de corrosion formé sur un échantillon en alliage d'aluminium 6016 prétraité Ti-Zr recouvert d'un système peinture complet, après 6 semaines d'exposition à 85 % d'humidité relative et 25°C. Les mesures sont réalisées dans l'air humide (96 % HR) [43]**

Les mesures par sonde de Kelvin à balayage ont été réalisées sur un appareil SKP à hauteur contrôlée de Wicinski & Wicinski GbR. L'électrode de référence est une aiguille en alliage Ni-Cr dont la pointe a un diamètre de 100  $\mu\text{m}$ . La distance à la surface de l'électrode de travail (le substrat métallique revêtu) est d'environ 50  $\mu\text{m}$ . Le profil topographique est tracé en même temps que la cartographie des potentiels. Le système est capable de déterminer la distribution du potentiel Volta en surface du

revêtement (corrosion) dans des conditions d'altération atmosphérique. La résolution latérale de la sonde est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . La sonde est calibrée au contact d'air humide (95 % HR), au-dessus d'une électrode saturée au  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ . Les résultats d'étalonnage indiquent que les variations de potentiel de la sonde elle-même dans l'air à différentes humidités sont faibles (10 - 15 mV). Les mesures de potentiels sont données par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Les mesures sont effectuées dans l'air, à une humidité ambiante d'environ 95% HR.

### **Technique de l'électrode vibrante (Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET)**

La SVET est une technique permettant de visualiser les processus électrochimiques à la surface d'un métal (revêtu ou non) immergé dans une solution électrolytique. Cette méthode est basée sur la séparation spatiale des activités anodiques et cathodiques d'une surface métallique, créant de faibles variations de potentiel et générant un flux ionique au sein de la solution électrolytique en contact avec la surface. Les champs électriques générés par les sites de corrosion localisée sont des lignes isopotentiels, mesurés par une sonde, vibrant perpendiculairement à la surface de l'échantillon [58]. Les résultats sont des cartes de densités de courant locales ou de potentiels.

L'application de la SVET pour la caractérisation de la corrosion sur des métaux revêtus est limitée à l'étude de défauts [59]. En effet, si le revêtement est intact, il n'y a pas de corrosion et donc pas de courant à mesurer. Il est nécessaire que les lignes de courant atteignent la hauteur de la sonde.

La Figure II - 29 montre un exemple de métal peint analysé par SVET [50]. Dans ce cas, la SVET est utilisée pour investiguer le processus d'auto-cicatrisation à fine échelle. La distribution de courants locaux mesurée sur la surface démontre le début d'une activité corrosive dans la zone défectueuse dès 1 heure après immersion. Le processus anodique est défini par l'augmentation de la densité de courant. Après un jour, deux zones cathodiques et deux zones anodiques sont identifiables dans la blessure montrant un phénomène de corrosion actif.

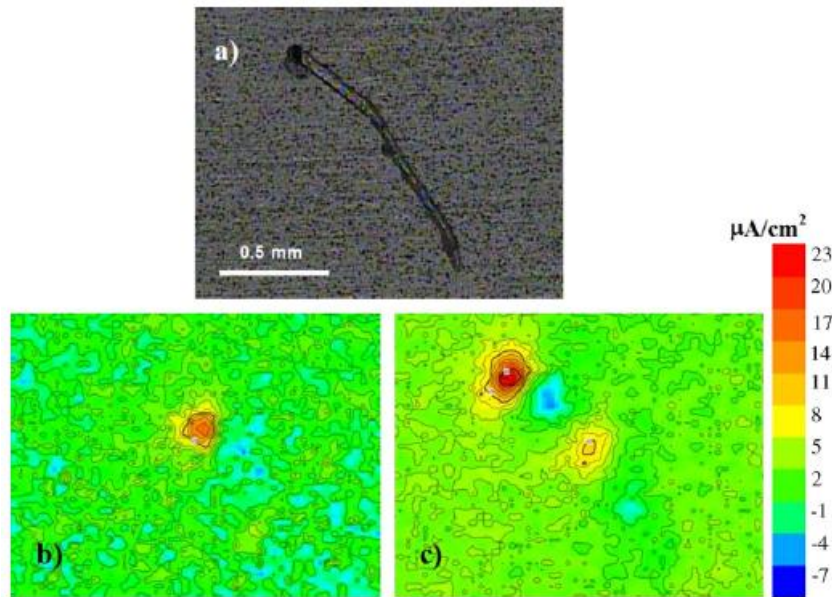


Figure II - 29 : (a) photographie montrant la blessure artificielle et (b,c) les cartographies SVET acquises sur la même zone d'un alliage d'aluminium 2024 revêtu par un film sol-gel non dopé après (b) 1 heure et (c) un jour d'immersion dans une solution NaCl 0,5 M [50]

Parmi ces techniques de spectroscopie, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la sonde de Kelvin à balayé ont été mises en œuvre au cours de ces travaux de thèse et les résultats sont présentés dans le Chapitre III et le Chapitre IV.

## IV. 2 Vieillissement du revêtement

L'efficacité d'un revêtement anti-corrosion est suivie dans le temps afin de s'assurer de sa capacité protectrice tout au long de son cycle de vie. Idéalement, les revêtements sont exposés à un milieu naturel reflétant les conditions réelles auxquelles le revêtement sera soumis. Cependant, ces tests sont longs. Des tests accélérés sont ainsi mis en œuvre, dans des milieux agressifs et sous contraintes. La partie suivante présente le test d'exposition en milieu naturel et les tests de vieillissement accélérés utilisés.

### IV. 2. 1 Exposition en milieu naturel

Les revêtements exposés en milieu naturel sont soumis à des conditions alternées dont les doses de rayonnements UV, chaleur, humidité, concentrations en sels et gaz varient. Les revêtements peuvent être exposés sous forme d'échantillon de pièces réelles si les dimensions le permettent ou bien de coupons. La corrosivité des

atmosphères varie selon le climat, le niveau de pollution et la distance à la mer est classée selon 6 niveaux de corrosivité tel que répertorié dans le Tableau II - 4.

Classe de corrosivité	Vitesses de corrosion des métaux				
	Unité	Acier au carbone	Zinc	Cuivre	Aluminium
C1	g/(m <sup>2</sup> -a)	$r_{\text{corr}} \leq 10$	$r_{\text{corr}} \leq 0,7$	$r_{\text{corr}} \leq 0,9$	négligeable
	µm/a	$r_{\text{corr}} \leq 1,3$	$r_{\text{corr}} \leq 0,1$	$r_{\text{corr}} \leq 0,1$	—
C2	g/(m <sup>2</sup> -a)	$10 < r_{\text{corr}} \leq 200$	$0,7 < r_{\text{corr}} \leq 5$	$0,9 < r_{\text{corr}} \leq 5$	$r_{\text{corr}} \leq 0,6$
	µm/a	$1,3 < r_{\text{corr}} \leq 25$	$0,1 < r_{\text{corr}} \leq 0,7$	$0,1 < r_{\text{corr}} \leq 0,6$	—
C3	g/(m <sup>2</sup> -a)	$200 < r_{\text{corr}} \leq 400$	$5 < r_{\text{corr}} \leq 15$	$5 < r_{\text{corr}} \leq 12$	$0,6 < r_{\text{corr}} \leq 2$
	µm/a	$25 < r_{\text{corr}} \leq 50$	$0,7 < r_{\text{corr}} \leq 2,1$	$0,6 < r_{\text{corr}} \leq 1,3$	—
C4	g/(m <sup>2</sup> -a)	$400 < r_{\text{corr}} \leq 650$	$15 < r_{\text{corr}} \leq 30$	$12 < r_{\text{corr}} \leq 25$	$2 < r_{\text{corr}} \leq 5$
	µm/a	$50 < r_{\text{corr}} \leq 80$	$2,1 < r_{\text{corr}} \leq 4,2$	$1,3 < r_{\text{corr}} \leq 2,8$	—
C5	g/(m <sup>2</sup> -a)	$650 < r_{\text{corr}} \leq 1500$	$30 < r_{\text{corr}} \leq 60$	$25 < r_{\text{corr}} \leq 50$	$5 < r_{\text{corr}} \leq 10$
	µm/a	$80 < r_{\text{corr}} \leq 200$	$4,2 < r_{\text{corr}} \leq 8,4$	$2,8 < r_{\text{corr}} \leq 5,6$	—
CX	g/(m <sup>2</sup> -a)	$1\ 500 < r_{\text{corr}} \leq 5\ 500$	$60 < r_{\text{corr}} \leq 180$	$50 < r_{\text{corr}} \leq 90$	$r_{\text{corr}} > 10$
	µm/a	$200 < r_{\text{corr}} \leq 700$	$8,4 < r_{\text{corr}} \leq 25$	$5,6 < r_{\text{corr}} \leq 10$	—

Tableau II - 4 : Vitesses de corrosion,  $r_{\text{corr}}$ , pour la première année d'exposition dans les différentes classes de corrosivité [60]

Au cours de ce projet, des échantillons en alliage d'aluminium revêtus et blessés tel que décrit dans le paragraphe IV. 1, a. ont été exposés à une atmosphère marine tempérée (Brest), sur des supports à 45° Sud (Figure II - 30).



Figure II - 30 : Exposition des échantillons en alliage d'aluminium 2024-T3 revêtus à 45° Sud à Brest

La classe de corrosivité associée aux échantillons aluminium est C2. En comparaison avec les atmosphères industrielles, les atmosphères marines sont caractérisées par une forte concentration en ions chlorures, favorisant la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium [61]. Des inspections intermédiaires de la surface et de la blessure sont réalisées visuellement et par microscopie optique. L'extension de la corrosion autour de la blessure est évaluée en utilisant un stéréomicroscope Nikon SMZ1000. La zone inspectée est réduite de 1 cm sur chaque extrémité de la blessure afin de ne pas prendre en compte les effets de bord. L'analyse d'images est réalisée grâce au logiciel Lucia. Ainsi, le niveau de dégradation est déterminé par le nombre d'initiations au bord de la blessure, la mesure de leurs longueurs maximales et de la surface corrodée autour de la blessure, en fonction de la durée d'exposition. Dans le cas de revêtements aéronautiques appliqués sur des alliages d'aluminium, la détérioration doit être limitée à 2 mm de part et d'autre d'une blessure artificielle après quatre ans d'exposition.

Ces observations peuvent être complétées par des mesures en SIE afin de mesurer des défaillances avant que les défauts ne soient visibles à l'échelle macroscopique.

### *IV. 2. 2 Essais accélérés de corrosion statiques*

Pour prédire plus rapidement l'efficacité d'un revêtement anti-corrosion, des tests accélérés de corrosion sont également réalisés.

Les tests accélérés en enceinte permettent de simuler les conditions extérieures en laboratoire et ainsi de contrôler les niveaux d'ions, l'humidité, la dose de rayons UV et la température. Plusieurs tests normés sont utilisés en industrie. Par exemple, les systèmes peinture amenés à être exposés à des températures chaudes, froides et en présence d'UV sont testés selon l'ASTM D5894 (solution de Harrison diluée (0,35%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /0,5% NaCl), UV, cycles chaud / froid). Le rapport technique ISO/TR 16335 répertorie les normes en vigueur selon les catégories d'essais (Tableau II - 5).

Catégorie d'essai	Exemples de normes
Essais continus aux brouillards salins	ISO 9227; CEI 60068-2-11
Essais avec immersion alternée d'objets dans une solution saline suivie d'un séchage ou d'une vaporisation intermittente d'un brouillard salin et d'un séchage	ISO 11130
Essais avec variation cyclique de l'humidité (conditions sèches/humides) et incluant également des étapes de vaporisation d'un brouillard salin	ISO 11474, ISO 14993; ISO 11997-1; ISO 11997-2; ISO 16151; ISO 16701, ISO 20340, CEI 60068-2-52
Essais avec exposition continue à des atmosphères à faible concentration de gaz corrosifs et à une humidité modérément élevée	ISO 10062; CEI 60068-2-60
Essais avec exposition continue à des atmosphères à concentration de gaz corrosifs plus élevée et à humidité supérieure, incluant également des étapes de séchage et une courte période de vaporisation de brouillard salin	ISO 21207
Essais sous forte humidité	CEI 60068-2-78, CEI 60068-2-30,

Tableau II - 5 : Catégories d'essais de corrosion atmosphérique accélérés [62]

Les tests généralement mis en œuvre dans le domaine de l'aéronautique sont décrits par la suite.

a. Brouillard salin continu

Le test de corrosion au brouillard salin continu (BS) est utilisé pour évaluer les propriétés barrières de matériaux métalliques revêtus et constitue la méthode de référence dans le domaine de l'aéronautique. La norme NF EN ISO 9227 [63] a été retenue pour la réalisation de cet essai au cours de ces travaux de thèse. Les échantillons sont exposés à un brouillard salin continu créé à partir d'une solution de chlorure de sodium à 5% en masse, dont le pH est maintenu entre 6,5 et 7,2 à  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Les éprouvettes d'essai sont ensuite placées sur des supports maintenant les plaques à un angle de  $20 \pm 5^\circ$  par rapport à la verticale. L'enceinte est régulée à  $35 \pm 2^\circ\text{C}$  et le flux est réglé afin de récupérer  $1,5 \pm 0,5$  mL/h de solution saline pour une surface de  $80 \text{ cm}^2$ .



Les éprouvettes sont inspectées à intervalle régulier et la durée totale du test est généralement de 3000 heures. Les conditions du BS permettent de mettre en évidence plus rapidement les phénomènes de dégradation des propriétés barrières qu'une immersion dans une solution saline [64]. Il s'agit d'un test historique et indispensable pour toutes les certifications dans le milieu de l'aéronautique. Les donneurs d'ordre reconnaissent aujourd'hui que ce test n'est pas représentatif de conditions de vieillissement des pièces en service.

*b. Essais accélérés de corrosion cycliques*

Les tests de corrosion cycliques permettent une meilleure simulation de la corrosion naturelle, tant en termes de structure et de morphologie des matériaux qu'au niveau des taux de corrosion relative observés. En effet, en raison de l'incapacité du test de brouillard salin à simuler les cycles naturels secs/humides qui se produisent en extérieur, les résultats des tests sont souvent peu représentatifs des phénomènes naturels.

Plusieurs tests de vieillissement accéléré cycliques ont été développés par les constructeurs automobiles et sont en cours d'évaluation dans le domaine de l'aéronautique. Les caractéristiques de trois d'entre eux sont données dans le Tableau II - 6.

Test standard	Pollution			T (°C)	RH (%)	Approx time of wetness (%)	Test duration weeks
	Salt solution, pH, depos. rate in 80 cm <sup>2</sup>	Frequency, T (°C)	Chloride deposition (mg/cm <sup>2</sup> ), test				
Volvo ACT STD423-0014	NaCl 1% wt, pH 4, 120 mL/h	3 × 15 min twice a week, 1.5 h/week, 35 °C	27 (6 w)	45, 35	50, 4 h, 95, 4 h	44	Up to 18
N-VDA	NaCl 1% wt, pH 6.5–7.2, 2 mL/h	3 h (3 times/week), 9 h/week, 35 °C	8.1 (6 w)	–15, up to 50	50, up to 100	53	Up to 12
VDA 621-415	NaCl 5%wt, pH 6.5–7.2, 1.5 mL/h	24 h/week, 35 °C	136 (10 w)	40, 18–28, 23	100, 8 h, 50, 16 h, 50, 48 h	35	10

**Tableau II - 6 : Principales caractéristiques des tests accélérés de corrosion [65]**

Dans l'essai Volvo ACT, la solution saline est apportée sous forme de pluie, tandis qu'un brouillard de solution saline est appliqué en NVDA (aussi appelé VDA 233-102) et VDA 621-415.

Le test VDA 621-415 est un test largement utilisé depuis les années 1980 pour développer et qualifier de nouveaux revêtements résistants à la corrosion mais est

désormais désuet [65]. Le test dure 10 semaines. Il n'est pratiquement plus utilisé dans sa forme originale par les constructeurs automobiles. En effet ce test présente de nombreuses faiblesses [66] :

- Les basses températures ne sont pas considérées,
- La corrosion filiforme et l'infiltration ne sont pas sollicitées,
- Le test est peu reproductible.

Le test NVDA est maintenu utilisé couramment dans le milieu de l'automobile et son évaluation est en cours pour le milieu de l'aéronautique. Ce test est composé de trois cycles : brouillard salin [A], période d'évaluation [B] et cycle à froid [C], tel que montré en Figure II - 31. La durée du test a été portée à 12 semaines.

La phase de brouillard salin accélère les cinétiques de corrosion. Les échantillons sont ensuite asséchés puis humidifiés afin d'assurer la formation de corrosion filiforme (sur substrats aluminium et acier).

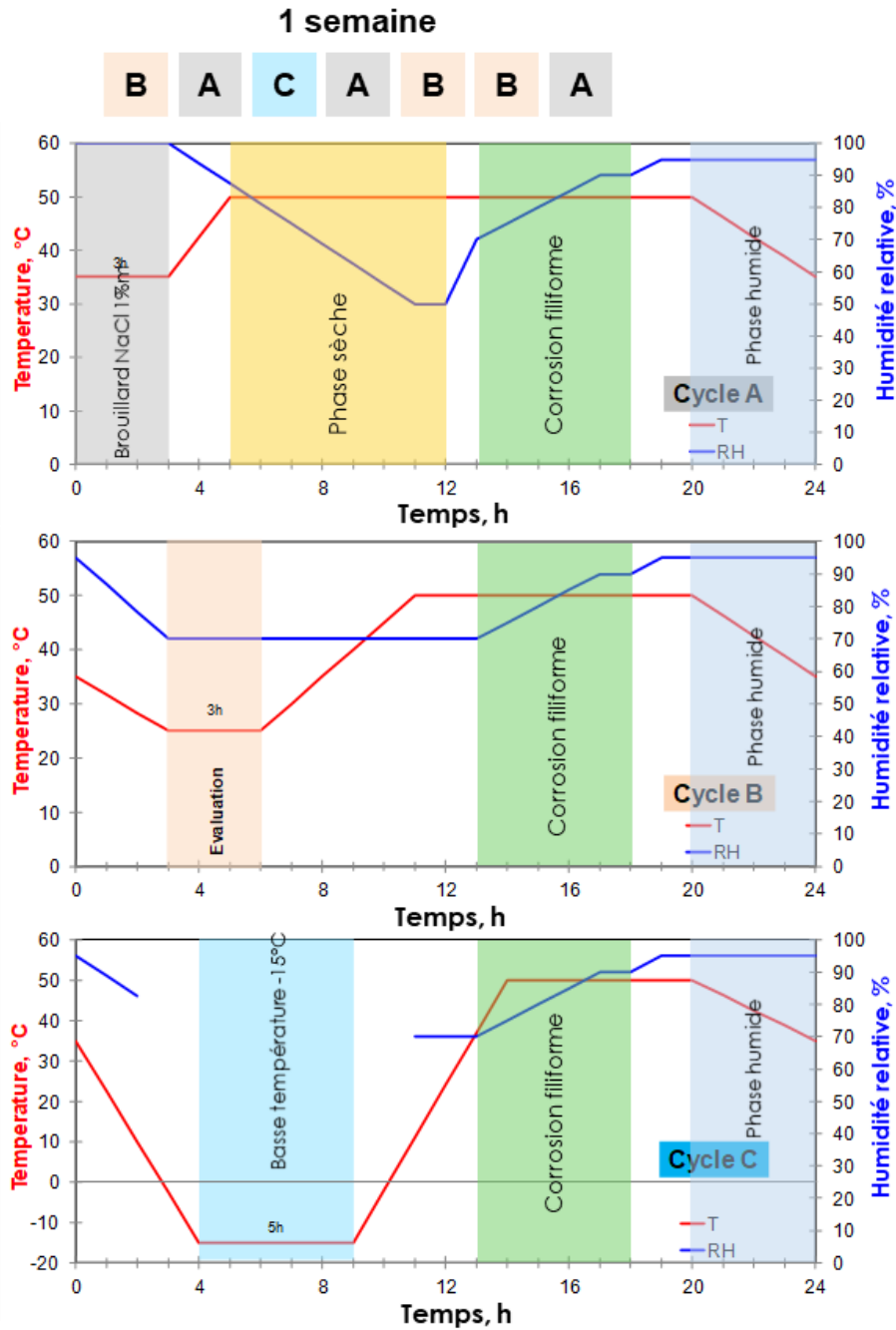


Figure II - 31 : Programme de test des 3 cycles du NVDA (adaptation de [66])

Ce test a été mis en œuvre sur les revêtements étudiés et sur des peintures commerciales. Le test est réalisé dans une enceinte de corrosion de type Control'Art d'un volume de 2000 L. Les échantillons sont exposés pendant 12 semaines à un angle de  $15 \pm 5^\circ$  par rapport à la verticale. La dégradation des échantillons est caractérisée selon la méthode décrite dans le paragraphe IV. 2. 1 dans le cadre de l'exposition en milieu naturel.

## Conclusion

Ce chapitre a présenté les techniques permettant d'investiguer les différentes échelles intervenant dans la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium par un revêtement. Les paramètres primordiaux à prendre en compte pour comprendre la protection apportée par un revêtement contre la corrosion sont l'adhérence du revêtement au substrat métallique, les différentes interfaces, l'inhibiteur de corrosion utilisé et les hypothèses d'action de son mécanisme, et la simulation du vieillissement du revêtement au cours du temps.

Les techniques permettant la caractérisation de ces paramètres sont nombreuses et riches en informations. Les principes de chacune des techniques sont décrits, ainsi que les restrictions liées à ces différentes techniques. Parmi les tests investigués, certains n'ont pas été testés par choix et manque de moyens, et parmi ceux expérimentés, certains ne sont pas transposables au système étudié, d'autres n'apportent pas d'information permettant de comprendre le mécanisme de protection du revêtement contre la corrosion. Les tests évoqués dans ce chapitre sont synthétisés dans le Tableau II - 7.

L'interface entre le revêtement et le substrat aluminium	Le revêtement et sa surface	La diffusion des éléments	Vieillessement
<p>MEB-EDS</p> <p>Angle de contact à l'eau</p> <p>Rugosimètre palpeur</p> <p>Adhérence <i>cross-cut</i></p>	<p>IR-TF</p> <p>MEB-EDS</p> <p>MET</p> <p>DMA</p> <p>DRX</p> <p>Nanoindentation</p> <p>Nano-tomographie des rayons X par synchrotron</p> <p>AFM</p>	<p>Perméabilité à la vapeur d'eau</p> <p>SIE</p> <p>SKP</p> <p>Perméabilité au dioxygène</p> <p>Relargage de l'inhibiteur</p>	<p>SIE</p> <p>SKP</p> <p>BS</p> <p>NVDA</p> <p>Exposition en milieu naturel</p>
<p>Techniques utilisées</p>	<p>Spectroscopie Raman (confocal)</p> <p>RMN à l'état solide</p> <p>Micro-tomographie aux rayons X</p> <p>DSC</p>	<p>Microbalance à crystal de quartz</p> <p>Scratch cell</p>	<p>Potentiométrie</p> <p>Polarisation potentiodynamique</p> <p>SIEL</p> <p>SVET</p>
<p>Techniques non utilisées</p>	<p>AES</p> <p>XPS</p> <p>ToF-SIMS</p> <p>Microscopie à contraste de phase</p> <p>Adhérence plot</p> <p>Flexion 3 points</p>		

Tableau II - 7 : Synthèse des techniques de caractérisation évoquées

## Références

- [1] J. D. Mackenzie et E. P. Bescher, « Physical Properties of Sol-Gel Coatings », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 19, p. 23-29, 2000.
- [2] F. N. Jones, M. E. Nichols, et S. P. Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*, Fourth edi. John Wiley & Sons, 2017.
- [3] A. Forsgren, *Corrosion Control Through Organic Coatings*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [4] W. Funke, « Towards environmentally acceptable corrosion protection by organic coating », *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 31, n° 3, p. 4-7, 1984.
- [5] W. Funke, « Problems and progress in organic coatings science and technology », *Prog. Org. Coatings*, vol. 31, n° 1-2, p. 5-9, 1997.
- [6] S. B. Lyon, R. Bingham, et D. J. Mills, « Coatings Advances in corrosion protection by organic coatings : What we know and what we would like to know », *Prog. Org. Coatings*, vol. 102, p. 2-7, 2017.
- [7] M. L. Zheludkevich, I. M. Salvado, et M. G. S. Ferreira, « Sol-gel coatings for corrosion protection of metals », *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n° 48, p. 5099, 2005.
- [8] S. J. Garcia, T. A. Markley, J. M. C. Mol, et A. E. Hughes, « Unravelling the corrosion inhibition mechanisms of bi-functional inhibitors by EIS and SEM-EDS », *Corros. Sci.*, vol. 69, p. 346-358, 2013.
- [9] « ISO 4624 - Peintures et vernis -- Essai de traction », 2016.
- [10] « ISO 2409 - Peintures et vernis -- Essai de quadrillage », 2013.
- [11] « ISO 14679 - Adhésifs -- Détermination des caractéristiques d'adhésion par une méthode de flexion à trois points », 1997.
- [12] K. Srinivasa Rao et K. Prasad Rao, « Pitting Corrosion of Heat-Treatable Aluminium Alloys and Welds: A Review », *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 57, n° 6, p. 593-610, 2004.
- [13] C. M. Liao, J. M. Olive, M. Gao, et R. P. Wei, « In-Situ Monitoring of Pitting Corrosion in Aluminum Alloy 2024 », *Corrosion*, vol. 54, n° 6, p. 451-458, 1998.
- [14] A. Boag, A. E. Hughes, N. C. Wilson, A. Torpy, C. M. MacRae, A. M. Glenn, et T. H. Muster, « How complex is the microstructure of AA2024-T3? », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 8, p. 1565-1568, 2009.
- [15] R. G. Buchheit, « Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al<sub>2</sub>CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 8, p. 2621, 1997.
- [16] O. Soppera et C. Croutxé-Barghorn, « Real-time Fourier transform infrared study of free-radical UV-induced polymerization of hybrid sol-gel. I. Effect of silica backbone on photopolymerization kinetics », *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 41, p. 716-724, 2003.
- [17] J. Pierrel, A. Ibrahim, C. Croutxé-Barghorn, et X. Allonas, « Effect of the oxygen affected layer in multilayered photopolymers », *Polym. Chem.*, vol. 8, n° 31, p. 4596-4602, 2017.
- [18] L. Baia, K. Gigant, U. Posset, G. Schottner, W. Kiefer, et J. Popp, « Confocal micro-Raman spectroscopy: Theory and application to a hybrid polymer coating », *Appl. Spectrosc.*, vol. 56, n° 4, p. 536-540, 2002.

- [19] F. Belaroui, Y. Grohens, H. Boyer, et Y. Holl, « Depth profiling of small molecules in dry latex films by confocal Raman spectroscopy », *Polymer (Guildf)*, vol. 41, n° October 2000, p. 7641-7645, 2000.
- [20] E. R. Andrew, A. Bradbury, et R. G. Eades, « Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation », *Nature*, vol. 183, n° 4678, p. 1802-1803, 1959.
- [21] F. Babonneau, N. Baccile, G. Laurent, J. Maquet, T. Azaïs, C. Gervais, et C. Bonhomme, « Solid-state nuclear magnetic resonance: A valuable tool to explore organic-inorganic interfaces in silica-based hybrid materials », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, p. 58-68, 2010.
- [22] C. Belon, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, S. Rigolet, V. Le Houérou, et C. Gauthier, « Combination of radical and cationic photoprocesses for the single-step synthesis of organic-inorganic hybrid films », *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 48, p. 4150-4158, 2010.
- [23] L. Ni, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, J. Brendlé, L. Vidal, et S. Rigolet, « Photoinduced synthesis and ordering of lamellar n-alkylsiloxane films », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 2, p. 643-652, 2012.
- [24] M. De Brito, X. Allonas, C. Croutxé-Barghorn, M. Palmieri, C. Dietlin, S. Agarwal, D. Lellinger, et I. Alig, « Kinetic study of photoinduced quasi-simultaneous interpenetrating polymer networks », *Prog. Org. Coatings*, vol. 73, n° 2-3, p. 186-193, 2012.
- [25] S. J. Garcia, T. A. Markley, J. M. C. Mol, et A. E. Hughes, « Unravelling the corrosion inhibition mechanisms of bi-functional inhibitors by EIS and SEM-EDS », *Corros. Sci.*, vol. 69, p. 346-358, 2013.
- [26] T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, C. Nguyen, et G. Cao, « Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection », *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 290, p. 153-162, 2001.
- [27] E. Boller, P. Tafforeau, W. Ludwig, L. Helfen, L. Salvo, P. Cloetens, E. Boller, P. Tafforeau, W. Ludwig, L. Helfen, et T. Weitkamp, « Techniques d'imagerie pour la caractérisation 3D des matériaux à l'ESRF », 2010.
- [28] D. J. Mills et S. S. Jamali, « The best tests for anti-corrosive paints. And why: A personal viewpoint », *Prog. Org. Coatings*, vol. 102, p. 8-17, 2017.
- [29] J. Li, C. S. Jeffcoate, G. P. Bierwagen, D. J. Mills, et D. E. Tallman, « Thermal Transition Effects and Electrochemical Properties in Organic Coatings: Part 1 - Initial Studies on Corrosion Protective Organic Coatings », *Corrosion*, vol. 54, n° 10, p. 763-771, 1998.
- [30] L. Marasinghe, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, et A. Criqui, « Effect of reactive monomers on polymer structure and abrasion resistance of UV cured thin films », *Prog. Org. Coatings*, vol. 118, n° July 2017, p. 22-29, 2018.
- [31] W. C. Oliver et G. M. Pharr, « An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments », *J. Mater. Res.*, vol. 7, n° 6, p. 1564-1583, 1992.
- [32] E. Jimenez-pique, M. Anglada, S. A. Pellice, et A. L. Cavalieri, « Mechanical characterization of nano-reinforced silica based sol – gel hybrid coatings on AISI 316L stainless steel using nanoindentation techniques », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, p. 3325-3331, 2009.
- [33] J. Malzbender, G. de With, et J. M. J. den Toonder, « Elastic modulus , indentation pressure and fracture toughness of hybrid coatings on glass », *Thin Solid Films*, vol. 366, p. 139-149, 2000.

- [34] G. Binnig, C. F. Quate, et C. Gerber, « Atomic Force Microscope », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, n° 9, 1986.
- [35] N. L. Thomas, « The barrier properties of paint coatings », *Prog. Org. Coatings*, vol. 19, n° 2, p. 101-121, 1991.
- [36] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, 1<sup>re</sup> éd. Springer-Verlag New York, 2010.
- [37] G. Bouvet, D. Trinh, S. Mallarino, X. Feaugas, et S. Touzain, « In situ monitoring of organic coating swelling by dynamic mechanical analysis and scanning electrochemical microscopy », *Prog. Org. Coatings*, vol. 96, p. 13-18, 2016.
- [38] D. M. Brasher et A. H. Kingsbury, « Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake », *J. Appl. Chem.*, vol. 4, p. 62-72, 1954.
- [39] S. Shreepathi, S. M. Naik, et M. R. Vattipalli, « Water transportation through organic coatings: Correlation between electrochemical impedance measurements, gravimetry, and water vapor permeability », *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 9, n° 4, p. 411-422, 2012.
- [40] C. Vosgien Lacombe, G. Bouvet, D. Trinh, S. Mallarino, et S. Touzain, « Water uptake in free films and coatings using the Brasher and Kingsbury equation: a possible explanation of the different values obtained by electrochemical Impedance spectroscopy and gravimetry », *Electrochim. Acta*, vol. 231, p. 162-170, 2017.
- [41] K. Wapner et G. Grundmeier, « Scanning Kelvin Probe Measurements of the Stability of Adhesive/Metal Interfaces in Corrosive Environments », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, n° 3, p. 163-167, 2004.
- [42] A. Nazarov, N. Le Bozec, et D. Thierry, « Assessment of steel corrosion and deadhesion of epoxy barrier paint by scanning Kelvin probe », *Prog. Org. Coatings*, vol. 114, p. 123-134, 2018.
- [43] N. Le Bozec, D. Persson, A. Nazarov, et D. Thierry, « Investigation of Filiform Corrosion on Coated Aluminum Alloys by FTIR Microspectroscopy and Scanning Kelvin Probe », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n° 9, p. B403-B408, 2002.
- [44] J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal, D. Lu, R. L. McCreery, et G. S. Frankel, « Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3 », *Surf. Coatings Technol.*, vol. 140, n° 1, p. 51-57, 2001.
- [45] A. Rani, D. Somaiah, Megha, et M. Poddar, « Scratch cell test: A simple, cost effective screening tool to evaluate self-healing in anti-corrosion coatings », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, n° 9, p. 3328-3335, 2014.
- [46] P. L. Bonora, F. Deflorian, et L. Fedrizzi, « Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion », *Electrochim. Acta*, vol. 41, n° 7/8, p. 1073-1082, 1996.
- [47] E. P. M. Van Westing, G. M. Ferrari, F. M. Geenen, et J. H. W. De Wit, « In situ determination of the loss of adhesion of barrier epoxy coatings using electrochemical impedance spectroscopy », *Prog. Org. Coatings*, vol. 23, p. 89-103, 1993.
- [48] M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak, et M. G. S. Ferreira, « Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy », *Corros. Sci.*, vol. 47, p. 3368-3383, 2005.
- [49] A. Amirudin et D. Thieny, « Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals », *Prog. Org. Coatings*, vol. 26, n° 1, p. 1-28, 1995.



- [50] M. L. Zheludkevich et M. G. S. Ferreira, « On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings », *Electrochem. commun.*, vol. 9, p. 2622-2628, 2007.
- [51] F. Mansfeld, S. L. Jeanjaquet, et M. W. Kendig, « An electrochemical impedance spectroscopy study of reactions at the metal/coating interface », *Corros. Sci.*, vol. 26, n° 9, p. 735-742, 1986.
- [52] Y. Mei, L. Yuxing, L. Jianhua, L. Songmei, X. Bing, Z. You, et Y. Xiaolin, « Effects of cerium salts on corrosion behaviors of Si-Zr hybrid sol-gel coatings », *Chinese J. Aeronaut.*, vol. 28, n° 2, p. 600-608, 2015.
- [53] P. C. R. Varma, B. Duffy, et J. Cassidy, « Influence of magnesium nitrate on the corrosion performance of sol-gel coated AA2024-T3 aluminium alloy », *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, n° 3, p. 277-284, 2009.
- [54] A. Królikowska, « Requirements for paint systems for the steel bridges in Poland », *Prog. Org. Coatings*, vol. 39, p. 37-39, 2000.
- [55] G. Bouvet, « Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles », Université de La Rochelle, 2014.
- [56] A. S. Nguyen et N. Pébère, « A local electrochemical impedance study of the self-healing properties of waterborne coatings on 2024 aluminium alloy », *Electrochim. Acta*, vol. 222, p. 1806-1817, 2016.
- [57] A. Nazarov, N. Le Bozec, et D. Thierry, « Scanning Kelvin Probe assessment of steel corrosion protection by marine paints containing Zn-rich primer », *Prog. Org. Coatings*, vol. 125, n° August, p. 61-72, 2018.
- [58] R. Akid et M. Garma, « Scanning vibrating reference electrode technique: A calibration study to evaluate the optimum operating parameters for maximum signal detection of point source activity », *Electrochim. Acta*, vol. 49, n° 17-18, p. 2871-2879, 2004.
- [59] A. C. Bastos, M. C. Quevedo, O. V. Karavai, et M. G. S. Ferreira, « Review—On the Application of the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) to Corrosion Research », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 14, p. C973-C990, 2017.
- [60] « EN ISO 9223, Corrosion des métaux et alliages - Corrosivité des atmosphères », 2012.
- [61] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, et C. E. Weinell, « Anticorrosive coatings: A review », *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 6, n° 2, p. 135-176, 2009.
- [62] « ISO/TR 16335, Corrosion des métaux et alliages -- Essais de corrosion en atmosphères artificielles -- Lignes directrices pour sélectionner un essai de corrosion accéléré pour la qualification du produit », 2013.
- [63] « ISO 9227, Essais de corrosion en atmosphères artificielles », 2017.
- [64] D. Zhang, H. Qian, L. Wang, et X. Li, « Comparison of barrier properties for a superhydrophobic epoxy coating under different simulated corrosion environments », *Corros. Sci.*, vol. 103, p. 230-241, 2016.
- [65] N. LeBozec, D. Thierry, A. Peltola, L. Luxem, G. Luckeneder, G. Marchiaro, et M. Rohwerder, « Corrosion performance of Zn-Mg-Al coated steel in accelerated corrosion tests used in the automotive industry and field exposures », *Mater. Corros.*, vol. 64, n° 11, p. 969-978, 2013.
- [66] K.-H. Stellnberger, « Key to development of corrosion-resistant materials », *Adhes. Sealants*, n° 2, p. 26-29, 2013.

## **CHAPITRE III**

**L'influence du taux de photoamorceur radicalaire sur la structure et les performances barrières du film hybride**



<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>151</b>
<b>I MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET BARRIERE .....</b>	<b>153</b>
I. 1 PAR LE TEST DU BROUILLARD SALIN .....	153
I. 2 PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE .....	155
<b>II ETUDE DES PROPRIETES THERMOMECANIQUES .....</b>	<b>156</b>
II. 1 LES PROPRIETES MECANIQUES.....	156
II. 2 LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE .....	157
<b>III ETUDE DE LA STRUCTURATION DU FILM.....</b>	<b>159</b>
III. 1 LA CONVERSION DE LA FONCTION METHACRYLATE .....	159
III. 2 MORPHOLOGIE DU FILM .....	160
<i>III. 2. 1 Aspect macroscopique.....</i>	<i>160</i>
<i>III. 2. 2 A l'échelle microscopique .....</i>	<i>163</i>
III. 3 DIFFRACTION AUX RAYONS X.....	164
III. 4 LA MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE .....	166
<i>III. 4. 1 Vérification de la planéité .....</i>	<i>166</i>
<i>III. 4. 2 Mise en évidence d'une nanostructuration.....</i>	<i>167</i>
<i>III. 4. 3 Compréhension.....</i>	<i>169</i>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>175</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>176</b>

## *Chapitre III*

## Introduction

De nombreux mécanismes énumérés dans la littérature permettent d'expliquer les performances des revêtements anti-corrosion. L'un des mécanismes les plus efficaces est la prévention de la formation d'une phase aqueuse à la surface du métal [1]. Ainsi, un revêtement anti-corrosion doit agir tel une barrière face aux espèces agressives. L'effet barrière vis-à-vis de l'eau et du dioxygène est important [2], mais d'autres espèces agressives telles que des acides ou les ions chlorures sont aussi à prendre en compte [3].

La technologie hybride sol-gel/polymère permet la création de revêtements présentant de telles propriétés barrières. De nombreux paramètres influencent les performances des films hybrides selon la protection visée. Dans le cas particulier des revêtements hybrides sol-gel/polymère obtenus par un procédé de réticulation sous UV, Croutxé-Barghorn *et al.* [4] ont montré que le taux de photoamorceur cationique, la nature chimique des monomères organiques, des alkoxy-silanes et l'épaisseur du film modifient fortement les propriétés mécaniques et la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium. Par exemple, une chaîne *n*-alkyl suffisamment longue sur le silane ( $n \geq 8$ ) permet une protection contre la corrosion grâce à un effet barrière [5]. Bien que l'angle de contact augmente avec la longueur de la chaîne *n*-alkyl, une chaîne trop longue ( $n \geq 12$ ) peut cependant détériorer les performances anti-corrosion *via* une augmentation de la capacitance du revêtement et une diminution de la résistance des pores [6].

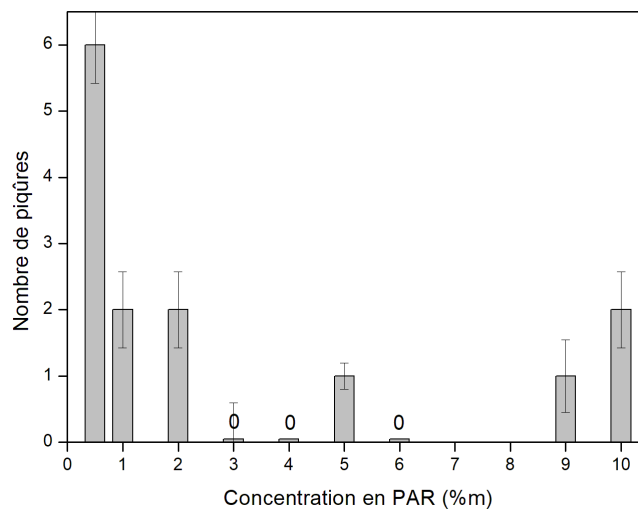
Ainsi, comprendre les propriétés barrières d'un revêtement est une information importante pour guider le développement de revêtements anti-corrosion performants. Ce chapitre étudie le lien entre les performances anti-corrosion et la structure des matériaux hybrides photopolymérisés. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) évalue les performances barrières à l'eau et aux ions de revêtements sur des temps courts (de quelques jours à quelques semaines) tandis que le test du brouillard salin continu (BS) permet de suivre le vieillissement d'un revêtement sur plusieurs mois [7]. Pour expliquer l'effet barrière de la formulation de référence, la composition chimique de la matrice sans charge a été modulée. Parmi les différents composés chimiques, nous avons étudié la variation de la concentration en photoamorceur radicalaire. En effet, des essais ont montré que la cinétique de la réaction sol-gel *via*

le photoamorceur cationique est peu ajustable par le procédé industriel mis en œuvre, contrairement à la cinétique radicalaire initiée par le photoamorceur radicalaire. La formulation de référence contient 6 %m de PAR. Plusieurs comportements sont observés et associés aux propriétés thermomécaniques des films telles que la température de transition vitreuse qui est déterminée par analyse dynamique mécanique (DMA), le module élastique et la dureté qui sont mesurés par nanoindentation. A une échelle plus fine, des informations sur la structure du film sont obtenues par la conversion de la fonction méthacrylate calculée à partir de spectres infrarouges à transformée de Fourier (IR-TF), par l'organisation cristalline obtenue par diffraction aux rayons X. Ensuite, la morphologie et les propriétés mécaniques des films sont étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique en transmission (MET) et par microscopie à force atomique (AFM).

## I Mise en évidence de l'effet barrière

### I. 1 Par le test du brouillard salin

Une première évaluation de la capacité de protection des revêtements hybrides sol-gel/polymère est donnée par le nombre de piqûres sur le substrat en aluminium revêtu après 3000 heures d'exposition au test du BS. Le nombre de défauts est évalué en fonction du taux de PAR (Figure III - 1). Chaque essai a été répété trois fois.



**Figure III - 1 : Nombre de piqûres observées sur des échantillons en aluminium revêtus de films hybrides (trois plaques par formulation) en fonction du taux de PAR après 3000 heures de BS, à épaisseurs similaires ( $21 \pm 2 \mu\text{m}$ )**

Avec 6 piqûres observées sur la surface de l'aluminium revêtu du film contenant 0,5 %m de PAR (Figure III - 2), la protection anti-corrosion est considérée comme limitée. Le nombre de piqûres est réduit par l'augmentation du taux de PAR, à partir de 2 %m. Entre 3 et 9 %m de PAR, une protection contre la corrosion est démontrée puisqu'il n'y a pas de corrosion ou tout au mieux une seule piqûre est identifiée. Le revêtement contenant 10 %m de PAR présente le même comportement que les films dont le taux de PAR est inférieur à 2 %m. Ainsi la protection anti-corrosion est fortement dépendante de la concentration en PAR et un taux optimal est trouvé entre 3 et 9 %m. Il est possible que le réseau hybride soit plus condensé et réticulé à un taux en PAR optimal plutôt qu'à un taux insuffisant. La présence de produits de corrosion à l'intérieur de la blessure est expliquée par l'absence d'inhibiteur de corrosion pour assurer une protection active de l'alliage d'aluminium.



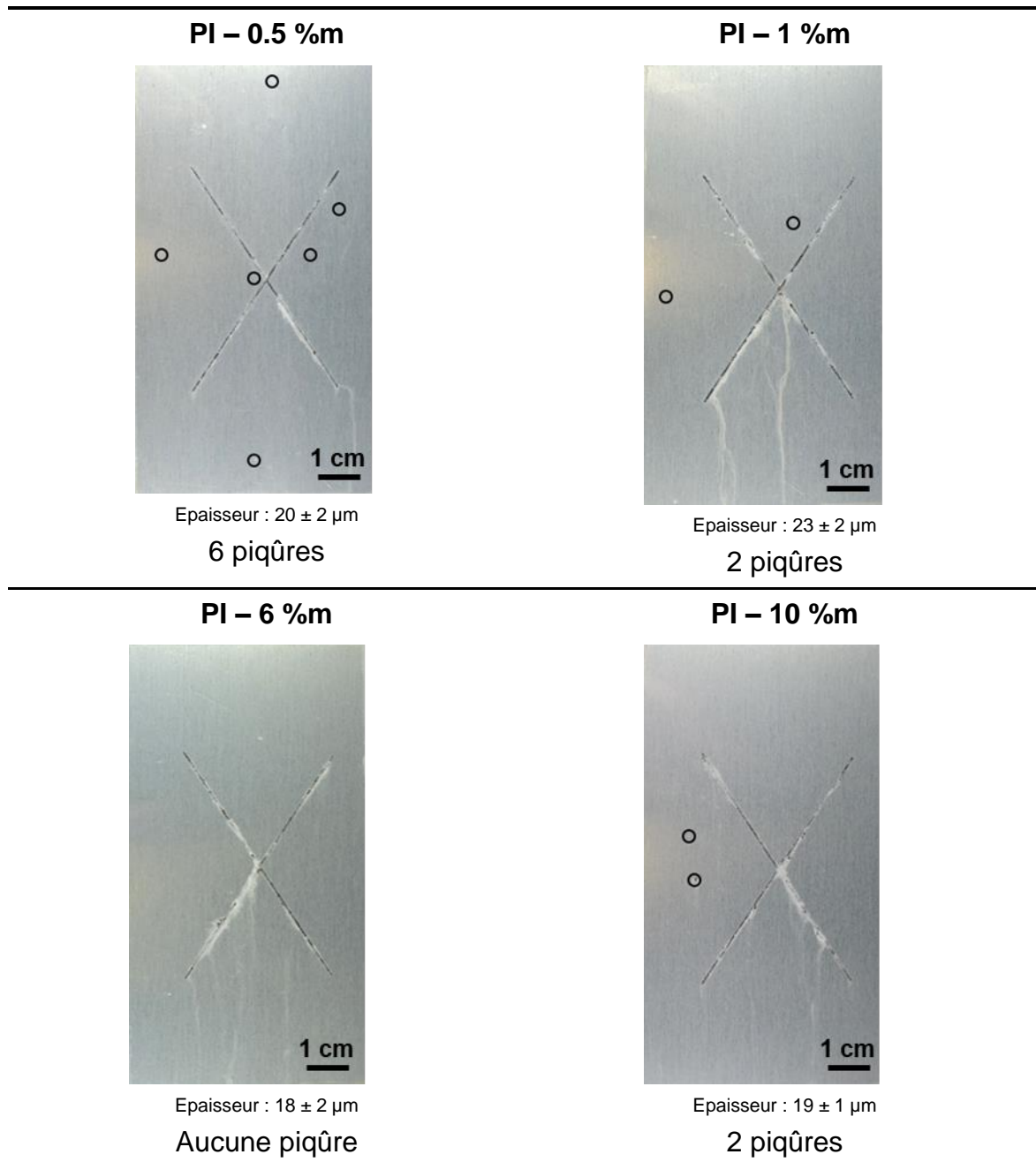


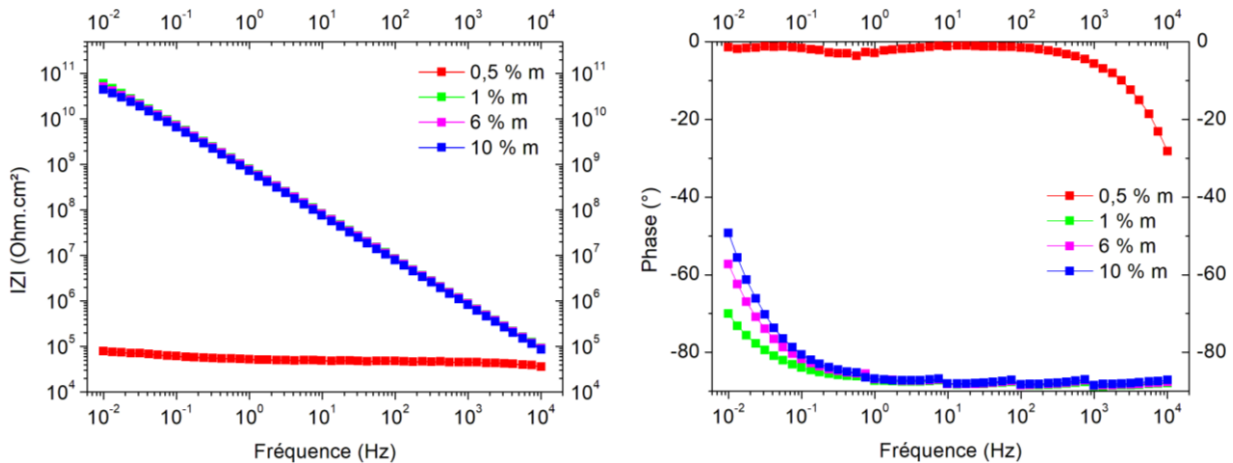
Figure III - 2 : Résultats BS après 3000 heures en fonction du taux de PAR. Les piqûres de corrosion sont mises en évidence par les cercles noirs

Pour compléter ces observations, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sont réalisées.

## I. 2 Par spectroscopie d'impédance électrochimique

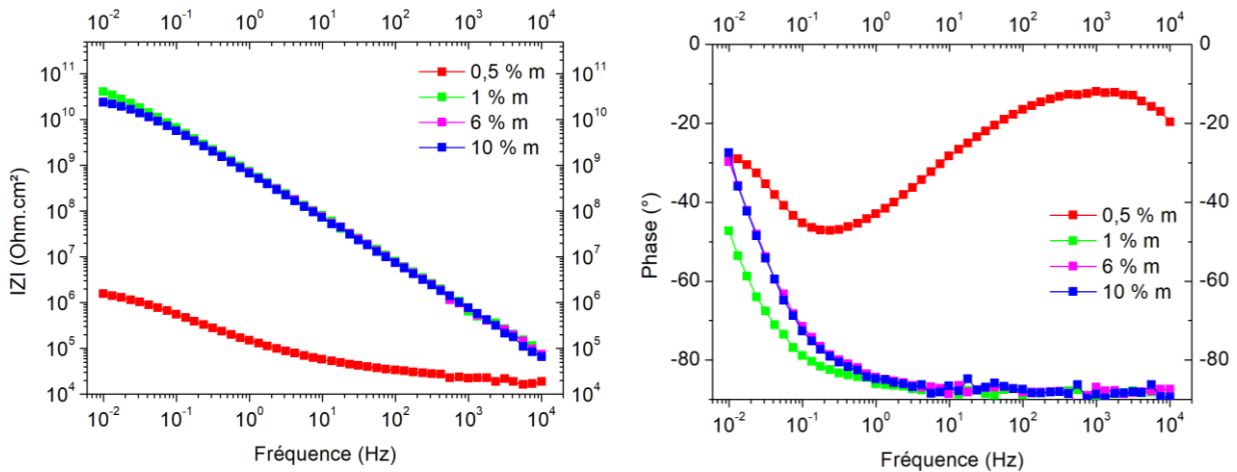
L'évolution du module d'impédance en fonction de la fréquence peut être utilisé pour suivre l'efficacité de la protection, et ainsi, les propriétés barrières des différents revêtements appliqués sur substrats conducteurs (dans notre cas, un alliage

d'aluminium). La Figure III - 3 présente les résultats SIE sous forme de diagramme de Bode de plusieurs revêtements contenant entre 0,5 et 10 %m de PAR après un jour d'immersion dans une solution de chlorure de sodium à 1 %m. Les épaisseurs des films sont comparables :  $23 \pm 2 \mu\text{m}$  à 0,5 %m de PAR,  $24 \pm 2 \mu\text{m}$  à 1 %m,  $20 \pm 2 \mu\text{m}$  à 6 %m et  $21 \pm 1 \mu\text{m}$  à 10 %m.



**Figure III - 3 : Comparaison des résultats de SIE pour les alliages d'aluminium revêtus des formules contenant entre 0,5 et 10 %m de PAR après un jour d'exposition à une solution à 1 %m de NaCl**

La dépendance linéaire du module d'impédance à la fréquence est reliée au comportement capacitif du système. Ce comportement observé est expliqué parce que l'interface entre le métal et le revêtement est intacte et les liaisons d'adhérence sont stables. Cette sollicitation est reliée à l'interface entre le métal et le revêtement et aux performances de protection contre la corrosion, affectées par la capacité barrière des revêtements étudiés. Pour toutes les formules, à l'exception de celle contenant 0,5 %m de PAR, les modules mesurés à 10 mHz sont hauts (plus de  $10^{10}$  Ohm.cm<sup>2</sup>). La phase est proche de  $-90^\circ$  aux moyennes et hautes fréquences. Les revêtements évalués agissent comme une couche barrière dans les conditions testées. Cependant, un module d'impédance significativement faible (de l'ordre de  $7,8 \times 10^4$  Ohm.cm<sup>2</sup>) et une phase proche de  $0^\circ$  sont mesurés pour le revêtement contenant 0,5 %m de PAR. Ce film ne permet pas d'apporter des propriétés barrières. Après 76 jours d'immersion dans la solution de NaCl à 1%*m*, soit plus de 1800 heures (Figure III - 4), le module d'impédance de ce même revêtement augmente jusqu'à  $1,6 \times 10^6$  Ohm.cm<sup>2</sup>, mais reste inférieur aux modules d'impédance des autres formulations présentées.



**Figure III - 4 : Comparaison des résultats SIE pour les alliages d'aluminium revêtus des formules contenant entre 0,5 et 10 %m de PAR après 76 jours d'exposition à une solution à 1 %m de NaCl**

Cette augmentation de l'impédance peut être expliquée par la plastification du revêtement [8], une amélioration de l'adhérence à l'interface entre les groupements hydroxyles en surface de l'aluminium et les groupements silanols des molécules silanes en contact avec l'aluminium ou à l'accumulation de produits de corrosion puisque le montage expérimental est placé à l'horizontale [9]. Des modules d'impédance stables dans le temps sont observés pour les formulations contenant plus de 1 %m de PAR. Les mesures d'impédance sont en accord avec l'évaluation au BS et confirment qu'un taux de PAR trop faible dégrade les propriétés barrières du film hybride sol-gel/polymère.

Les propriétés thermomécaniques des films hybrides réticulés sous UV sont maintenant étudiées afin d'expliquer l'effet barrière observé.

## II Etude des propriétés thermomécaniques

### II. 1 Les propriétés mécaniques

Les mesures de dureté et de module d'élasticité en fonction du taux de PAR sont reportées dans la Figure III - 5.

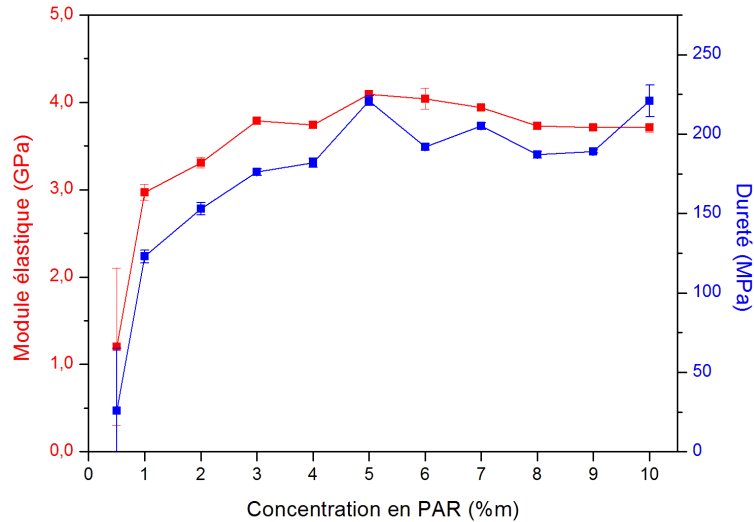


Figure III - 5 : Module élastique E et dureté H des revêtements hybrides sol-gel/polymère déterminés par nanoindentation, en fonction du taux de PAR

Le module élastique et la dureté augmentent avec l'augmentation du taux de PAR jusqu'à 3 %m. La rigidité de ces films peut être expliquée par la présence de chaînes courtes, de façon similaire aux observations de Atanacio et Roggero [10], [11] mais aussi parce que la structure est plus uniforme dans le film à 3 %m de PAR que dans le film à 0,5 %m de PAR [12]. Le comportement mécanique est similaire à partir de 3 %m, le module élastique est stable à  $3,8 \pm 0,2$  GPa et la dureté est maintenue à  $197 \pm 17$  MPa.

## II. 2 La température de transition vitreuse

La  $T_g$  dépend de la concentration en PAR, tel que montré en Figure III - 6.

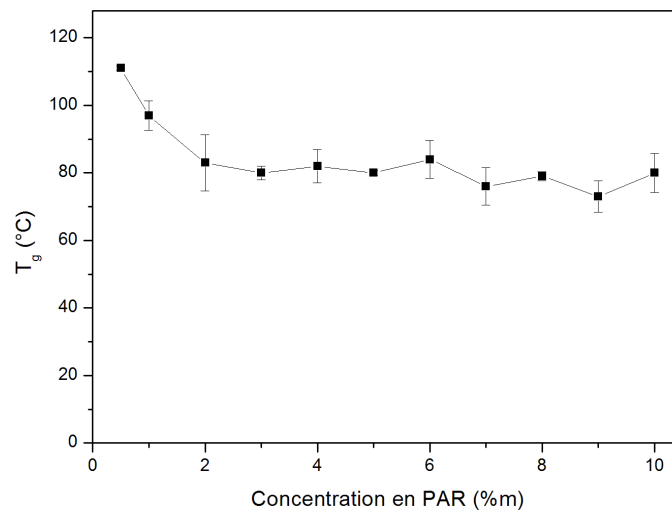
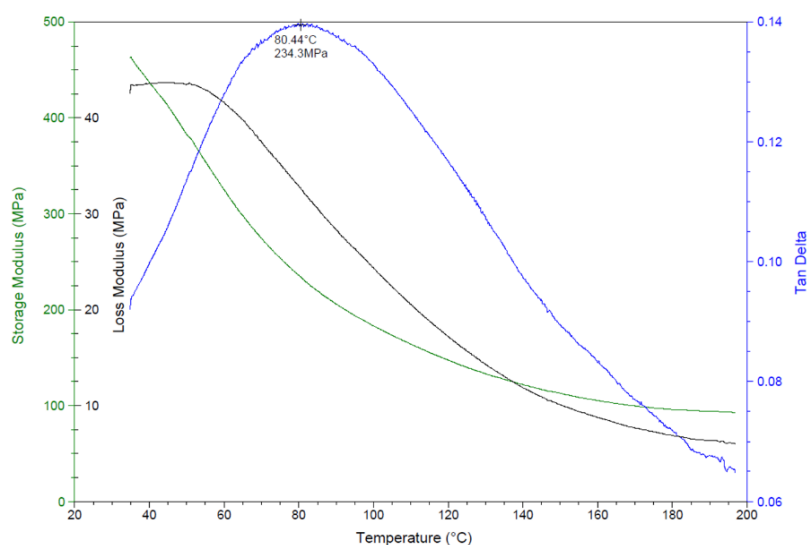


Figure III - 6 :  $T_g$  en fonction du taux de PAR, déterminées par DMA

Le film contenant 0,5 %m de PAR a une  $T_g$  moyenne de 111°C. Une diminution de la  $T_g$  est observée avec l'augmentation du taux de PAR. Un plateau est observé à environ 80°C, à partir de 3 %m en PAR, concentration à partir de laquelle la  $T_g$  ne varie plus avec l'augmentation du taux de PAR. Cette variation inhabituelle de la  $T_g$  est liée à la nature hybride du film. La formation des réseaux sol-gel et polymère lors de la photopolymérisation est basée sur des cinétiques de réactions différentes [13], [14]. Ainsi, à une faible concentration en PAR, la cinétique de la réaction organique est réduite et les cinétiques d'hydrolyse et condensation formant la phase inorganique sont prédominantes. À des concentrations en PAR plus élevées, les cinétiques sont concomitantes et la séparation des phases est évitée ou minimisée [15], [16]. La complexité de ce réseau hybride ne permet pas de prédire l'organisation du réseau. En effet, la mesure de la  $T_g$  dépend de nombreux paramètres tels que la polydispersité, les interactions enthalpiques entre les phases organiques et inorganiques, le confinement géométrique. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées. Il est supposé qu'une quantité de PAR importante permette la génération de nombreux radicaux libres. Tel que mentionné par Soppera *et al.* [17], [18], lorsque le taux de photoamorceur augmente, les phases organique et inorganique sont enchevêtrées et la viscosité du mélange augmente. La réaction de propagation est favorisée par rapport à l'étape de terminaison. Ainsi, la flexibilité est augmentée et la  $T_g$  est réduite. D'autre part ces mesures révèlent qu'une seule  $T_g$  est observée pour chacun des échantillons mais le pic associé à  $\tan \delta$  est large (Figure III - 7), signifiant que les deux réseaux organique et inorganique ne sont pas interpénétrés jusqu'à l'échelle moléculaire.

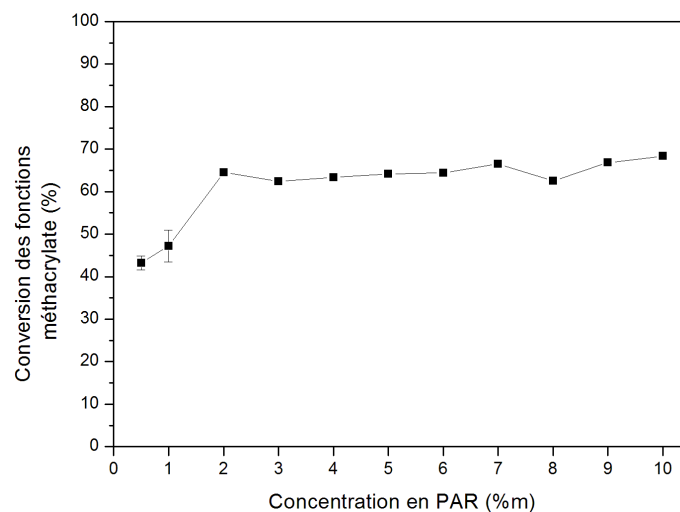


**Figure III - 7 : Thermogramme du film hybride contenant 6 %m de PAR, obtenu par DMA**

### III Etude de la structuration du film

#### III. 1 La conversion de la fonction méthacrylate

Les mesures en spectroscopie IR-TF permettent de suivre la formation du réseau organique en calculant le taux de conversion de la fonction méthacrylate sous irradiation UV. La conversion de la fonction méthacrylate des films hybrides contenant entre 0,5 et 10 %m de PAR est reportée en Figure III - 8.



**Figure III - 8 : Conversion de la fonction méthacrylate en fonction du taux de PAR après exposition à l'irradiation UV**

Une faible conversion est calculée pour les échantillons contenant 0,5 et 1 %m de PAR (43 % et 47 %, respectivement). L'augmentation de la concentration en PAR contribue à augmenter le taux de conversion maximal de la fonction méthacrylate. En augmentant le taux de PAR, la quantité de radicaux libres est augmentée, et ainsi, la vitesse d'amorçage est augmentée. A partir de 2 %m en PAR, la conversion maximale est atteinte, à environ 65 %. Ce taux est comparable avec les travaux de Belon *et al.* [19]. Une augmentation significative du taux de PAR n'augmente pas d'avantage la conversion organique.

Ces variations sont cohérentes avec le comportement thermomécanique étudié dans la partie précédente. Ces informations suggèrent que les revêtements hybrides sol-gel/polymère peuvent être organisés selon deux configurations distinctes. Une première, où la cinétique inorganique est supérieure à la cinétique organique, le revêtement serait donc hétérogène, avec des phases locales enrichies en polymère

ou matériau sol-gel. Puis, à partir de 3 %m, les cinétiques inorganique et organique seraient simultanées, le revêtement deviendrait homogène et les deux phases organique et inorganique seraient interpénétrées. Ces différences de comportement sont expliquées par la suite par l'étude de la structuration des revêtements.

## III. 2 Morphologie du film

### III. 2. 1 Aspect macroscopique

Tous les revêtements polymérisés sont secs au toucher et présentent un aspect brillant, sauf pour le revêtement contenant 0,5 %m de PAR. Il est à noter que ce revêtement a une surface structurée de manière ondulée comme montré par la Figure III - 9. La largeur moyenne du motif est de 20  $\mu\text{m}$ .

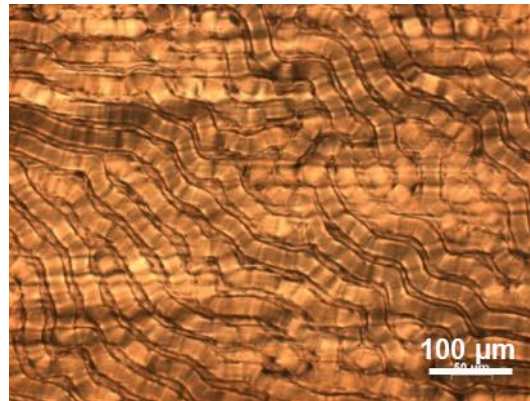
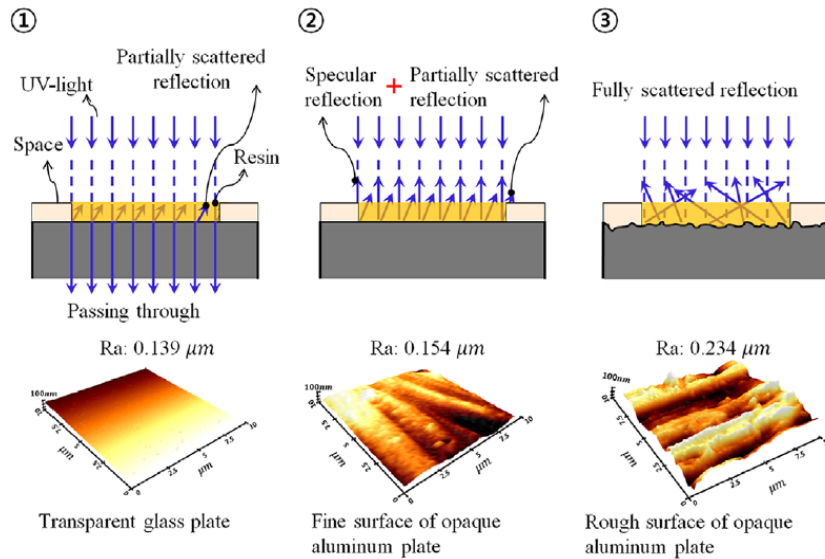


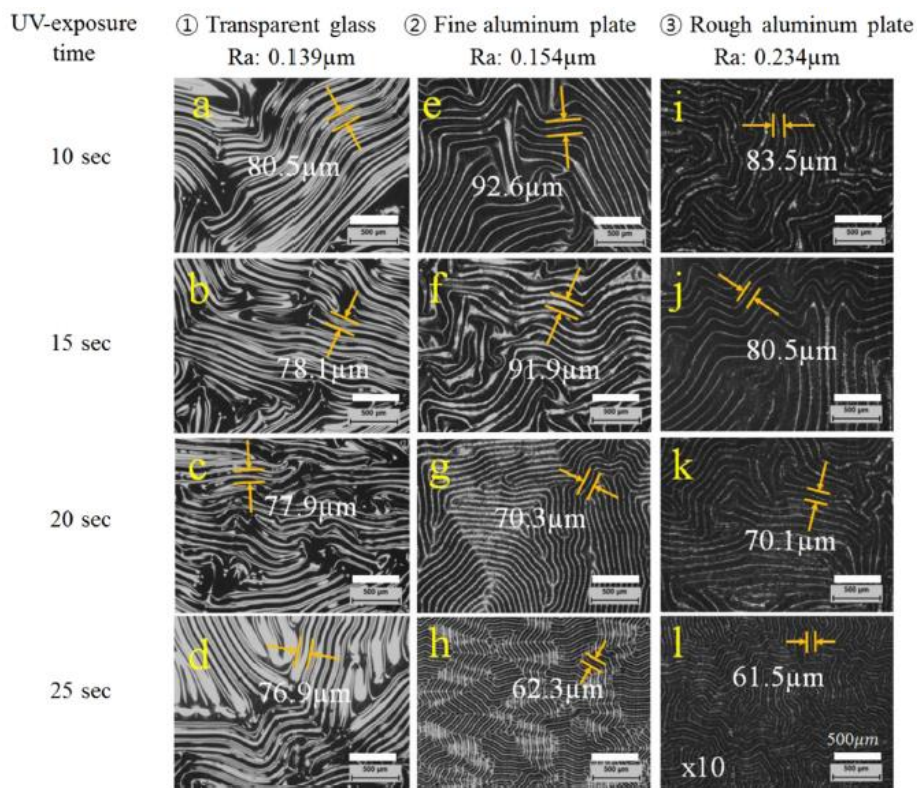
Figure III - 9 : Photographie du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant 0,5% en masse de PAR, au microscope optique (10x). Le revêtement est appliqué sur alliage d'aluminium 2024-T3 et polymérisé sous UV

La formation des structures ondulées en surface pourrait être liée à l'état de surface du substrat aluminium. En effet, l'équipe de Zhao *et al.* [20] a étudié l'impact de la rugosité du substrat (aluminium ou verre) sur la photopolymérisation d'un revêtement organique. Ils montrent que les rayons UV incidents sont réfléchis suivant une distribution angulaire qui dépend de la rugosité du substrat (Figure III - 10), pouvant créer des structures ondulées en surface du film.



**Figure III - 10 : Mécanisme des ondulations générées sur différents substrats ; réflexion des rayons UV dans une couche de revêtement ① sur une plaque en verre transparente ; ② sur une plaque aluminium peu rugueuse ; ③ sur une plaque aluminium rugueuse [20]**

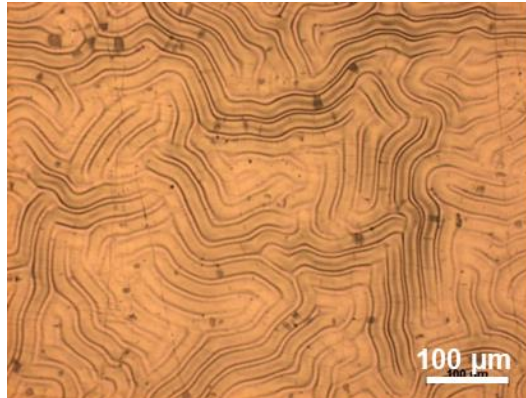
Or, peu importe la rugosité du substrat, la largeur des ondulations est du même ordre de grandeur, entre 61,5 et 92,6  $\mu\text{m}$  (Figure III - 11). La morphologie du substrat n'impacte donc pas l'ondulation de la surface du revêtement.



**Figure III - 11 : Images microscopiques (10x) montrant les différents motifs de rides créées sur les trois substrats différents. Les largeurs des rides indiquées sont mesurées au microscope (valeur moyenne de cinq mesures) [20]**



Afin de confirmer l'absence d'impact de la rugosité du substrat en aluminium dans le cadre de cette thèse, la même formule contenant 0,5 %m de PAR est appliquée sur un échantillon en alliage d'aluminium 2024-T3 poli afin de s'affranchir de la rugosité imposée par le laminage, puis polymérisée de la même façon. La morphologie est retrouvée (Figure III - 12), la rugosité du substrat aluminium ne gouverne donc pas la formation de cette structure ondulée.



**Figure III - 12 : Image du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant 0,5 %m de PAR, au microscope optique (10x). Le revêtement est appliqué sur un alliage d'aluminium 2024-T3 poli et polymérisé sous UV**

Il est plus probable que la présence de ces ondulations soit expliquée par le procédé de photopolymérisation mis en œuvre. En effet, tel que schématisé en Figure III - 13, quand la concentration en PAR est suffisante, la quantité de radicaux créés par unité de temps est suffisante pour induire la polymérisation. Le film est rapidement réticulé sur toute l'épaisseur. Par contre, quand la concentration en PAR est insuffisante, comme à 0,5% dans le cas du système étudié, l'inhibition des radicaux par l'oxygène est plus marquée puisqu'il y a moins de radicaux au total. L'inhibition par l'oxygène est graduelle depuis la surface du film et la réticulation a lieu aussi sous forme de gradient depuis l'interface avec le substrat. Une couche supérieure reste non polymérisée et il est supposé que cette couche liquide soit imprégnée dans la partie réticulée. Puisque la partie réticulée est déjà encrée au substrat, des contraintes de compression apparaissent et provoquent l'ondulation de la surface.

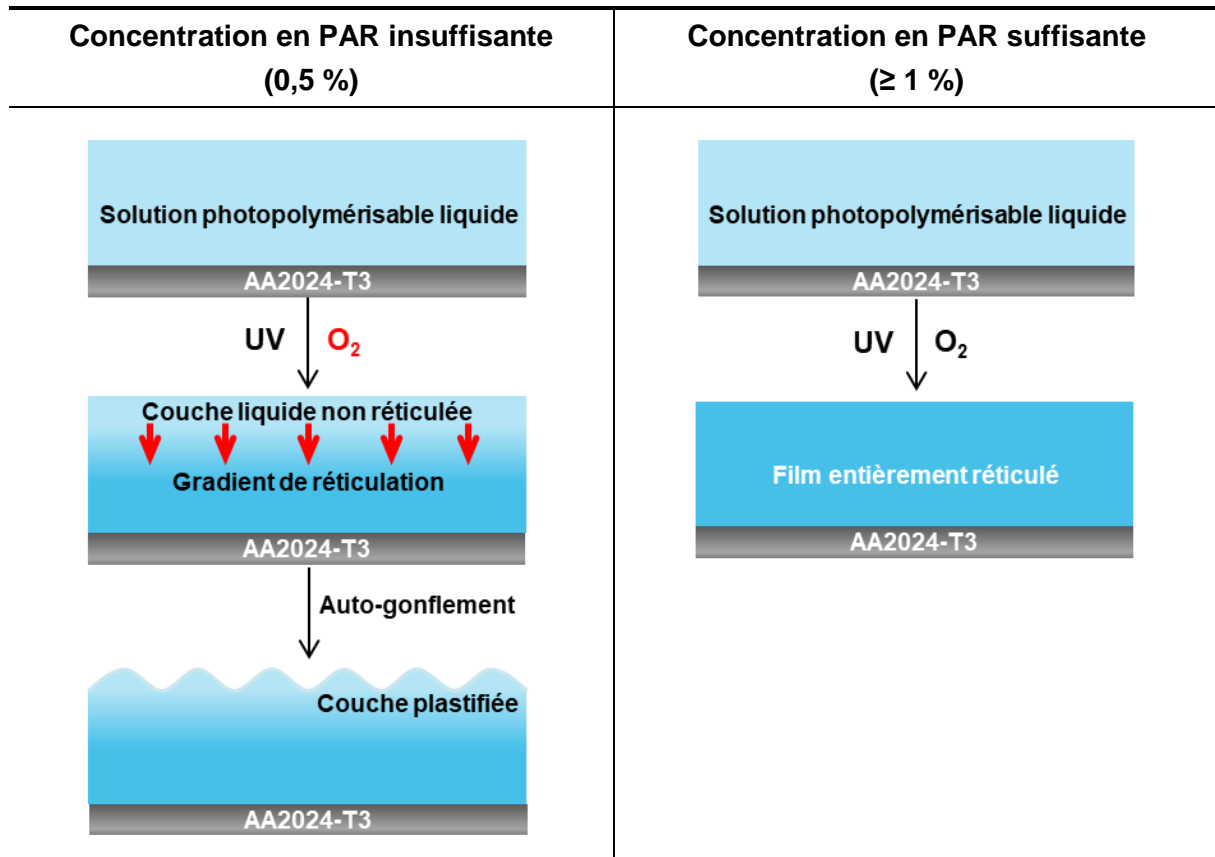


Figure III - 13 : Schéma expliquant le mécanisme de formation des ondulations en surface du revêtement hybride contenant 0,5% de PAR (d'après [21])

### III. 2. 2 A l'échelle microscopique

La performance moindre de l'effet barrière à faible taux de PAR peut être associée à une morphologie hétérogène du film. La compatibilité du réseau est évaluée par des observations MEB et MET de la morphologie des films. Même dans la configuration la moins avantageuse, c'est-à-dire à 0,5 %m de PAR, il n'y a pas de signe évident de séparation de phase, le film semble parfaitement homogène, tel que montré sur les clichés MET en Figure III - 14.

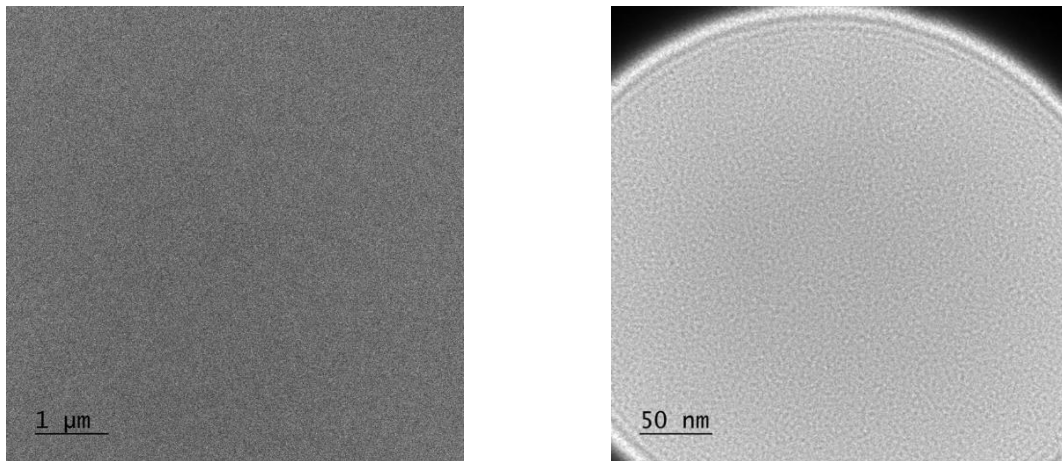


Figure III - 14 : Images MET images du film hybride contenant 0,5 %m de PAR

La Figure III - 15 montre l'analyse élémentaire du film contenant 0,5 %m en PAR, réalisée par EDX de manière à identifier la présence locale des éléments majoritaires : le carbone, l'oxygène, le silicium. La présence de carbone est associée au réseau organique tandis que la présence de silicium montre le réseau inorganique. Cette technique montre cependant l'homogénéité du revêtement puisqu'on ne distingue pas de zones enrichies en carbone ou en silicium.

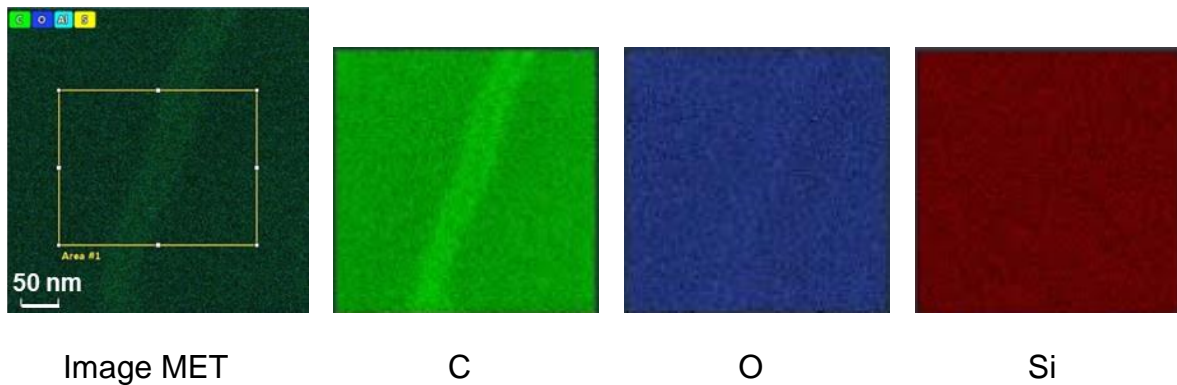


Figure III - 15 : Analyse EDX du film contenant 0,5 %m de PAR

### III. 3 Diffraction aux Rayons X

Bien que ces films semblent être homogènes et amorphes, des mesures DRX sont réalisées pour détecter une possible organisation cristalline du système hybride. Les diffractogrammes des films photoréticulés sont montrés en Figure III - 16.

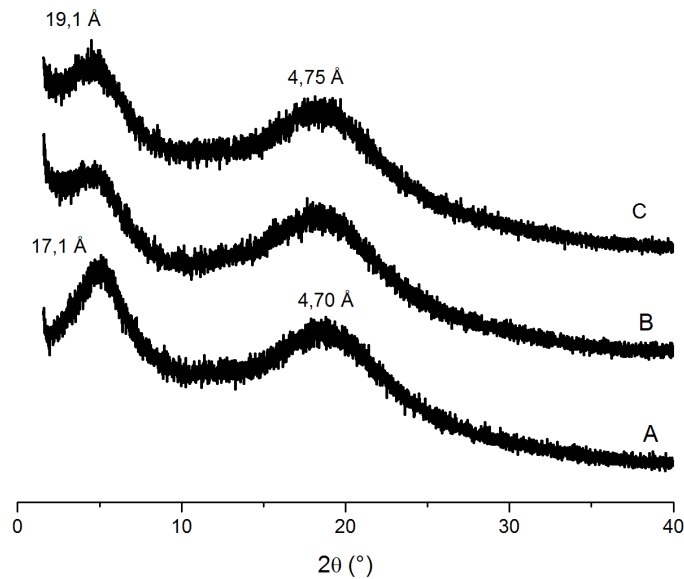


Figure III - 16 : Diffractogrammes DRX des films photoréticulés contenant (A) 0,5 %m, (B) 6 %m et (C) 10 %m de PAR

Aucun signal de Bragg n'est observé, signifiant que les échantillons ne sont pas organisés comme de vrais matériaux cristallins. Cependant, peu importe la concentration en PAR, deux signaux sont présents sur les diffractogrammes DRX, révélant une organisation à courte échelle. Le premier pic à une distance de Bragg de  $d_1 = 4,7 \text{ \AA}$  est associé à la périodicité Si-O-Si du réseau inorganique [19], [22]–[24]. La distance théorique Si-O-Si déterminée par une simulation moléculaire (modélisation selon la méthode DFT en utilisant le code VASP) est de  $3,3 \text{ \AA}$ . Lana *et al.* expliquent qu'une grande variation de dimensions peut être observée parce que la nature du procédé sol-gel impacte l'angle Si-O-Si [25]. Le second pic, apparaissant à  $d_2 = 17,1$  à  $19,1 \text{ \AA}$ , semble être associé aux chaînes organiques. Des structures similaires, consistant en l'alternance de chaînes organiques et d'un squelette siloxane, ont déjà été identifiées par Belon *et al.* [19]. D'autres films hybrides nanostructurés sont synthétisés par Ni *et al.* [26] *via* un procédé sol-gel par catalyse acide de *n*-alkyltriméthoxysilanes ( $n = 8$  à  $18$ ). L'organisation dépend de la longueur de la chaîne alkyl. Ils expliquent que les unités alkyl les plus longues donnent des interactions de Van der Waals fortement cohésives entre les chaînes, ce qui a un impact sur la propagation de l'organisation. D'un autre côté, Mena *et al.* [22] interprètent l'auto-organisation d'un film hybride sol-gel/polymère par la formation d'une couche de gel à l'interface entre le sol et l'air, menant à la réduction des taux d'évaporation et des cinétiques de polycondensation.

### III. 4 La microscopie à force atomique

En plus de données topographiques, la microscopie à force atomique (AFM) permet de sonder les propriétés mécaniques à la surface de matériaux grâce à plusieurs modes de fonctionnement (Annexe 2).

#### III. 4. 1 Vérification de la planéité

Tout d'abord, des images de la hauteur en mode contact sont réalisées afin de vérifier la planéité des échantillons. Les images présentées dans la Figure III - 17 montrent bien que les revêtements sont plans, puisque l'amplitude maximale de hauteur est d'environ 20 nm pour une fenêtre d'acquisition de 20  $\mu\text{m}$  sur 20  $\mu\text{m}$ .

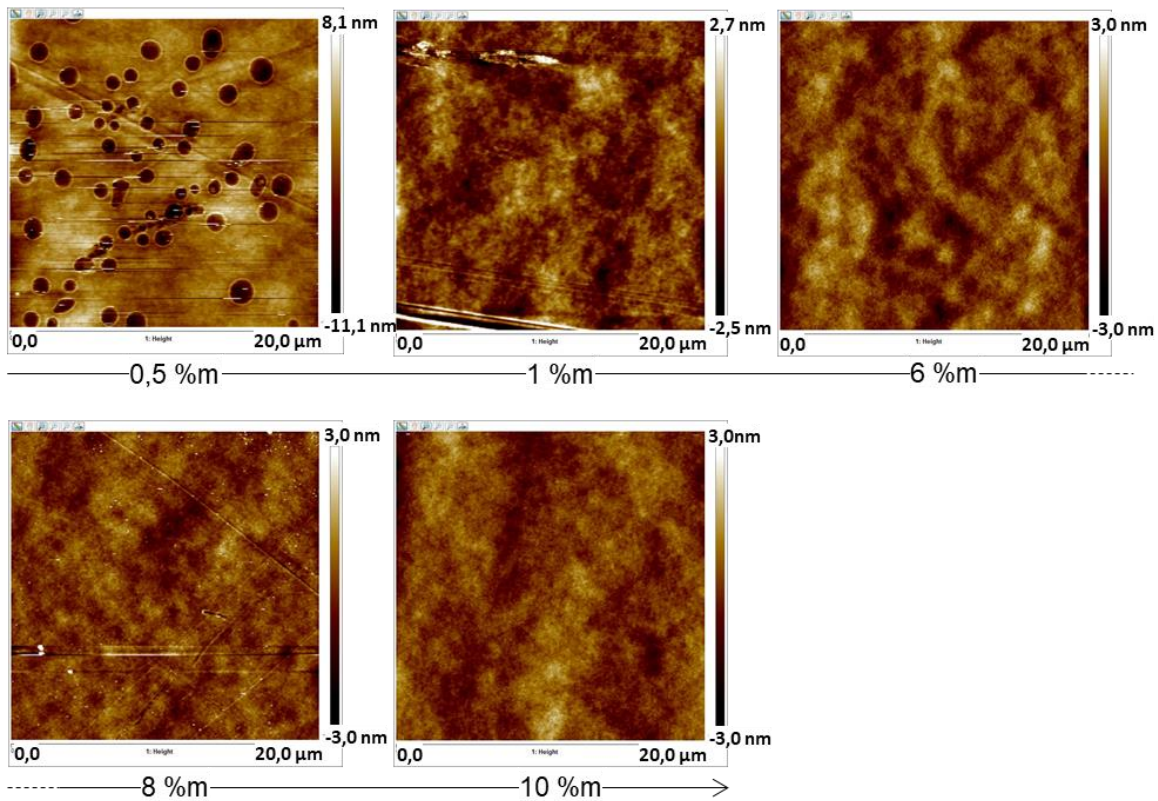


Figure III - 17 : Images AFM topographiques enregistrées en mode contact des revêtements contenant entre 0,5 et 10 %m de PAR

La planéité relative étant validée, nous pouvons discuter des phénomènes observés sur les images suivantes, qui sont bien liés à des fluctuations mécaniques et non topographiques.

III. 4. 2 Mise en évidence d'une nanostructuration

L'AFM en mode contact intermittent ou *tapping* est utilisé sur les échantillons contenant 0,5 et 6 %m de PAR de manière à observer une possible nanostructuration des films. La Figure III - 18 représente les images topographiques et phases des revêtements contenant 0,5 %m (a) et 6 %m (b) de PAR.

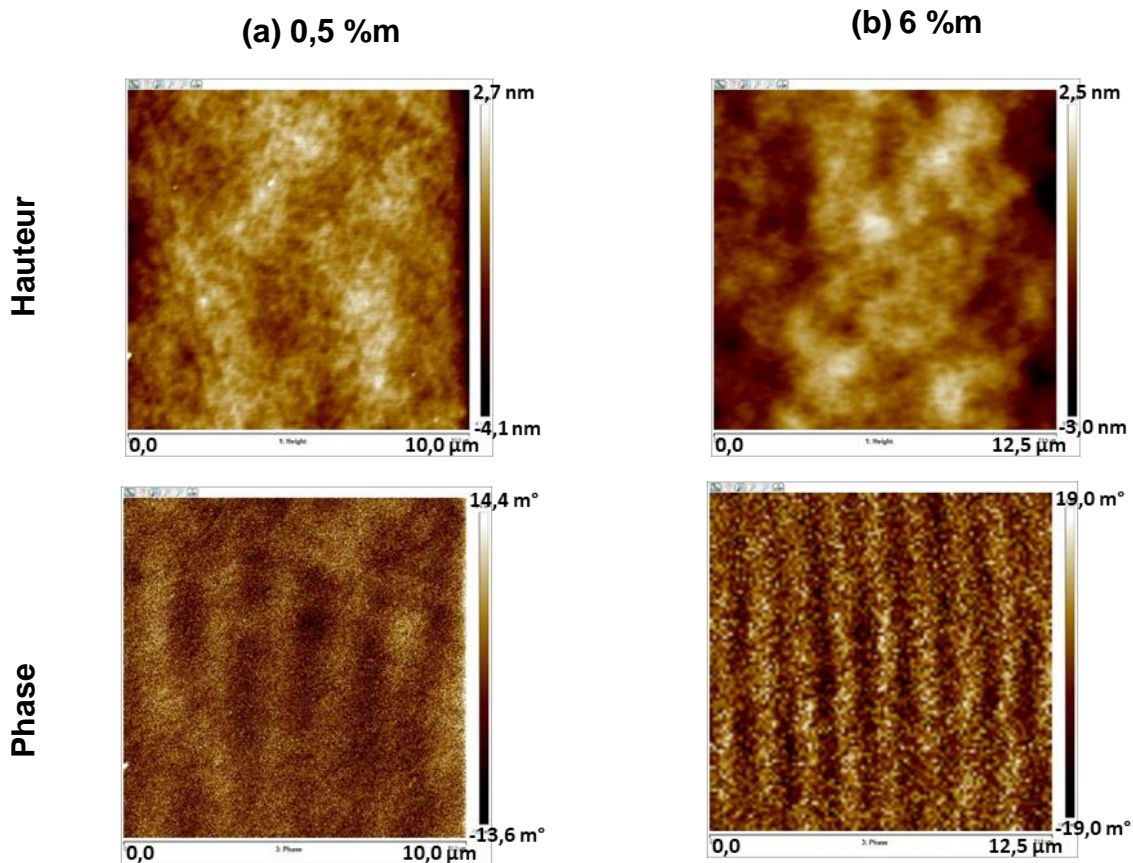


Figure III - 18 : Images AFM topographiques (gauche) et de phase (droite) enregistrées en mode tapping pour les revêtements contenant (a) 0,5 %m et (b) 6 %m de PAR

La rugosité des revêtements est montrée par les images représentant la hauteur. Les revêtements sont considérés plans (à l'échelle locale pour celui contenant 0,5 %m de PAR) puisque l'amplitude maximale est d'environ 7 nm pour un échantillon scanné. Les images de phases montrent la présence de domaines plus rigides et d'autres plus souples, correspondant à des valeurs de phases respectivement hautes et basses. Ce motif ressemble typiquement à celui d'un copolymère lamellaire [27]. Dans les deux échantillons, la largeur des lamelles est de 800 à 900 nm. Il est surprenant que le revêtement contenant 6 %m de PAR présente la même organisation que le revêtement contenant 0,5 %m de PAR alors qu'une structure plus homogène était attendue.

Des images de friction en mode contact confirment la présence d'hétérogénéité dans le cas des revêtements contenant 6, 8 et 10 %m de PAR (Figure III - 19).

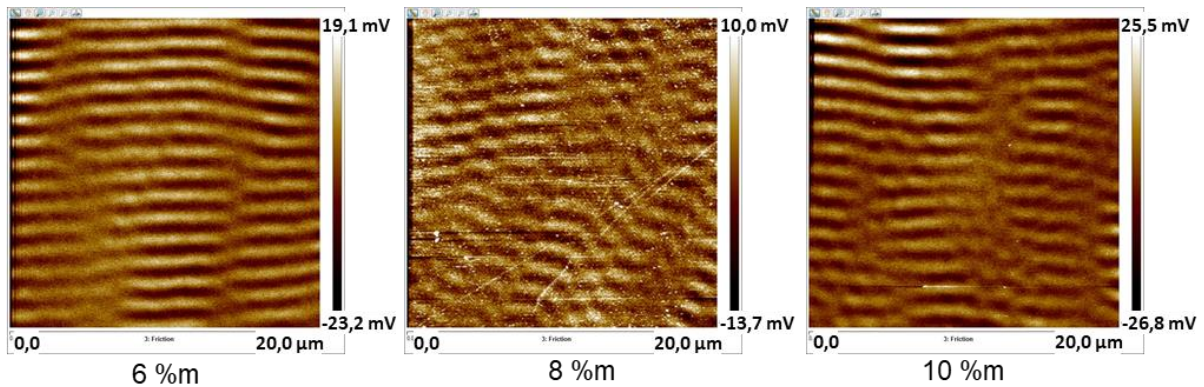


Figure III - 19 : Images de friction des revêtements contenant entre 6 et 10 %m de PAR

Ces observations ne permettent pas d'expliquer les différences de comportement barrière et de propriétés thermomécaniques obtenues par la variation de PAR.

La quantification des propriétés nanomécaniques de ces domaines est réalisée en mode PeakForce QNM. La Figure III - 20 montre une carte du module élastique selon la théorie DMT (*Derjaguin – Müller – Toporov*) du revêtement contenant 1 %m de PAR.

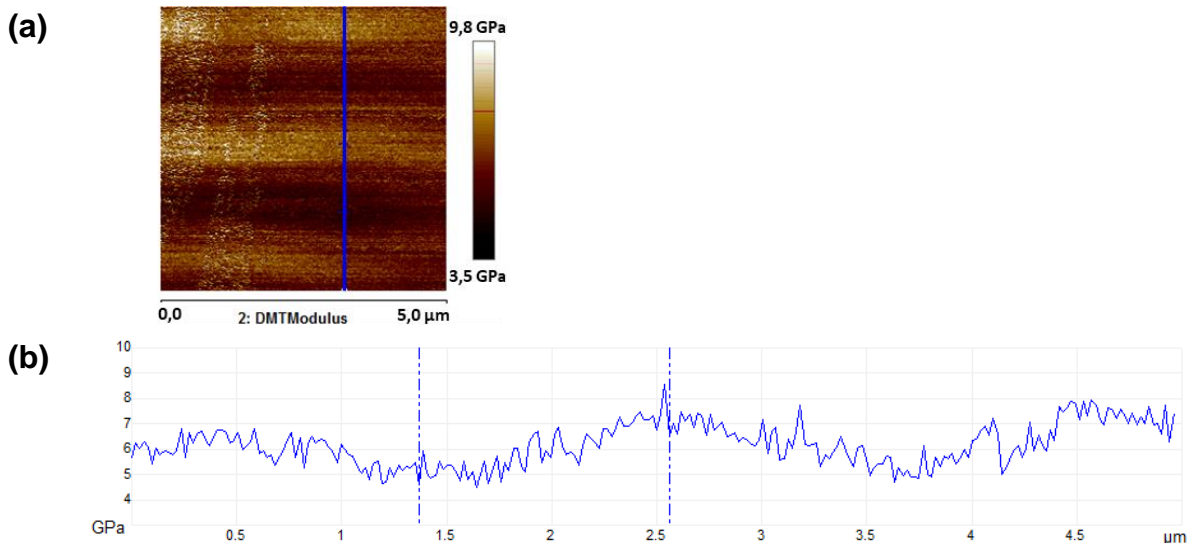


Figure III - 20 : (a) Carte du module DMT du revêtement contenant 1 %m de PAR, par PeakForce QNM (b) Graphique du module élastique en fonction de la position sur la carte du module DMT

Une fluctuation des modules suivant l'axe vertical est observée. Les zones claires correspondent aux valeurs hautes, à environ 7 GPa, tandis que les zones foncées ont des modules à environ 4 GPa. Cette mesure surfacique donne des valeurs plus élevées que par nanoindentation, où un module élastique de  $3,0 \pm 0,1$  GPa est mesuré

pour ce film. Il est à noter que par nanoindentation, la pénétration de l'indenteur est de 1500 nm tandis que par AFM, la pénétration n'est que de quelques nanomètres. Une mesure donne une profondeur d'indentation de 3,4 nm, comparable avec les données issues de la littérature [28]. Sur cette surface cartographiée, la largeur du motif de crête à crête est d'environ 2  $\mu\text{m}$ .

Une mesure de l'adhérence confirme ces hétérogénéités (Figure III - 21). Des zones où l'adhérence de la pointe semble réduite sont identifiées (zones foncées). Les dimensions sont équivalentes à celles mesurées sur le même revêtement selon la théorie DMT.

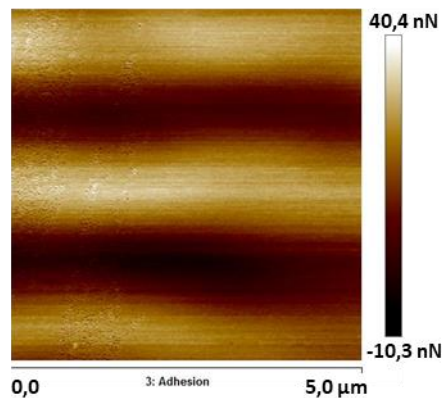


Figure III - 21 : Carte de l'adhérence de la pointe sur le revêtement contenant 1 %m de PAR

### III. 4. 3 Compréhension

Plusieurs hypothèses ont été émises. La présence de ces lamelles régulières peut être expliquée par le mode de dépôt (application au filmographe à spirales, aussi appelé bar coater), par un artéfact, ou bien de par la composition chimique du film et notamment le ratio entre la partie organique et la partie inorganique.

Le revêtement contenant 6% de PAR a été appliqué par filmographe à spirales (épaisseur de solution déposée : 24  $\mu\text{m}$ ) et par pulvérisation puis polymérisé de la même façon sous UV. Des mesures AFM en mode friction montrent que le motif est retrouvé dans les deux cas d'application, à une largeur similaire (Figure III - 22). La méthode de dépôt n'a donc pas d'incidence sur la formation de ces hétérogénéités.



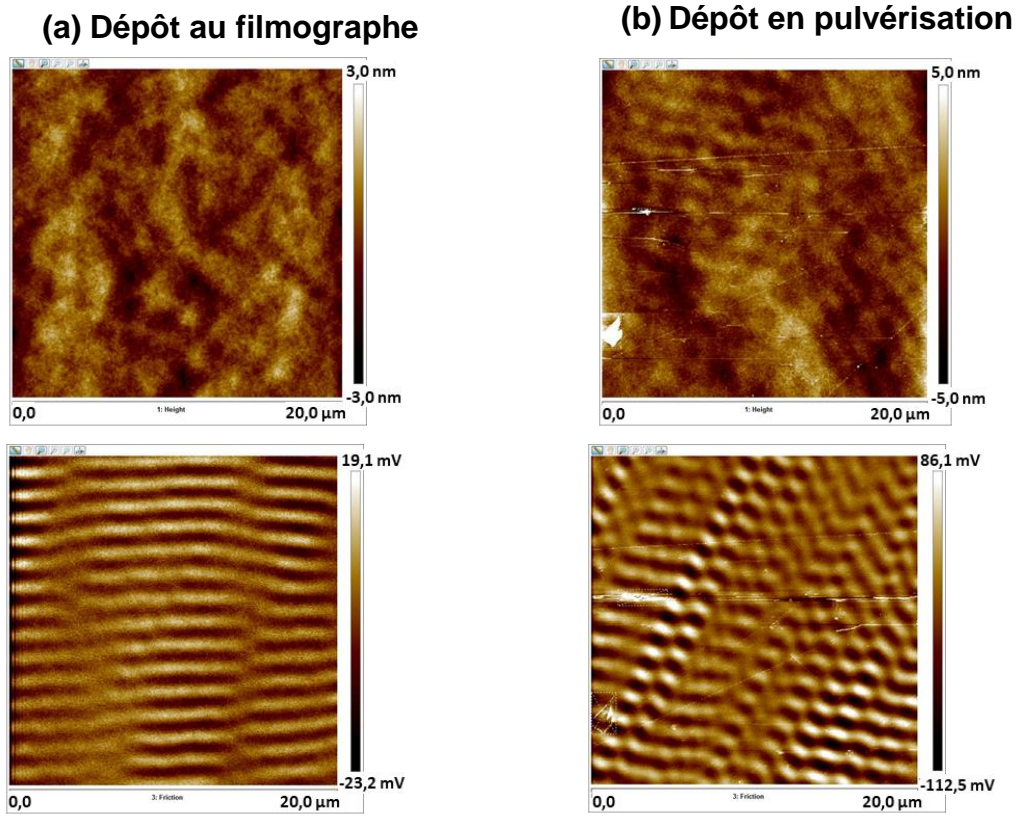


Figure III - 22 : Images AFM topographiques (haut) et de friction (bas) enregistrées en mode friction pour le revêtement contenant 6 %m de PAR appliqué (a) au filmographe à spirales et (b) en pulvérisation

Pour vérifier que ces hétérogénéités mesurées ne soient pas des artefacts, un même échantillon a été observé à deux orientations différentes. Tel que montré en Figure III - 23, l'orientation du motif suit le pivotement imposé à l'échantillon. Il ne s'agit donc pas d'un artefact mais bien de réelles discontinuités.

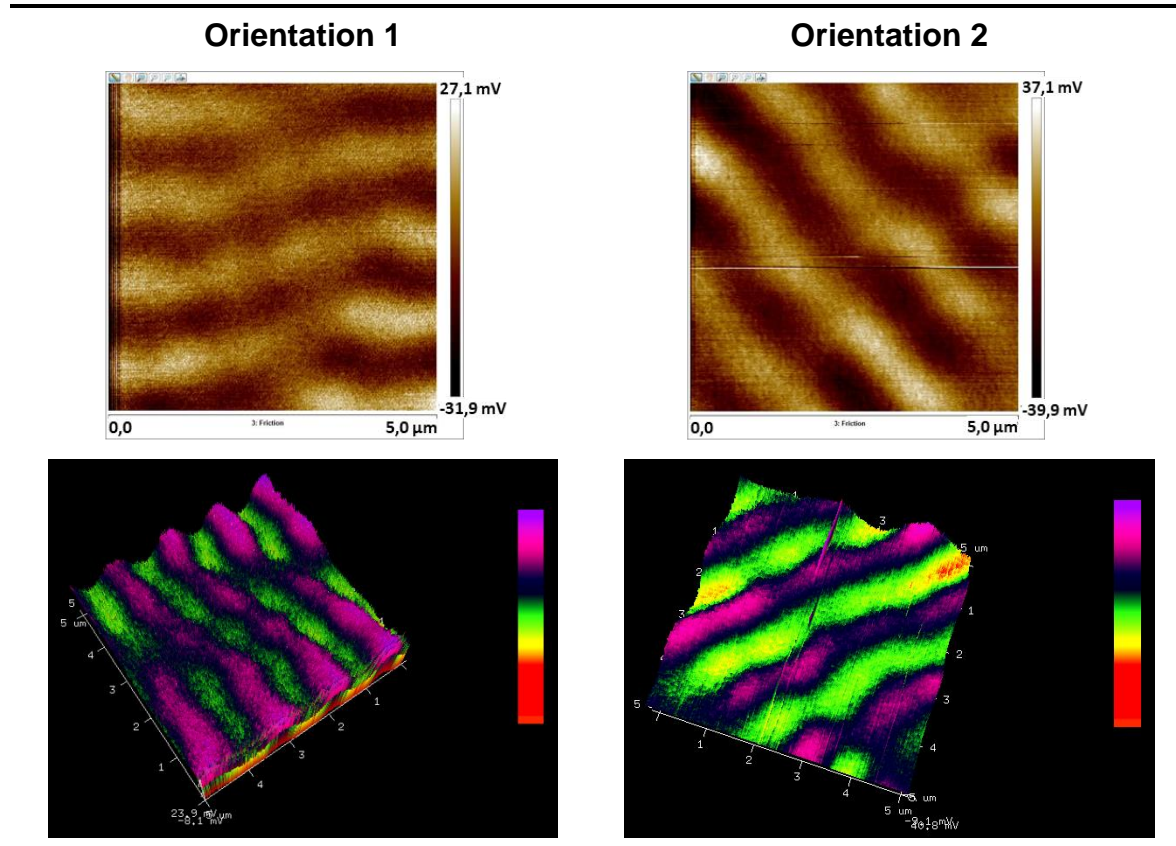


Figure III - 23 : Images AFM en mode friction suivant deux orientations différentes de l'échantillon

L'effet de la rugosité imposée par le laminage de l'aluminium est investigué sur la formule contenant 6 % de PAR. Cette formule a été appliquée sur deux substrats différents : l'alliage d'aluminium 2024-T3 dégraissé, désoxydé tel qu'utilisé jusqu'à présent ; et le même alliage, poli miroir puis dégraissé. Les images AFM obtenues en mode friction sont présentées en Figure III - 24.

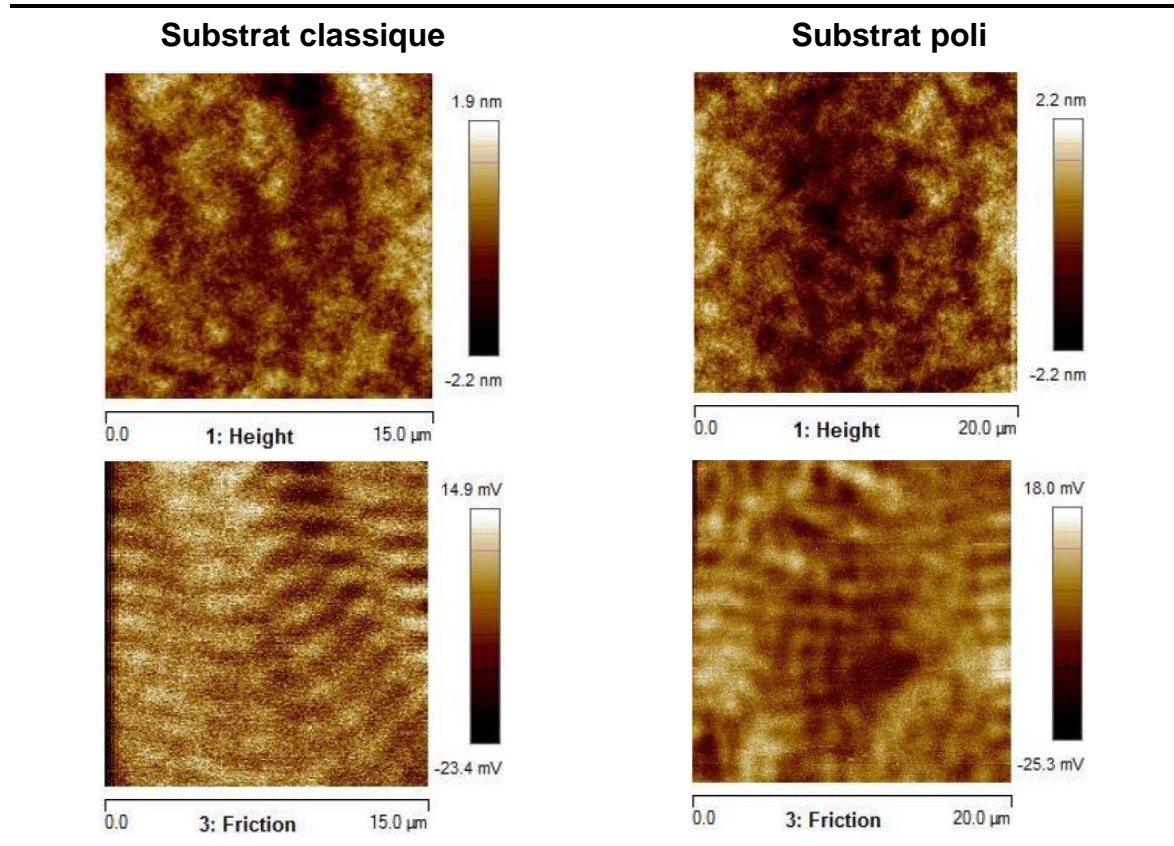


Figure III - 24 : Images AFM en mode friction du revêtement contenant 6 % de PAR, appliqué sur alliage d'aluminium classique et sur alliage d'aluminium poli miroir

La nano-structuration du revêtement appliqué sur l'alliage d'aluminium poli semble plus diffuse que dans le cas du même revêtement appliqué et réticulé dans les mêmes conditions, mais sur un alliage d'aluminium poli. Les hétérogénéités sont bien présentes dans les deux cas. Le substrat, dont la rugosité  $R_a$  est de l'ordre de  $1,5 \mu\text{m}$  ne semble pas expliquer les ondulations surfaciques.

Les hypothèses physiques ayant été explorées, l'effet de la constitution chimique du revêtement est étudié. En faisant varier le ratio monomère organique / silane, il est attendu qu'un déséquilibre modifie la taille des motifs périodiques. La formule de référence correspond une répartition égalitaire en phase organique / phase inorganique et les deux extrêmes ont été étudiés. Dans un cas la phase organique est majoritaire, dans un autre la phase inorganique est cette fois ci majoritaire. Les formules sont données dans le Tableau III - 1.

Matière	Référence	Phase organique majoritaire	Phase inorganique majoritaire
Monomère méthacrylique	33	90	5
Agent de couplage	33	5	5
Silane	33	5	90

Tableau III - 1 : Ratio de la formule de référence et des deux formules dont la phase organique est majoritaire ou minoritaire

Les images AFM obtenues correspondant aux deux revêtements sont présentées en Figure III - 25.

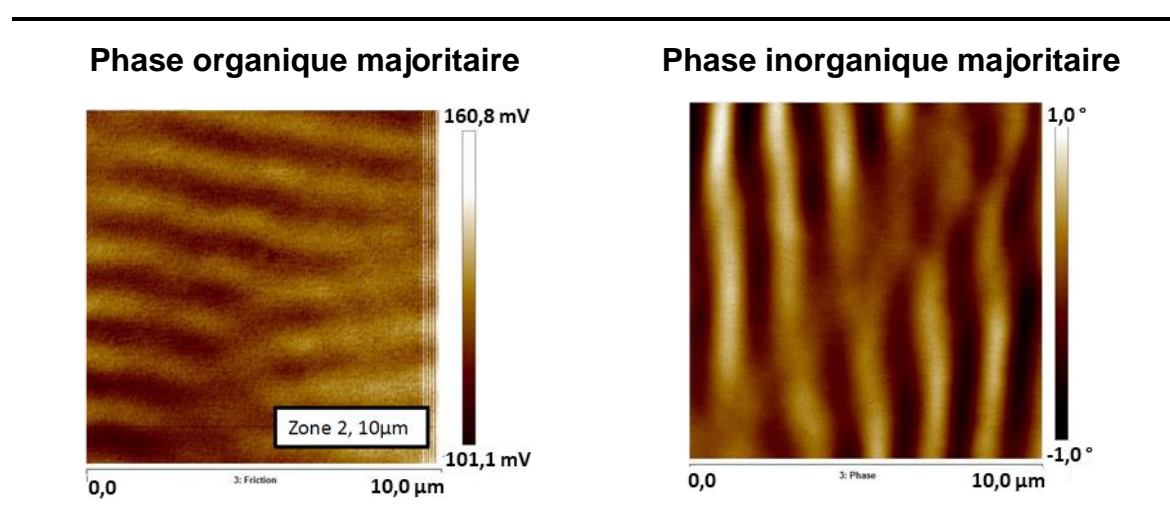


Figure III - 25 : Images AFM d'un film dont la phase organique est majoritaire, en mode friction et d'un film dont la phase inorganique est majoritaire, en mode phase

Les deux échantillons présentent le même niveau d'organisation à l'échelle microscopique. La surface riche en phase organique présente des ondulations dont la largeur est entre 1,3 et 1,9 nm. La surface riche en phase inorganique présente des ondulations dont la largeur comprise entre 1,3 et 2,5 nm. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur et ne permettent pas d'expliquer le lien entre la chimie du revêtement et ses propriétés viscoélastiques à faible échelle.

Cette organisation peut être liée au procédé de réticulation. Deux scénarios hypothétiques sont proposés. Premièrement, la lampe UV chauffe le substrat revêtu. Une température de 80°C est relevée après 5 passages sous UV. Il est donc possible qu'au cours de l'exposition au rayonnement UV, il y ait une compétition entre la

réticulation et la dilatation thermique. Des contraintes internes peuvent ainsi être créées, induisant des zones avec de faibles variations de densité, et donc des propriétés viscomécaniques faiblement modulées. Deuxièmement, il est possible qu'en surface du revêtement, une très fine couche reste non réticulée. La cause est l'inhibition des radicaux par le dioxygène. De la même façon qu'exposé dans le paragraphe III. 2. 1 de ce chapitre, des propriétés hétérogènes en surface seraient ainsi créées et mises en évidence par AFM.

## Conclusion

La polymérisation sous rayonnement UV appliquée à la technologie sol-gel permet la synthèse de revêtements hybrides sol-gel/polymère offrant des propriétés barrières efficaces lorsqu'ils sont appliqués sur des substrats en alliage d'aluminium. La combinaison d'analyses en brouillard salin (BS) et en spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a révélé la concentration optimale en photo-initiateur radicalaire pour obtenir la corrosion la plus faible (de 3 à 9 %m de PAR). Il a été démontré que le taux de PAR du système affecte à la fois la structure finale et les propriétés des films. L'effet protecteur est notamment attribué à l'effet barrière physique du réseau sol-gel fortement réticulé. Ainsi, la température de transition vitreuse et le module d'élasticité augmentent à partir de 1 %m pour atteindre un plateau à 3 %m de PAR. Des études de la structure des films ont montré que tous les revêtements présentent une nano-organisation. Une structure lamellaire est observée par AFM et une organisation à courte échelle est confirmée par des mesures DRX. Cette auto-organisation est attribuée à la formation d'une couche de gel à la surface du film qui, selon la cinétique de photopolymérisation, produit un gradient d'élasticité dans le film.

Une concentration en PAR optimisée permet l'obtention de revêtements hybrides uniformes, aux propriétés mécaniques constantes. Puisque les propriétés mécaniques et barrières physiques des revêtements sont étroitement liées, l'optimisation du revêtement hybride permet de créer une protection contre la corrosion efficace. Au contraire, une concentration en PAR non adaptée résulte en une déviation des propriétés mécaniques. Par conséquent, l'effet barrière est impacté et la performance anti-corrosion est détériorée.

## Références

- [1] A. Forsgren, *Corrosion Control Through Organic Coatings*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [2] F. N. Jones, M. E. Nichols, et S. P. Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*, Fourth edi. John Wiley & Sons, 2017.
- [3] M. L. Zheludkevich, J. Tedim, et M. G. S. Ferreira, « “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers », *Electrochim. Acta*, vol. 82, p. 314-323, 2012.
- [4] C. Croutxé-Barghorn, M. De Brito, X. Allonas, C. Belon, A. Chemtob, L. Ni, N. Moreau, H. De Paz, B. El Fouhaili, et C. Dietlin, « Organic and Hybrid interpenetrated Polymer Networks for Advanced Materials », *J. Photopolymer Sci. Technol.*, vol. 25, n° 2, p. 131-135, 2012.
- [5] L. Ni, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, N. Moreau, T. Boudier, S. Chanfreau, et N. Pébère, « Direct-to-metal UV-cured hybrid coating for the corrosion protection of aircraft aluminium alloy », *Corros. Sci.*, vol. 89, n° C, p. 242-249, 2014.
- [6] T. L. Metroke, J. S. Gandhi, et A. Apblett, « Corrosion resistance properties of Ormosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy », *Prog. Org. Coatings*, vol. 50, p. 231-246, 2004.
- [7] B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, M. Mahdavian, E. Changizi, et M. H. Mohamadzadeh Moghadam, « Covalently-grafted graphene oxide nanosheets to improve barrier and corrosion protection properties of polyurethane coatings », *Carbon N. Y.*, vol. 93, p. 555-573, 2015.
- [8] J. Li, C. S. Jeffcoate, G. P. Bierwagen, D. J. Mills, et D. E. Tallman, « Thermal Transition Effects and Electrochemical Properties in Organic Coatings: Part 1 - Initial Studies on Corrosion Protective Organic Coatings », *Corrosion*, vol. 54, n° 10, p. 763-771, 1998.
- [9] C. F. Dong, H. Sheng, Y. H. An, X. G. Li, K. Xiao, et Y. F. Cheng, « Corrosion of 7A04 aluminum alloy under defected epoxy coating studied by localized electrochemical impedance spectroscopy », *Prog. Org. Coatings*, vol. 67, n° 3, p. 269-273, 2010.
- [10] A. J. Atanacio, B. A. Latella, C. J. Barbe, et M. V Swain, « Mechanical properties and adhesion characteristics of hybrid sol - gel thin films », *Surf. coatings Technol.*, vol. 192, n° 2005, p. 354-364, 2005.
- [11] A. Roggero, N. Caussé, E. Dantras, L. Villareal, A. Santos, et N. Pébère, « Thermal activation of impedance measurements on an epoxy coating for the corrosion protection: 2. electrochemical impedance spectroscopy study », *Electrochim. Acta*, vol. 305, p. 116-124, 2019.
- [12] H. H. Huang, B. Orlor, et G. L. Wilkes, « Ceramers: Hybrid materials incorporating polymeric/oligomeric species with inorganic glasses by a sol-gel process », *Polym. Bull.*, vol. 14, n° 6, p. 557-564, 1985.
- [13] O. Soppera et C. Croutxé-Barghorn, « Real-time Fourier transform infrared study of free-radical UV-induced polymerization of hybrid sol-gel. I. Effect of silica backbone on photopolymerization kinetics », *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 41, p. 716-724, 2003.
- [14] C. Belon, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, S. Rigolet, M. Schmitt, S. Bistac, V. Le Houérou, et C. Gauthier, « Nanocomposite coatings via simultaneous organic-inorganic photo-induced polymerization: Synthesis, structural investigation and mechanical characterization », *Polym. Int.*, vol. 59, n° 8, p. 1175-1186, 2010.

- [15] G. Kickelbick, « Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, p. 83-114, 2003.
- [16] Guido Kickelbick, *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. 2007.
- [17] O. Soppera et C. Carr, « Real time study of hybrid sol-gel photopolymerization by UV light », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 41, p. 93-97, 2007.
- [18] O. Soppera et C. Croutxé-Barghorn, « Real-time Fourier transform infrared study of the free-radical ultraviolet-induced polymerization of a hybrid sol-gel. II. The effect of physicochemical parameters on the photopolymerization kinetics », *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 41, n° 6, p. 831-840, 2003.
- [19] C. Belon, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, S. Rigolet, V. Le Houérou, et C. Gauthier, « Combination of radical and cationic photoprocesses for the single-step synthesis of organic-inorganic hybrid films », *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 48, p. 4150-4158, 2010.
- [20] Z. J. Zhao, J. H. Yang, X. Li, et S. H. Park, « Effect of substrate reflecting conditions on the curing of UV curable resin layers on aluminum and the formation of surface wavy structures », *Mater. Lett.*, vol. 164, p. 23-27, 2016.
- [21] D. Chandra et A. J. Crosby, « Self-Wrinkling of UV-Cured Polymer Films », *Adv. Mater.*, vol. 23, p. 3441-3445, 2011.
- [22] B. Mena, M. Takahashi, P. Innocenzi, et T. Yoko, « Crystallization in hybrid organic-inorganic materials induced by self-organization in basic conditions », *Chem. Mater.*, vol. 19, n° 8, p. 1946-1953, 2007.
- [23] B. Boury, R. J. P. Corriu, P. Delord, et V. Le Strat, « Structure of silica-based organic-inorganic hybrid xerogel », *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 265, n° 1-2, p. 41-50, 2000.
- [24] B. Boury et R. J. P. Corriu, « Auto-organisation of hybrid organic – inorganic materials prepared by sol – gel process », *Chem. Commun.*, vol. 8, n° 8, p. 795-802, 2002.
- [25] S. Lana et A. Seddon, « X-Ray diffraction studies of sol-gel derived ORMOSILs based on combinations of tetramethoxysilane and trimethoxysilane », *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, vol. 13, n° 1-3, p. 461–466, 1998.
- [26] L. Ni, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, J. Brendlé, L. Vidal, et S. Rigolet, « Photoinduced synthesis and ordering of lamellar n-alkylsiloxane films », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 2, p. 643-652, 2012.
- [27] I. Vukovic, G. Ten Brinke, et K. Loos, « Block copolymer template-directed synthesis of well-ordered metallic nanostructures », *Polymer (Guildf.)*, vol. 54, n° 11, p. 2591-2605, 2013.
- [28] J. J. Roa, G. Oncins, J. Diaz, F. Sanz, et M. Segarra, « Calculation of Young's modulus value by means of AFM », *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 5, p. 27-36, 2011.





# **CHAPITRE IV**

## **Le rôle des charges sur la protection anti-corrosion du revêtement hybride sol-gel/polymère**



<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>183</b>
<b>PARTIE I : LA PROTECTION ANTI-CORROSION DES FILMS HYBRIDES CHARGES .....</b>	<b>186</b>
<b>I LA DIFFUSION DES ELEMENTS EXTERIEURS.....</b>	<b>186</b>
I. 1 LA DIFFUSION DE L'EAU .....	186
I. 1. 1 <i>La prise en eau</i> .....	186
I. 1. 2 <i>La perméabilité à la vapeur d'eau</i> .....	188
I. 2 LA DIFFUSION DU DIOXYGENE .....	190
<b>II L'ÉVALUATION DE LA PROTECTION ANTI-CORROSION .....</b>	<b>191</b>
II. 1 PAR ELECTROCHIMIE .....	191
II. 1. 1 <i>Par sonde de Kelvin à balayage</i> .....	191
II. 1. 2 <i>Par spectroscopie d'impédance électrochimique</i> .....	199
II. 2 PAR EXPOSITION EN MILIEU NATUREL .....	202
II. 3 PAR ESSAIS ACCELERES DE CORROSION STATIQUES .....	205
II. 3. 1 <i>Brouillard salin continu</i> .....	205
II. 3. 2 <i>Essai accéléré de corrosion cyclique</i> .....	206
<b>III CONCLUSION .....</b>	<b>212</b>
<b>PARTIE II : LE PIGMENT INHIBITEUR DE CORROSION ET L'OPTIMISATION DE LA PROTECTION ACTIVE.....</b>	<b>213</b>
<b>IV CARACTERISATION DU SYSTEME INHIBITEUR ACTUEL.....</b>	<b>213</b>
IV. 1 LA SILICE A ECHANGE DE CALCIUM .....	213
IV. 2 SON INTEGRATION A LA MATRICE HYBRIDE .....	214
IV. 3 LE MECANISME HYPOTHETIQUE .....	216
IV. 4 LIXIVIATION DE L'INHIBITEUR DE CORROSION .....	218
<b>V LES ALTERNATIVES ETUDIEES .....</b>	<b>221</b>
V. 1 AJUSTEMENT DES PARAMETRES LIES AU PIGMENT INHIBITEUR .....	221
V. 1. 1 <i>Effet de la concentration</i> .....	221
V. 2 ETUDE D'AUTRES SILICES A ECHANGE DE CALCIUM .....	223
V. 2. 1 <i>Synthèse et caractérisation du pigment modifié</i> .....	223
V. 2. 2 <i>Caractérisation des autres pigments à base de silice modifiée au calcium</i> .....	224
V. 2. 3 <i>Evaluation de l'action protectrice anti-corrosion</i> .....	225
V. 3 AUTRES NATURES CHIMIQUES .....	226
VI CONCLUSION.....	231
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>232</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>233</b>

## Chapitre IV

## Introduction

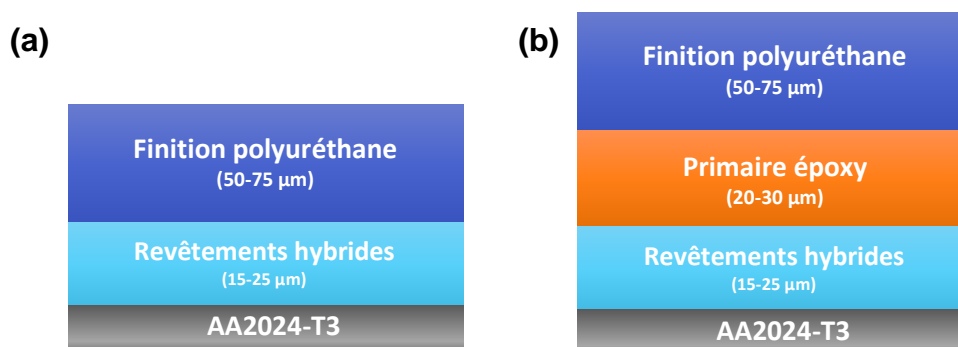
Le potentiel de la matrice hybride en tant que revêtement barrière a été montré dans le Chapitre III. Cette barrière physique limite la corrosion du substrat en alliage d'aluminium sur lequel le revêtement est appliqué. Cependant, ce film seul n'apporte pas une protection active permettant l'inhibition de la corrosion, notamment en cas d'endommagement du revêtement. Ainsi, afin d'augmenter l'efficacité protectrice contre la corrosion du revêtement hybride sol-gel/polymère, un inhibiteur de corrosion est ajouté. L'inhibiteur utilisé est une silice à échange d'ions calcium. Par ailleurs, il est à noter qu'un gélifiant composé de silice nanométrique est également présent dans la formulation afin d'augmenter sa viscosité et permettre son application par pulvérisation qui peut être robotisée. L'incorporation de ces deux charges a un effet sur la microstructure du film. Leurs effets sur les performances anti-corrosion du revêtement hybride sont étudiés *via* la diffusion d'éléments agressifs tels que l'eau, le dioxygène et une solution électrolytique contenant du chlorure de sodium.

Des mesures électrochimiques (sonde de Kelvin à balayage et spectroscopie d'impédance électrochimique) permettent de qualifier et quantifier la protection anti-corrosion et l'impact des charges au contact d'une solution électrolytique. Afin de simuler le comportement du film hybride au cours du vieillissement en conditions réelles, le test de vieillissement cyclique NVDA est mis en œuvre. En parallèle, des expositions en milieu naturel sont initiées. Ces tests révèlent un apport limité de l'inhibiteur de corrosion utilisé et une protection d'une blessure artificielle insuffisante. Une étude de ce pigment permet d'émettre des hypothèses quant à son action limitée dans le cadre de ce système de protection. Dans une dernière partie, des alternatives à cet inhibiteur sont proposées et évaluées.

Les quatre revêtements étudiés au cours de ce projet sont amenés à remplacer la couche de conversion et le primaire. Ils doivent donc être protégés par une finition pour que le système de protection soit complet, tel que décrit en Introduction générale. Deux peintures sont utilisées comme finition dans le cadre de ces travaux de thèse :

- La finition polyuréthane Desothane HS CA8000, d'une épaisseur sèche de 50 à 75  $\mu\text{m}$ ,
- Le primaire époxy Desoprime CA7049 HS (sans chromate) à une épaisseur sèche de 20 à 30  $\mu\text{m}$ , recouvert de la finition polyuréthane Desothane HS CA8000 (50-75  $\mu\text{m}$  sec).

La Figure IV - 1 schématise les deux configurations différentes.

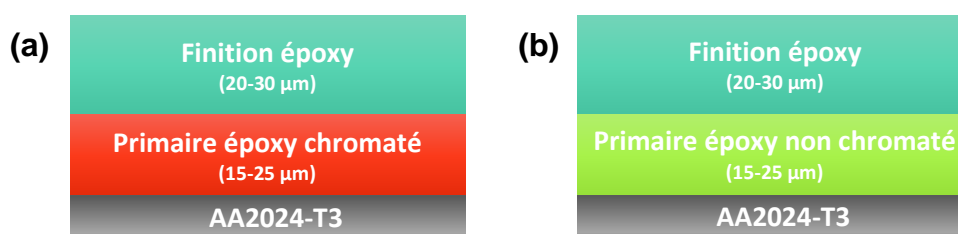


**Figure IV - 1 : Schéma des deux configurations contenant les revêtements hybrides et (a) la finition polyuréthane directement appliquée sur le revêtement sol-gel ou (b) un primaire époxy appliqué sur le revêtement sol-gel, recouvert de la même finition polyuréthane**

L'utilisation du primaire époxy permet l'étude de l'adhérence d'une peinture époxy sur le revêtement hybride. Cette peinture étant un primaire, elle doit être protégée par la finition polyuréthane lors des expositions.

Les revêtements hybrides sol-gel/polymère sont comparés à deux revêtements anti-corrosion commerciaux, appliqués selon les configurations suivantes, schématisées en Figure IV - 2 :

- Primaire Seevenax 313-01 + finition Seevenax 311-03 (système chromaté),
- Primaire Seevenax 313-02 + finition Seevenax 311-03 (système non chromaté).



**Figure IV - 2 : Schéma des deux systèmes peinture anti-corrosion commerciaux de référence. (a) le système chromaté ; (b) le système non chromaté**

Les données clefs de ces revêtements sont détaillées dans le Tableau IV - 1.

<b>Revêtement</b>	<b>Seevenax 313-01</b>	<b>Seevenax 313-02</b>	<b>Seevenax 311-03</b>
Rôle	Primaire	Primaire	Finition
Nature du liant	époxy	époxy	époxy
Système inhibiteur de corrosion	<ul style="list-style-type: none"> <li>• chromate de strontium</li> <li>• chromate de baryum</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• bis(orthophosphate ) de trizinc</li> <li>• oxyde de zinc</li> </ul>	/
Epaisseur cible du film sec	15 – 25 µm	15 – 25 µm	20 – 30 µm

**Tableau IV - 1 : Caractéristiques des revêtements commerciaux utilisés comme références**



## Partie I : La protection anti-corrosion des films hybrides chargés

### I La diffusion des éléments extérieurs

#### I. 1 La diffusion de l'eau

##### I. 1. 1 La prise en eau

La capacité de prise en eau des revêtements hybrides est déterminée à partir de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Le substrat revêtu à analyser est installé dans une cellule électrochimique contenant une solution électrolytique à 1 %m de chlorure de sodium. L'impédance est suivie à une fréquence fixe de 5 kHz immédiatement après contact avec la solution électrolytique.

La permittivité  $\varepsilon$  d'un film organique est de l'ordre de 2 à 9 [1] tandis que la permittivité de l'eau est de 80,2 à 20°C [2]. L'absorption d'eau dans un film polymère augmente donc sa permittivité (ou la constante diélectrique). Il en résulte une augmentation de la capacitance du revêtement humide suivant l'équation :

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d} \quad (19)$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du revêtement,  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $A$  est l'aire de la surface exposée et  $d$  est l'épaisseur du film. La Figure IV - 3 montre le suivi de la capacitance de la matrice hybride en fonction du temps de pénétration de la solution électrolytique jusqu'à l'interface entre le métal et le revêtement. La pénétration de l'eau augmente le comblement des pores libres et la permittivité relative de la matrice hybride, augmentant ainsi la capacitance du film. En général, les mesures ne reflètent pas seulement la prise en eau dans le film en lui-même mais aussi l'adsorption de l'eau à l'interface entre le métal et le revêtement.

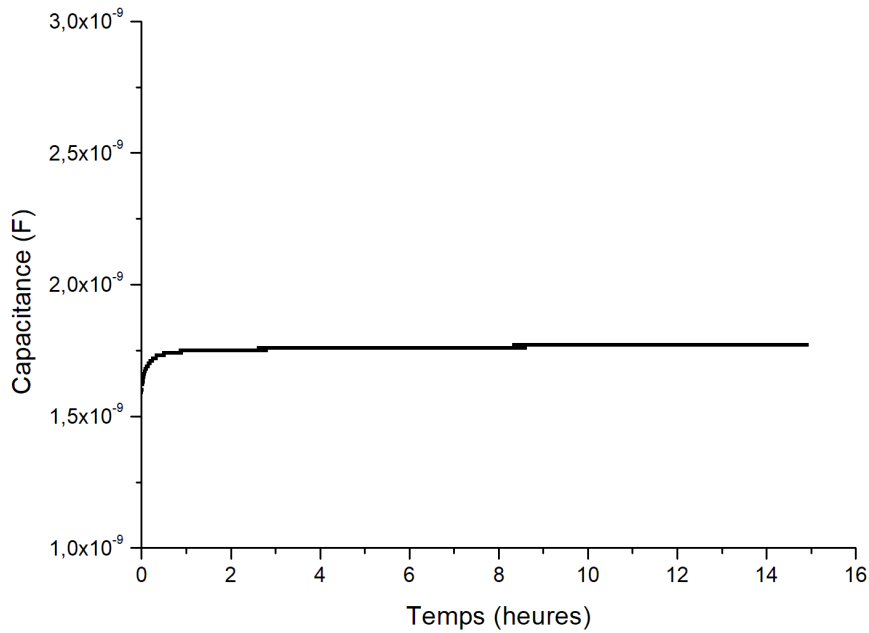


Figure IV - 3 : Suivi de la capacitance de la matrice hybride au contact d'une solution NaCl 1%*m*, à 5 kHz

L'utilisation de l'équation de Brasher-Kingsbury (équation (20)) permet de calculer la fraction en eau adsorbée par le revêtement :

$$\phi = k \frac{\log(C_t/C_0)}{\log \varepsilon_{H_2O}} \quad (20)$$

où  $C_t$  est la capacitance à l'instant  $t$ ,  $C_0$  est la capacitance initiale du revêtement (sec),  $\varepsilon_{H_2O}$  est la constante diélectrique de l'eau (80 à 20°C).  $k$  tient compte d'un possible gonflement du revêtement pendant l'immersion ( $k = 1$  pour simplifier).

A partir des mesures de capacitances initiale et finale, la fraction volumique en eau  $\phi$  dans le revêtement hybride sol-gel/polymère avec ou sans charges est déterminée. Les résultats sont résumés dans le Tableau IV - 2.

Revêtement	Épaisseur (µm)	C <sub>i</sub> (nF)	C <sub>17h</sub> (nF)	φ (%)
Matrice hybride	18 ± 2	2,28	2,47	1,8
Matrice + gélifiant	21 ± 1	1,53	1,83	4,1
Matrice + inhibiteur de corrosion	18 ± 1	2,15	2,75	5,6
Matrice + gélifiant + inhibiteur de corrosion	20 ± 1	1,79	2,28	5,5

Tableau IV - 2 : Mesures des capacitances initiales (C<sub>i</sub>) et finales (C<sub>17h</sub>) des 4 revêtements chargés ou non et calcul de la prise en eau (φ)

La matrice seule apparaît comme le revêtement dont la prise en eau est la plus faible en comparaison aux revêtements chargés. Avec une fraction adsorbée de 1,8 %, ce film est vu comme hydrophobe. La prise en eau des revêtements chargés est comprise entre 4 et 6 %. Les propriétés diélectriques du liant sont modifiées par l'incorporation des charges. Ces charges semblent perturber le réseau hybride, induisant une augmentation du caractère hydrophile du revêtement et sa prise en eau.

Pour conclure, les mesures de capacitance sur les 24 premières heures de contact d'une solution saline avec les revêtements montrent que la matrice seule a une faible capacité de prise en eau. Les trois autres revêtements chargés ont une capacité de prise en eau légèrement supérieure. Ainsi, l'addition des charges dans la matrice hybride augmente l'absorption d'eau dans le revêtement. Ces mesures sont confrontées aux mesures de perméabilité à l'eau des films.

### 1.1.2 La perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau des quatre revêtements étudiés ainsi que des deux systèmes de référence est déterminée par la méthode de la coupelle telle que décrite dans le Chapitre II (selon l'ASTM D 1653, *Payne cup method*). Les mesures sont répertoriées en Figure IV - 4. Les perméabilités mesurées sont du même ordre de grandeur, à environ 100 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> pour une épaisseur ramenée à 10 µm.

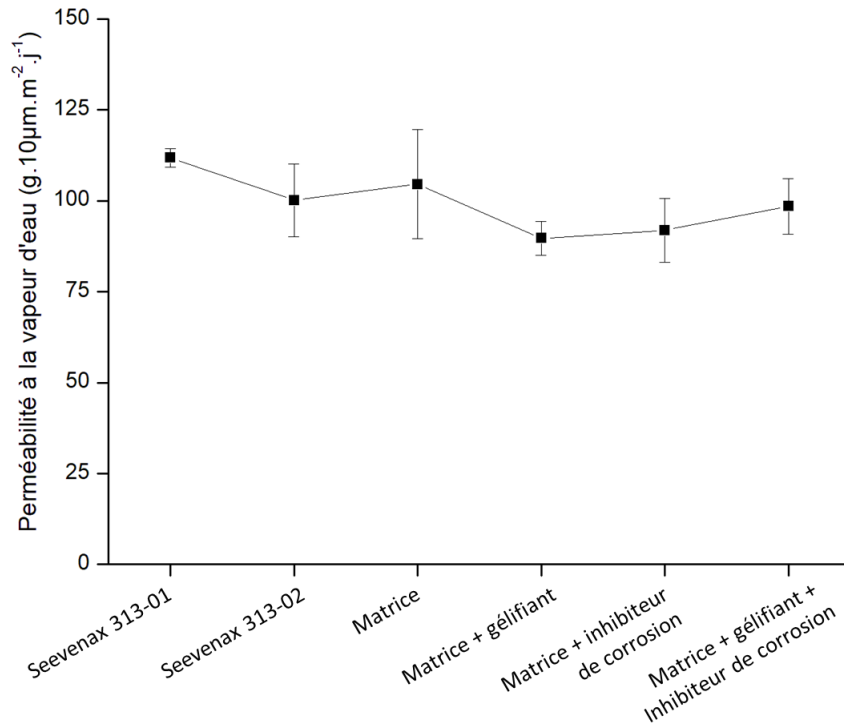


Figure IV - 4 : Perméabilité à la vapeur d'eau de deux peintures primaires époxy de référence : le Seevenax 31-01 (chromaté) et le Seevenax 313-02 (non chromaté) ainsi que le revêtement hybride sol-gel/polymère avec ou sans charge. L'épaisseur a été normalisée à 10 µm

Par comparaison avec les données fournies par Thomas *et al.* [3] dans le Tableau IV - 3, ces revêtements se comportent comme la plupart des revêtements organiques et sont même semblables aux revêtements barrière spécialisés (films à base de caoutchouc chloré et mastic époxy aluminium). Ces revêtements ne protègent pas les substrats métalliques par la prévention de la diffusion de l'eau. En effet, la force attractive de l'eau dans la plupart des revêtements est tout simplement trop importante.

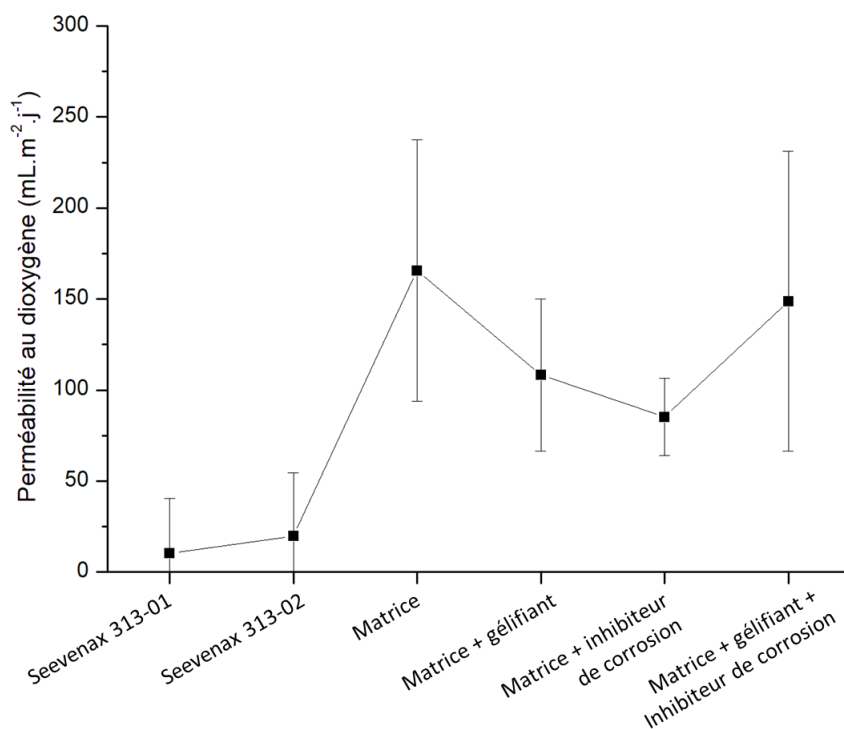
Type de revêtement	Perméabilité à la vapeur d'eau (g.10µm/m²/jour)
Caoutchouc chloré	50 ± 8
Mastic époxy aluminium	105 ± 15
Primaire huileux au plomb	535 ± 8
Peinture alkyde pigmentée (TiO <sub>2</sub> )	645 ± 15
Primaire acrylique aqueux	1800 ± 92

Tableau IV - 3 : Perméabilité à la vapeur d'eau de films organiques, d'après [3]

La perméation de l'eau à travers le revêtement jusqu'à l'interface avec le substrat est inévitable. Elle doit cependant être contrôlée afin de ne pas favoriser la perte d'adhérence en milieu humide, et ainsi le cloquage du revêtement.

## I. 2 La diffusion du dioxygène

Les mesures de perméabilité au dioxygène sont réalisées à partir d'une atmosphère pure en dioxygène, soit cinq fois plus que la quantité de dioxygène disponible dans l'air. A partir de l'atmosphère terrestre, le transport de l'oxygène serait bien plus faible que les mesures données en Figure IV - 5 et références données dans le Tableau IV - 4. De la même façon que la perméabilité à l'eau et bien que les valeurs soient plus dispersées, la perméabilité au dioxygène des quatre revêtements est d'environ  $125 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ . Ces mesures de perméabilité au dioxygène montrent que les revêtements hybrides sont similaires aux revêtements organiques protecteurs et du même ordre de grandeur qu'un mastic époxy aluminium. Les deux systèmes de référence ont par ailleurs une meilleure imperméabilité au dioxygène.



**Figure IV - 5 : Perméabilité au dioxygène de deux peintures primaires époxy de référence : le Seevenax 31-01 (chromaté) et le Seevenax 313-02 (non chromaté) ainsi que le revêtement hybride sol-gel/polymère avec ou sans charge**

Type de revêtement	Perméabilité au dioxygène (mL/m <sup>2</sup> /jour)
Caoutchouc chloré	30 ± 7
Mastic époxy aluminium	110 ± 37
Primaire huileux au plomb	734 ± 42
Peinture alkyde pigmentée (TiO <sub>2</sub> )	595 ± 49
Primaire acrylique aqueux	500

Tableau IV - 4 : Perméabilité au dioxygène de films organiques, d'après [3]

L'eau et le dioxygène sont des espèces relativement neutres vis-à-vis de la corrosion sur alliages d'aluminium. La suite étudie le comportement de ces revêtements au contact d'une solution électrolytique agressive.

## II L'évaluation de la protection anti-corrosion

### II. 1 Par électrochimie

#### II. 1. 1 Par sonde de Kelvin à balayage

La sonde de Kelvin à balayage (SKP) est utilisée afin de mettre en évidence des différences électrochimiques et du comportement à la corrosion, sur des temps d'analyse relativement courts (au maximum quelques jours). Les revêtements étudiés sont la matrice hybride (épaisseur  $26 \pm 2 \mu\text{m}$ ) et le revêtement hybride contenant le gélifiant ainsi que l'inhibiteur de corrosion (épaisseur  $25 \pm 1 \mu\text{m}$ ). L'étude débute par des mesures initiales sur les deux revêtements non exposés à une solution électrolytique, puis des mesures sont réalisées en présence d'un défaut dans lequel a été ajoutée une solution de chlorure de sodium à 1%*m*.

#### a. Mesures initiales : cartographie SKP des potentiels au contact de l'air humide

Les cartographies en potentiel des deux revêtements non exposés à une solution électrolytique sont données en Figure IV - 6 et Figure IV - 7. Les potentiels associés à la matrice dans l'air humide (95 % HR) varient entre +40 et - 80 mV/SHE tandis que le revêtement chargé présente des potentiels plus hauts (entre 230 et 100 mV/SHE). Ces potentiels supérieurs peuvent prédire une meilleure protection contre la corrosion

grâce à un meilleur effet barrière ou une action de l'inhibiteur de corrosion (renforcement du film d'oxyde d'aluminium protecteur). Les potentiels du revêtement chargé diminuent cependant avec l'exposition à l'air humide, signe d'une dégradation dans le temps.

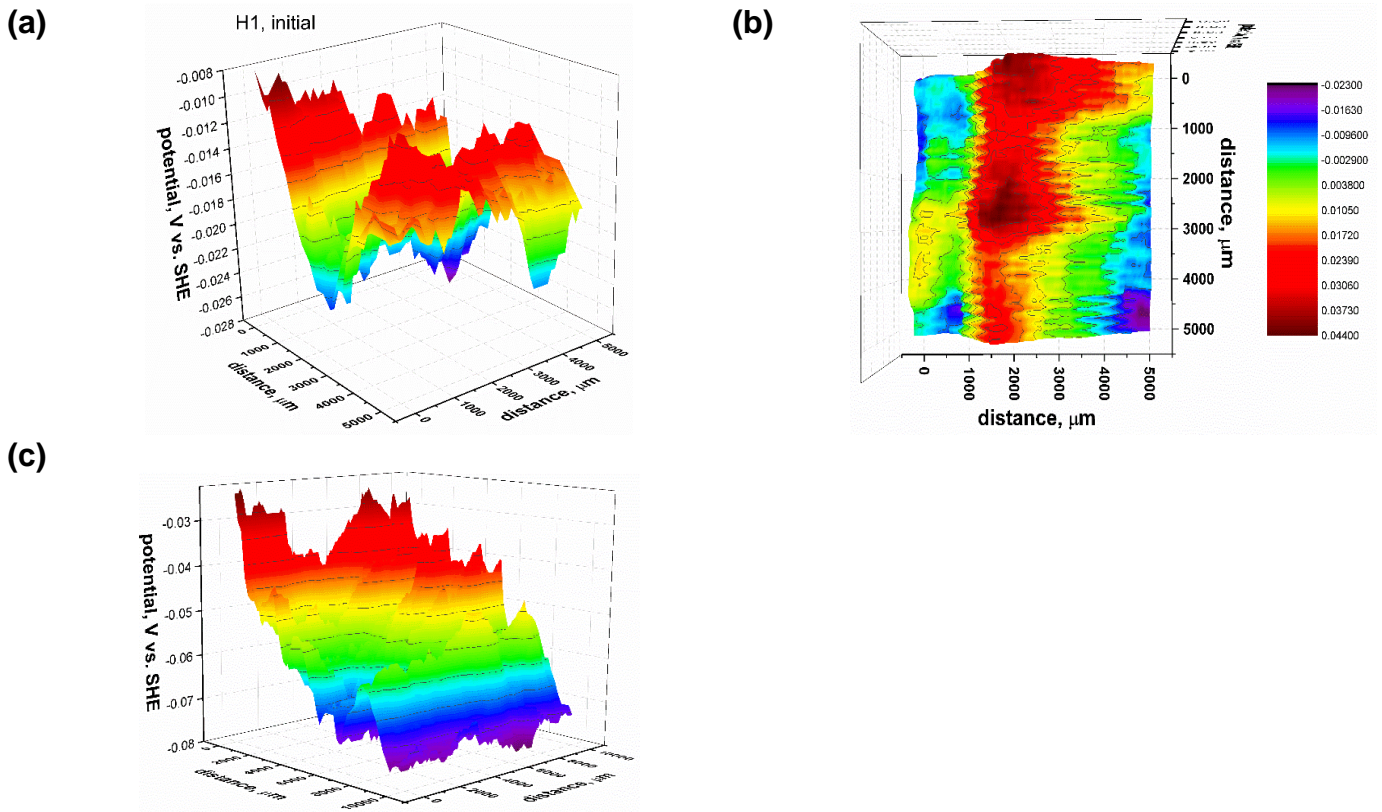


Figure IV - 6 : Cartographies des potentiels de Volta mesurés sur la matrice hybride au contact de l'air (95% HR, température ambiante) après (a) : 2h, (b) : 24h et (c) : 48h d'exposition

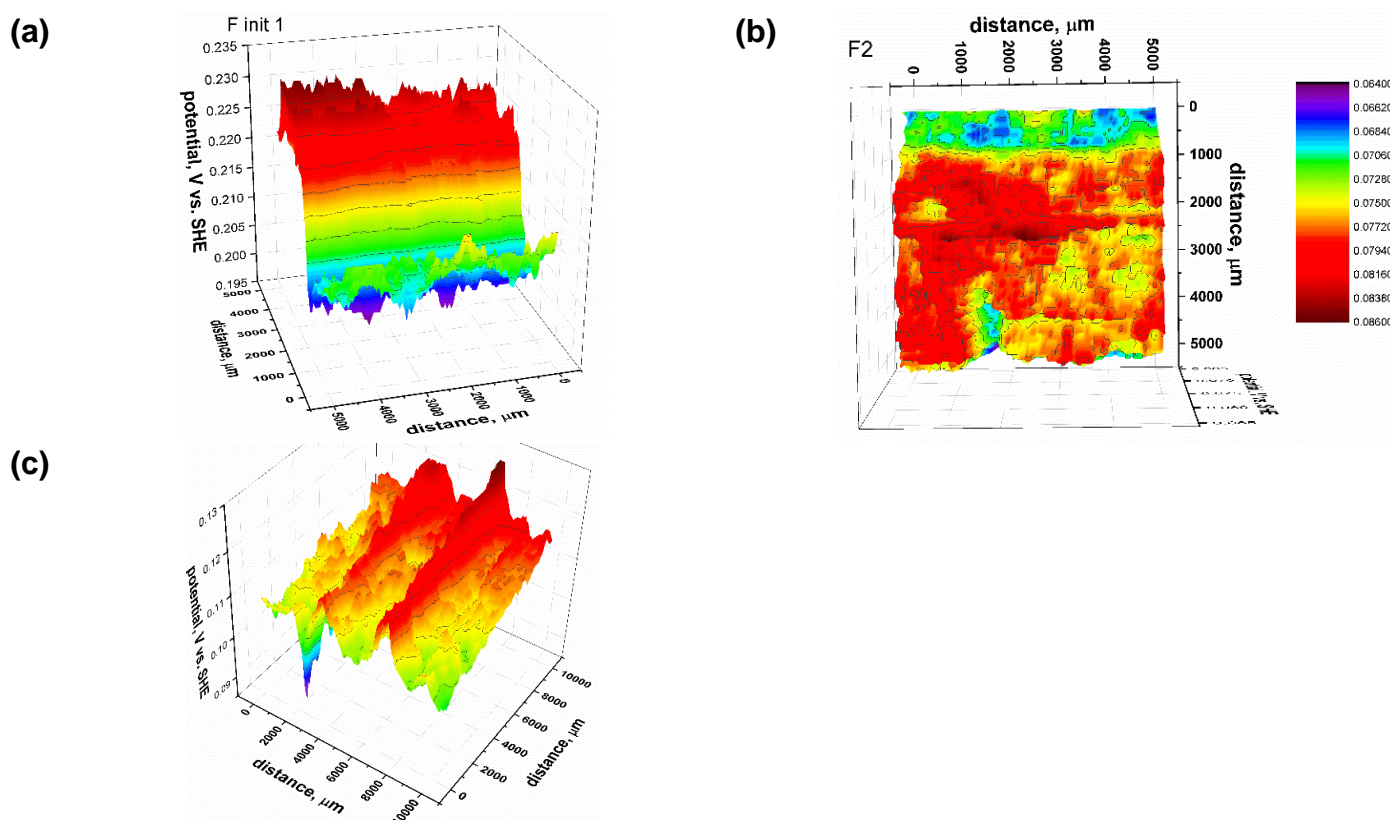


Figure IV - 7 : Cartographies des potentiels de Volta mesurés sur le revêtement contenant le gélifiant et l'inhibiteur de corrosion au contact de l'air (95% HR, température ambiante) après (a) : 2h, (b) : 24h et (c) : 48h d'exposition

*b. Etude d'un défaut*

Un défaut linéaire de 10 x 0,5 mm jusqu'au métal est créé. Une solution de NaCl à 1 %m est déposée au niveau de la blessure et les mesures de la distribution du potentiel sont réalisées autour du défaut dans l'air humide (95 % HR). Les Figure IV - 8 et Figure IV - 9 montrent la distribution du potentiel autour de la rayure avant et après ajout de la solution électrolytique dans le défaut. Dans les deux cas, le substrat aluminium dans le défaut a un potentiel inférieur (-0,25 à -0,30 V/SHE) aux potentiels des revêtements intacts. L'alliage d'aluminium est bien plus actif que les revêtements hybrides. L'addition de la solution électrolytique dans le défaut diminue d'avantage le potentiel de l'aluminium d'environ 50 à 70 mV/SHE, pour atteindre -0,4 V/SHE. Le substrat aluminium est activé par les ions chlorures. Les profils des potentiels observés sur les deux revêtements sont similaires et ne font pas ressortir de différences significatives. La zone à bas potentiels correspond au défaut et agit telle une anode dans le processus de corrosion. Les revêtements hybrides protégeant



l'alliage d'aluminium autour du défaut présentent des potentiels supérieurs, ces zones sont donc les cathodes. Une délamination cathodique du revêtement est ainsi possible. Cependant, la couche d'oxyde de l'alliage d'aluminium est très résistive (diélectrique). Elle permet d'inhiber la réaction cathodique de réduction de l'oxygène et l'étendue de la délamination cathodique autour du défaut. Le système corrode donc par un mécanisme d'affaiblissement anodique, sous forme de corrosion filiforme formant des filaments entre le revêtement et le substrat métallique. L'efficacité de la réaction cathodique autour du défaut détermine la vitesse de la réaction anodique diffusant à partir du défaut. Il en résulte une augmentation progressive du potentiel au sein de la blessure, tout au long de l'exposition et de la corrosion de l'aluminium dans le défaut. Dans le cas des deux revêtements étudiés, la durée d'exposition relativement courte n'a pas montré de délamination du revêtement due à la corrosion.

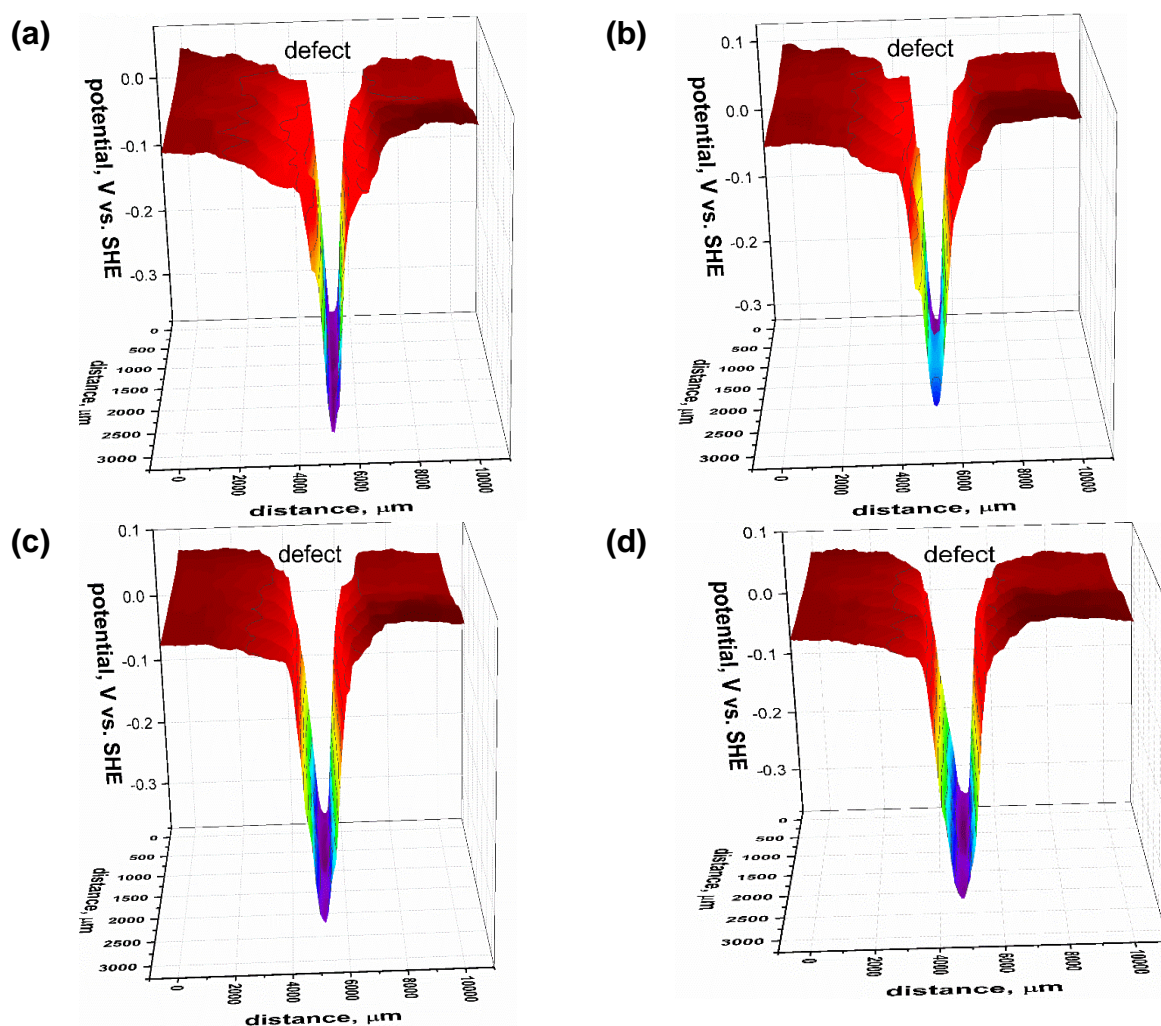


Figure IV - 8 : Cartographie des potentiels de Volta sur la matrice hybride scarifiée, après dépôt d'une solution saline au niveau de la blessure artificielle suivi d'une exposition à 95% d'humidité relative pendant (a) : 3h, (b) : 24h, (c) : 48h et (d) 72h

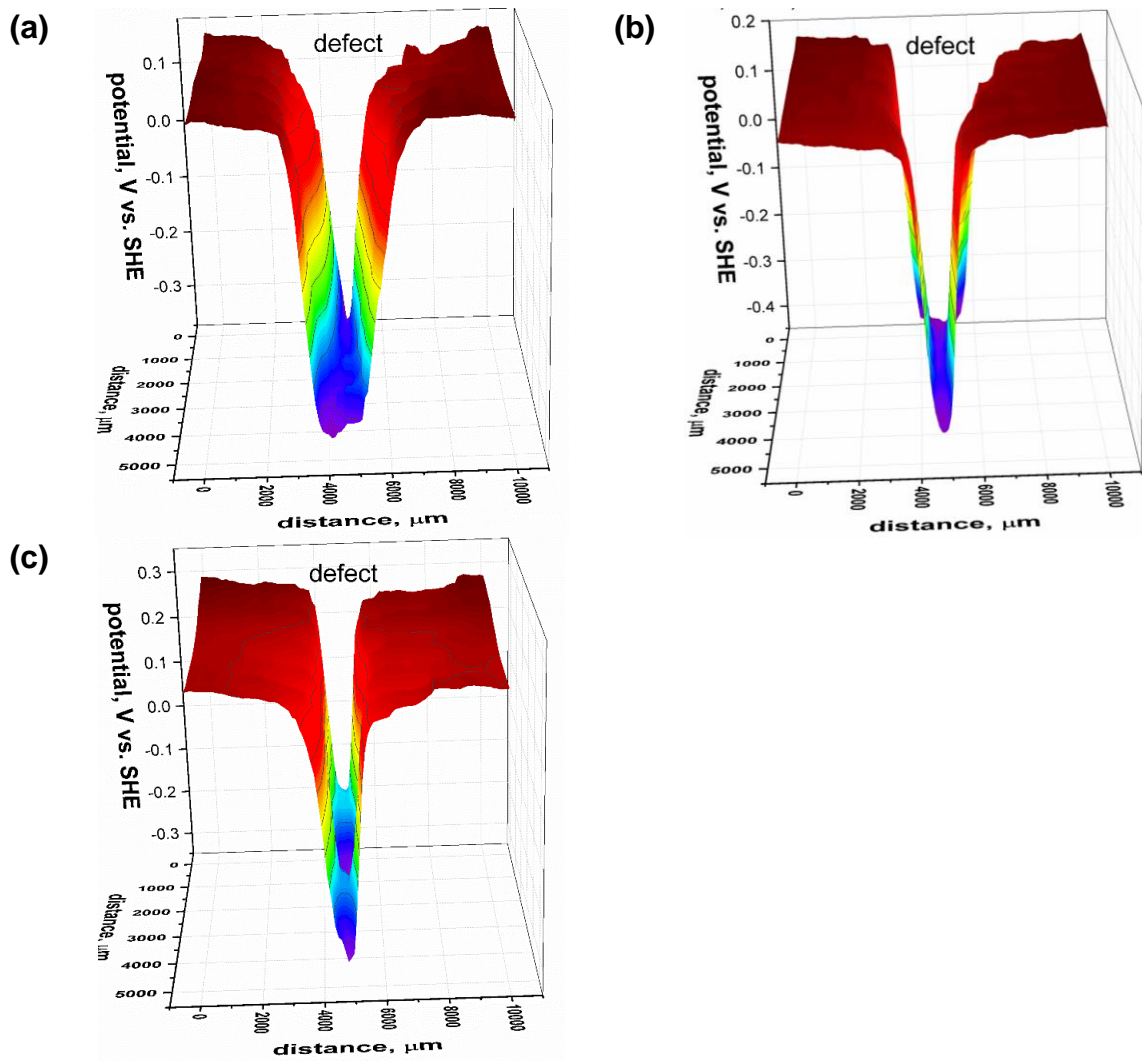
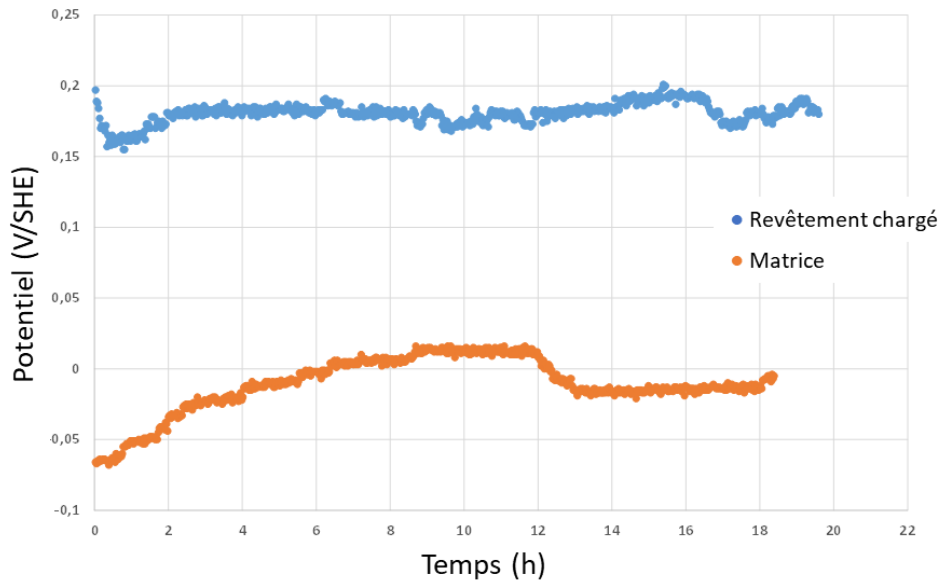


Figure IV - 9 : Cartographie des potentiels de Volta sur le revêtement hybride sol-gel/polymère chargé en gélifiant et inhibiteur de corrosion scarifiée, après dépôt d'une solution saline au niveau de la blessure artificielle suivi d'une exposition à 95% d'humidité relative pendant (a) : 3h, (b) : 24h et (c) : 48h

### c. Pénétration d'une solution saline

Afin d'observer une possible pénétration des ions chlorures à l'interface entre le substrat aluminium et le revêtement, une goutte d'une solution à 1% en NaCl est déposée sur la surface des deux revêtements. La pénétration des ions chlorures active la surface métallique. L'évolution du potentiel sous la goutte de solution électrolytique exposée à 95% d'humidité relative pendant 18h est montrée en Figure IV - 10. Sur les premières heures de mesure, aucune diminution du potentiel n'est observée dans le cas des deux revêtements étudiés. Les revêtements agissent comme une barrière aux initiateurs de corrosion que sont les ions chlorures. Le revêtement chargé en inhibiteur de corrosion a un potentiel supérieur à la matrice seule, présageant une meilleure protection contre la corrosion, possiblement grâce au système inhibiteur de corrosion.



**Figure IV - 10 : Suivi du potentiel sous une goutte de solution de chlorure de sodium à 1%*m* déposée en surface du revêtement étudié**

Les profils de potentiels sont ensuite mesurés sur un quart de la goutte d'eau salée déposée sur la surface des deux revêtements (Figure IV - 11 et Figure IV - 12). Après une semaine d'exposition à 95 % HR et en présence de la goutte, une diminution du potentiel de l'aluminium sous les deux revêtements est observée. Cependant, la diminution du potentiel est relativement lente, à savoir de  $-0,35$  à  $-0,40$  V/SHE en une semaine de mesures, et la surface aluminium n'est pas considérée comme entièrement activée.

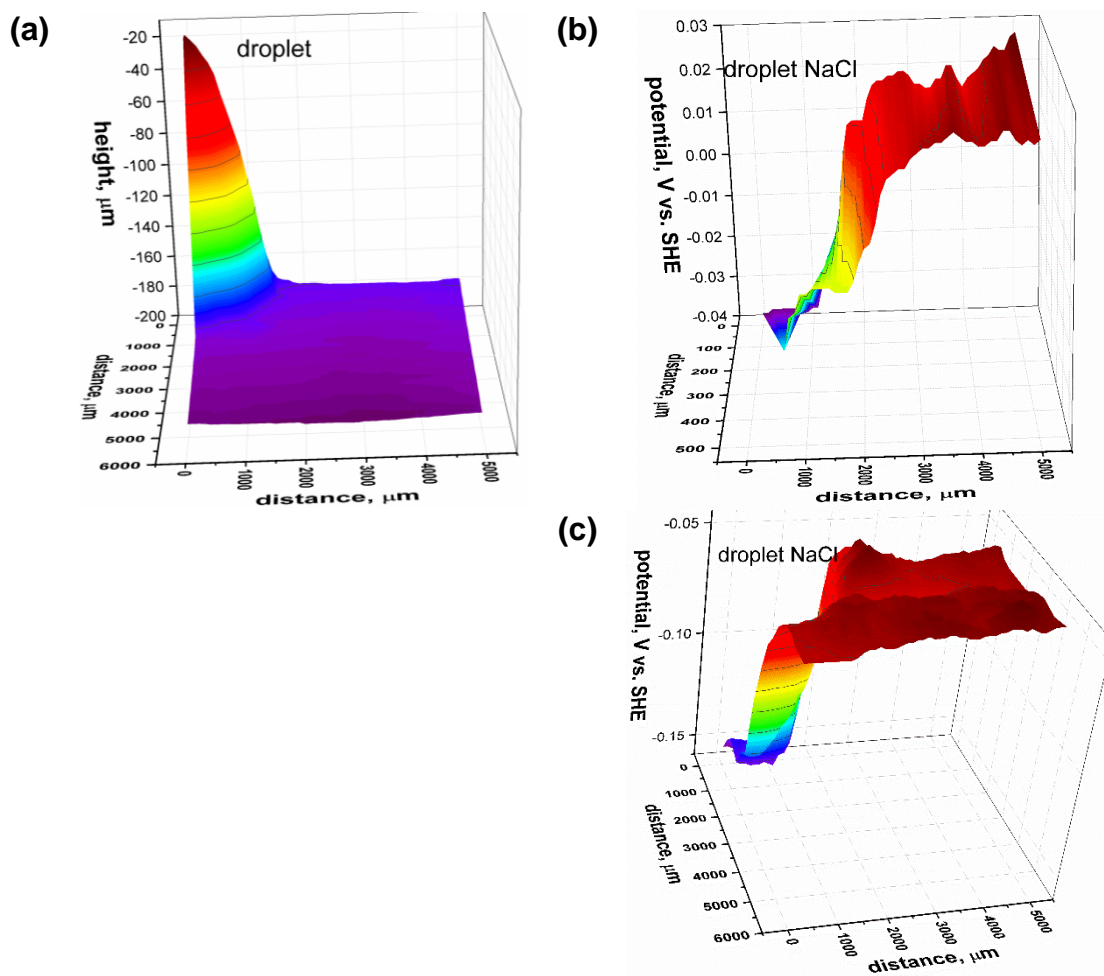


Figure IV - 11 : (a) cartographies topographique et (b,c) des potentiels de Volta mesurés sur la matrice hybride au niveau de la goutte de NaCl 1%*m* et à proximité. Mesures après (a, b) 1 jour et (c) 1 semaine d'exposition à 95 % HR

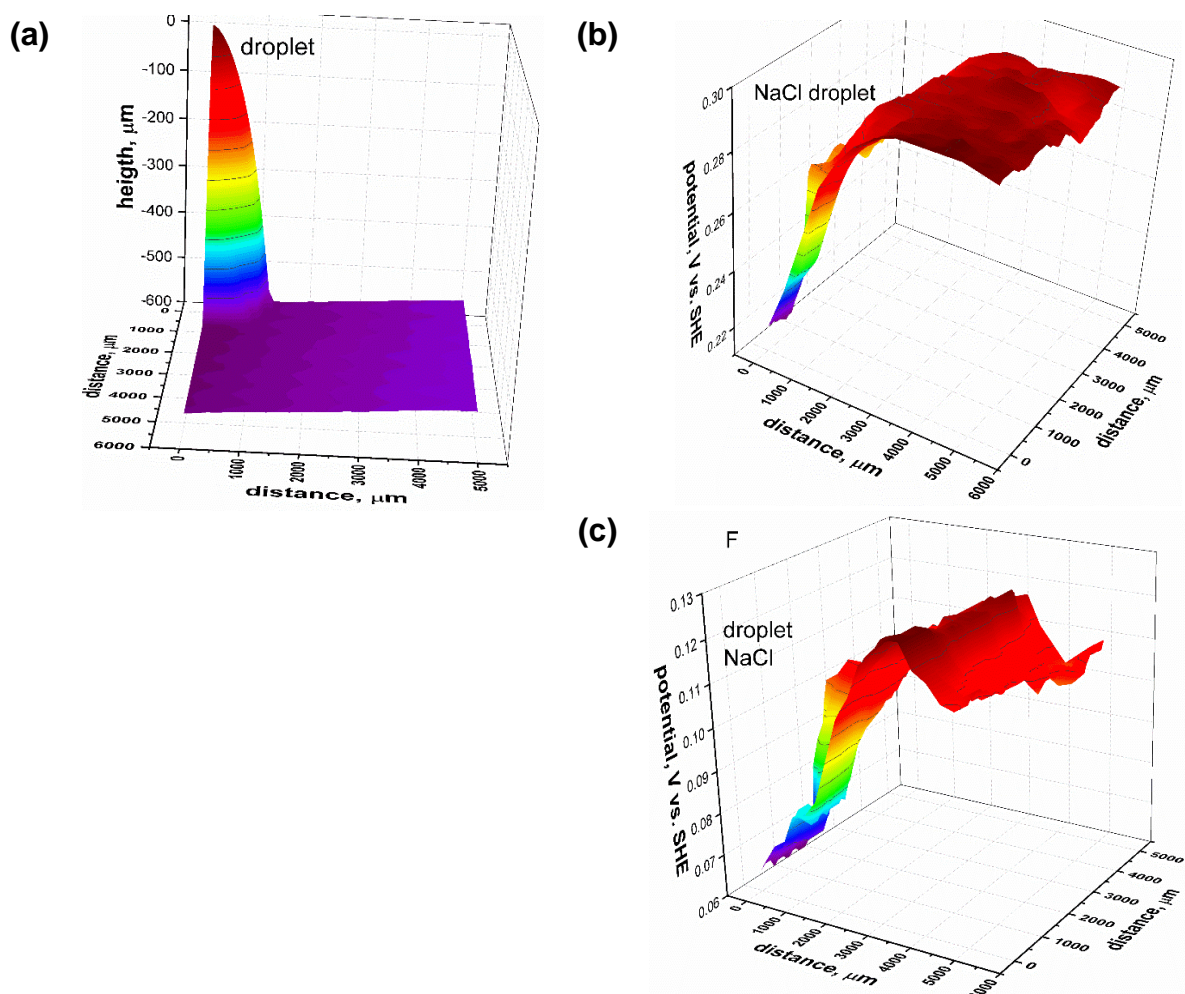


Figure IV - 12 : (a) cartographies topographique et (b,c) des potentiels de Volta mesurés sur le revêtement contenant le gélifiant et l'inhibiteur de corrosion au niveau de la goutte de NaCl 1%*m* et à proximité. Mesures après (a, b) 1 jour et (c) 1 semaine d'exposition à 95 % HR

L'ensemble des mesures permettent de conclure que le revêtement chargé semble apporter une protection anti-corrosion supérieure par rapport à la matrice hybride seule grâce à un meilleur effet barrière ou une action de l'inhibiteur de corrosion. En effet, les cartographies SKP en conditions humides indiquent que le revêtement chargé a des potentiels plus hauts que la matrice hybride seule. En présence d'un défaut et contact avec une solution NaCl, le substrat aluminium a des potentiels de plus en plus bas par rapport à l'interface entre le revêtement et le substrat métallique. La présence d'un revêtement (aussi bien la matrice que le revêtement chargé) à proximité de la blessure ne semble pas la protéger de la corrosion. Les deux revêtements étudiés ne présentent pas un comportement électrochimique significativement différent. Pour finir, les mesures en présence d'une goutte de solution NaCl sur la surface des revêtements montrent une protection anti-corrosion par un effet barrière de ces revêtements, pendant les 24 premières heures d'exposition. Après une semaine, une faible

diminution du potentiel est observée, signe d'une légère dégradation des deux revêtements.

### II. 1. 2 Par spectroscopie d'impédance électrochimique

Après la prise en eau maximale, la capacitance est stable et les revêtements atteignent des conditions stationnaires. Les Figure IV - 13 à Figure IV - 16 montrent les spectres SIE juste après la détermination de la prise en eau et après 18 jours d'exposition à la solution électrolytique. L'ensemble des spectres initiaux montre une unique constante de temps, correspondant à des revêtements adhésifs intacts. Aux basses fréquences, le module d'impédance est limité. De plus, l'angle de phase est proche de zéro. Ces observations permettent de déduire que l'eau pénètre à travers les revêtements et est adsorbée à l'interface entre le revêtement et le métal.

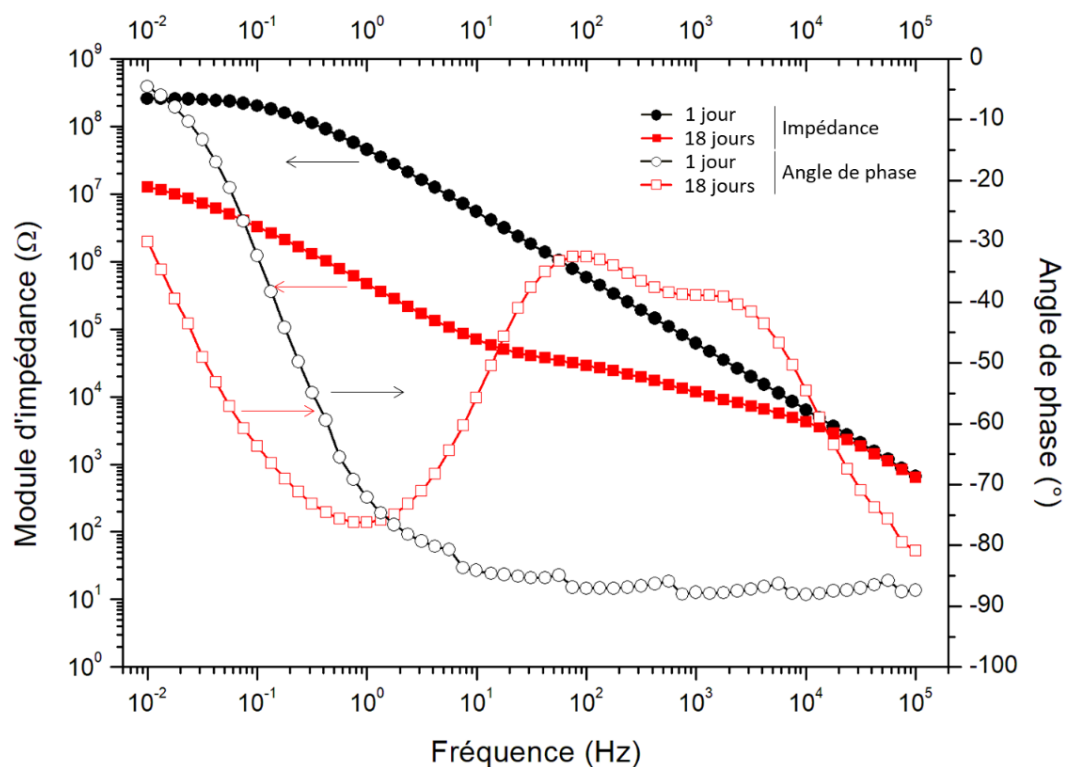


Figure IV - 13 : Spectres SIE après 1 jour et 18 jours d'exposition du revêtement hybride sol-gel/polymère sans charge ( $18 \pm 2 \mu\text{m}$ ) dans la solution NaCl 1% m

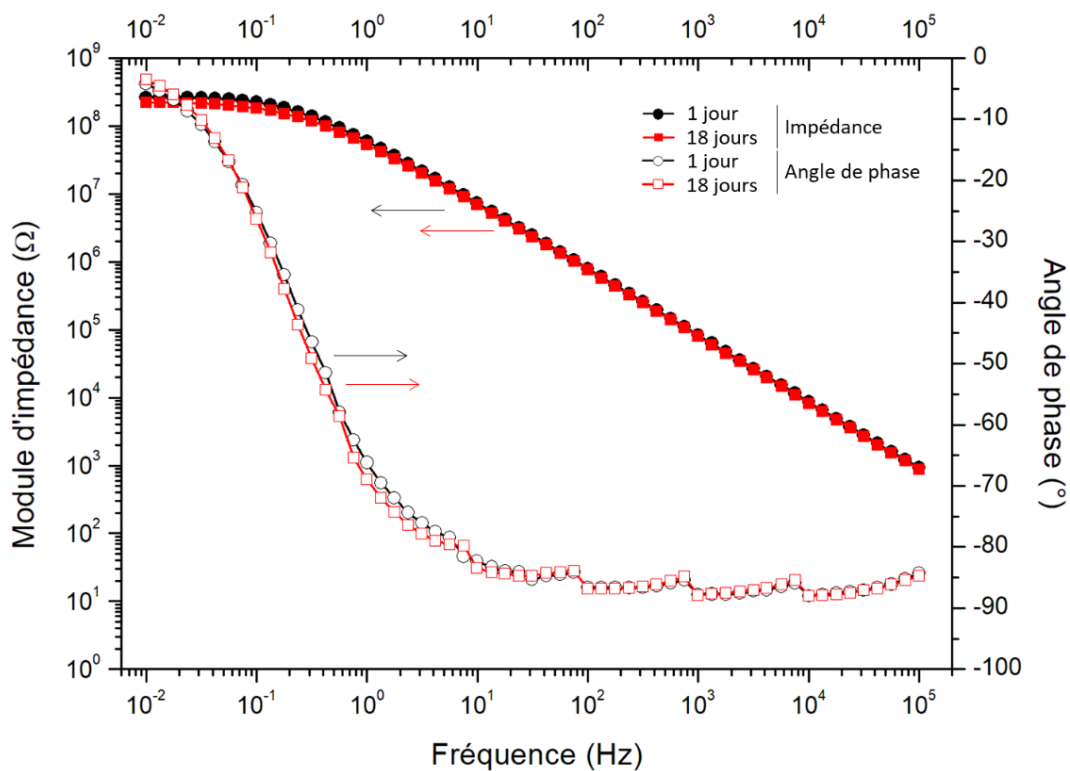


Figure IV - 14 : Spectres SIE après 1 jour et 18 jours d'exposition du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant le gélifiant ( $21 \pm 1 \mu\text{m}$ ) dans la solution NaCl 1%*m*

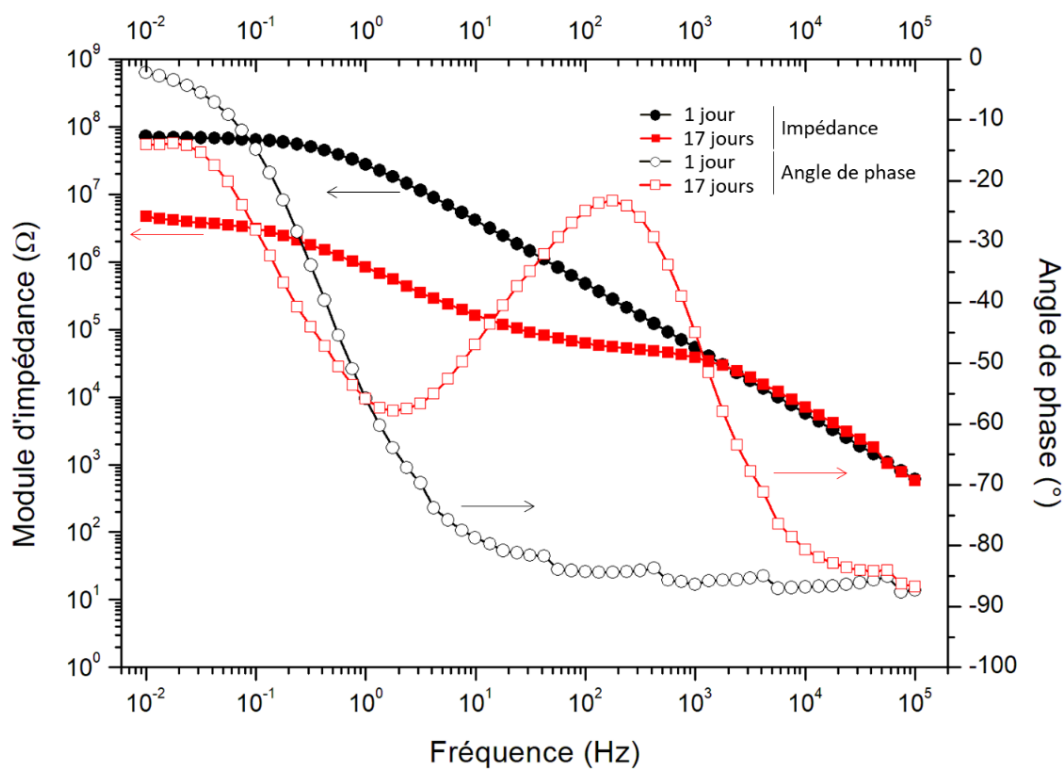


Figure IV - 15 : Spectres SIE après 1 jour et 18 jours d'exposition du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant l'inhibiteur de corrosion ( $18 \pm 1 \mu\text{m}$ ) dans la solution NaCl 1%*m*

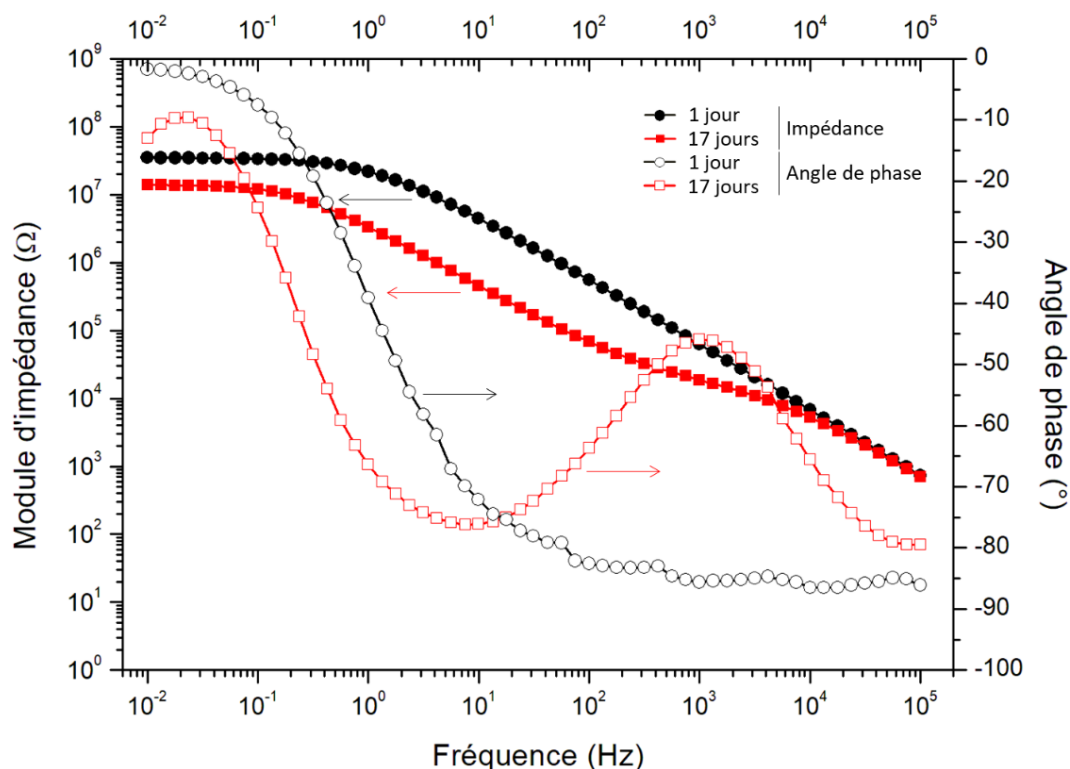


Figure IV - 16 : Spectres SIE après 1 jour et 18 jours d'exposition du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant l'inhibiteur de corrosion et le gélifiant ( $20 \pm 1 \mu\text{m}$ ) dans la solution NaCl 1% m

Le module d'impédance est mesuré à intervalles réguliers au cours de l'exposition à la solution saline. Les changements en SIE correspondent à une dégradation du revêtement telle que la perte d'adhérence ou la corrosion du substrat sous-jacent. Les spectres SIE finaux sont présentés en rouge dans les Figure IV - 13 à Figure IV - 16. Les valeurs d'impédance avant et après 17 à 18 jours d'exposition sont données dans le Tableau IV - 5.

Revêtement	$ Z _i$ (MΩ)	$\log( Z _i)$ (MΩ)	$ Z _f$ (MΩ)	$\log( Z _f)$ (MΩ)
Matrice hybride	256	8,4	11	7,1
Matrice + gélifiant	262	8,4	223	8,3
Matrice + inhibiteur de corrosion	69	7,8	4	6,6
Matrice + gélifiant + inhibiteur de corrosion	35	7,5	14	7,1

Tableau IV - 5 : Modules d'impédance et logarithme à 0,01 Hz après 1 jour (i) et après 18 jours (f) d'exposition à la solution électrolytique



Le module d'impédance à 0,01 Hz du revêtement non chargé diminue considérablement, passant de 256 MΩ à 11 MΩ. Cette forte dégradation est expliquée par une perte d'adhérence et des phénomènes de corrosion. Le revêtement contenant le gélifiant présente le même état initial que le revêtement sans charge : le module d'impédance à 0,01 Hz est d'environ 260 MΩ. Cependant, ce revêtement conserve un haut module d'impédance (223 MΩ) après 18 jours d'immersion dans l'eau salée. Ce revêtement est donc plus stable vis-à-vis des espèces agressives électrolytiques. De plus faibles modules d'impédance initiaux sont mesurés pour les deux revêtements contenant l'inhibiteur de corrosion (69 et 35 MΩ). L'inhibiteur perturbe la résistance à la pénétration de la solution électrolytique. Après vieillissement, les modules aux basses fréquences de ces revêtements diminuent, à l'exception du revêtement contenant le gélifiant, signifiant une dégradation de ces films.

Au cours de l'exposition, une seconde constante de temps apparaît (déphasage et changement de pente de l'impédance en fonction de la fréquence) pour tous les revêtements exceptés celui contenant le gélifiant. Cette observation confirme l'apparition de corrosion de l'aluminium aux interfaces avec les revêtements. Le revêtement contenant le gélifiant conserve une unique constante de temps, démontrant une interface intacte et une cinétique de dégradation réduite.

Lorsque les expositions sont poursuivies sur 18 jours, la matrice est détériorée tandis que l'ajout du gélifiant améliore significativement la stabilité à l'eau du revêtement. La bonne adhérence de ce revêtement sur l'alliage d'aluminium en immersion dans la solution saline inhibe le procédé de corrosion. Il semble que l'ajout de l'inhibiteur de corrosion diminue l'adhérence et promeut ainsi les phénomènes de corrosion.

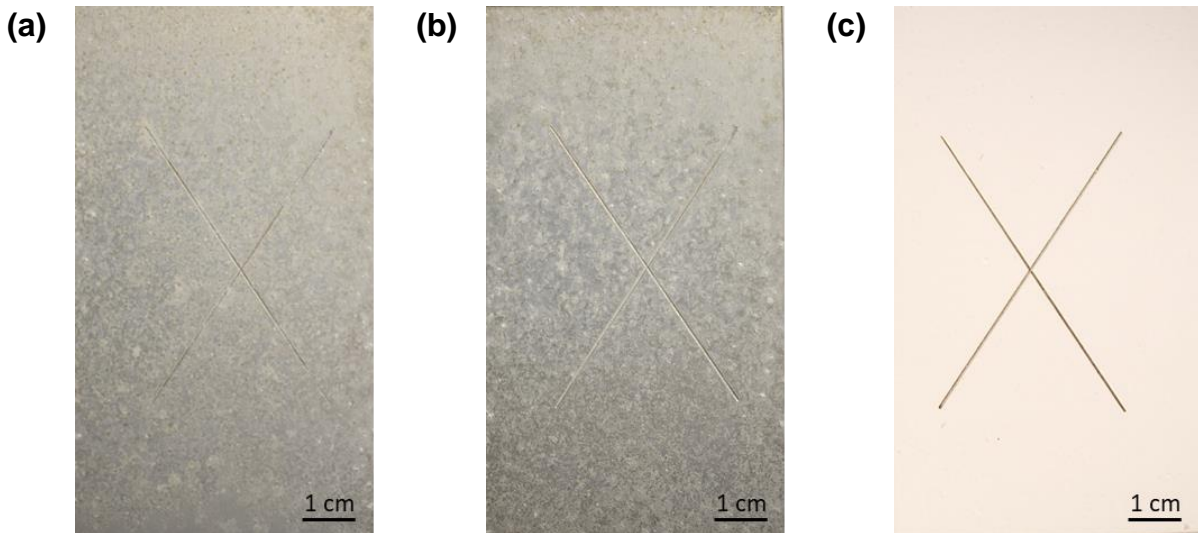
Ces observations issues des mesures par électrochimie sont comparées à des tests plus complexes et aux sollicitations variées : le vieillissement en milieu naturel, puis des tests de vieillissement accéléré cycliques.

### II. 2 Par exposition en milieu naturel

Le vieillissement des quatre revêtements étudiés est réalisé en milieu naturel. Ces revêtements hybrides sont exposés directement, ou bien protégés par un système peinture : polyuréthane (PU) ou époxy puis polyuréthane (E-PU). La peinture époxy

étant un primaire, elle est protégée par la finition polyuréthane. L'apport et l'adhérence d'une peinture époxy ou d'une peinture polyuréthane sont étudiés. Chaque plaque testée est scarifiée afin de simuler un défaut, tel qu'expliqué dans le Chapitre II, paragraphe IV. 1, a. Les résultats sont comparés par rapport aux deux primaires commerciaux (chromaté et non chromaté), recouverts de la même finition époxy (le *top-coat* Seevenax 311-03). Les plaques ont été exposées en atmosphère marine à Brest (site géré par l'Institut de la Corrosion). Le site d'essai est conforme à la norme ISO 8565. L'environnement est caractérisé par la mesure de différents paramètres environnementaux et la corrosivité est déterminée pour l'acier au carbone, le zinc, le cuivre et l'aluminium selon la norme ISO 9226. En 2018, la corrosivité de ce site était de  $0,7 \pm 0,1$  g/m<sup>2</sup>/an dans le cas de l'aluminium (exposition 45°S). La catégorie de corrosivité associée est C3 selon la norme ISO 9223. Au cours de l'exposition, la dégradation des plaques revêtues scarifiées est étudiée suivant l'aspect général de la plaque, l'activité dans la blessure, le nombre d'initiation de filaments de corrosion et la surface corrodée autour de la blessure artificielle, selon la méthode décrite dans le Chapitre II, paragraphe IV. 2. 1. Trois répétitions par combinaison ont été soumises à ce test.

Une première observation est l'aspect des revêtements hybrides non protégés, *i.e.* exposés directement aux agressions. Après un an d'exposition, la couche est entièrement dégradée comme le montre la Figure IV - 17 ((a) et (b)). En effet, le revêtement hybride sol-gel/polymère est dégradé par les rayons UV. Ce comportement a été confirmé par un test de vieillissement aux UV (le QUV) au cours duquel le film jaunit puis s'écaille. Cependant, ce revêtement est destiné à remplacer la couche de conversion et le primaire puis recouvert d'une finition et non à être exposé directement à l'environnement extérieur. Les systèmes peints ont une surface intacte, et ce même après 18 mois d'exposition (Figure IV - 17 (c)).



**Figure IV - 17 : Photographies d'un substrat en alliage d'aluminium 2024-T3 traité revêtu du revêtement hybride (a) non chargé ou (b) avec l'inhibiteur de corrosion, après 12 mois d'exposition en milieu naturel. (c) revêtement hybride contenant le gélifiant, recouvert du primaire époxy et de la peinture PU, après 18 mois d'exposition en milieu naturel**

Quelques filaments apparaissent au cours du vieillissement. Les longueurs maximales des filaments selon le système étudié sont montrées en Figure IV - 18. Le système de référence non chromaté présente le plus de corrosion filiforme. Le système chromaté n'est pas sans défaut puisque des filaments s'étendent jusqu'à environ 0,35 mm depuis le bord de la blessure. Les revêtements hybrides sol-gel/polymère protégés par une peinture PU subissent plus de décollement de la peinture que les revêtements protégés premièrement par une peinture époxy, puis une peinture polyuréthane. Cela peut être expliqué par l'épaisseur plus importante des systèmes comprenant une couche de peinture époxy ou la meilleure adhérence de la peinture époxy sur le revêtement hybride sol-gel/polymère que la peinture polyuréthane. L'adhérence accrue empêche le décollement de la peinture au bord de la blessure. La comparaison des systèmes comprenant les revêtements hybrides montre que le gélifiant a peu d'influence sur la corrosion filiforme en comparaison à la matrice seule. L'ajout de l'inhibiteur de corrosion permet de réduire légèrement la corrosion filiforme. Ces deux charges agissent en synergie puisque la longueur maximale des filaments est réduite par rapport à la matrice seule. Les configurations comprenant les deux couches de peinture époxy et polyuréthane permettent de limiter fortement la présence de corrosion filiforme (inférieure à 0,2 mm de longueur). Ces systèmes ont même de meilleures performances que le système chromaté. Le vieillissement des plaques est toujours en cours. A noter qu'il faut attendre au moins quatre ans d'exposition pour

pouvoir établir des constats fiables. L'évolution des dégradations des différents systèmes sera donc suivie pendant au moins quatre ans.

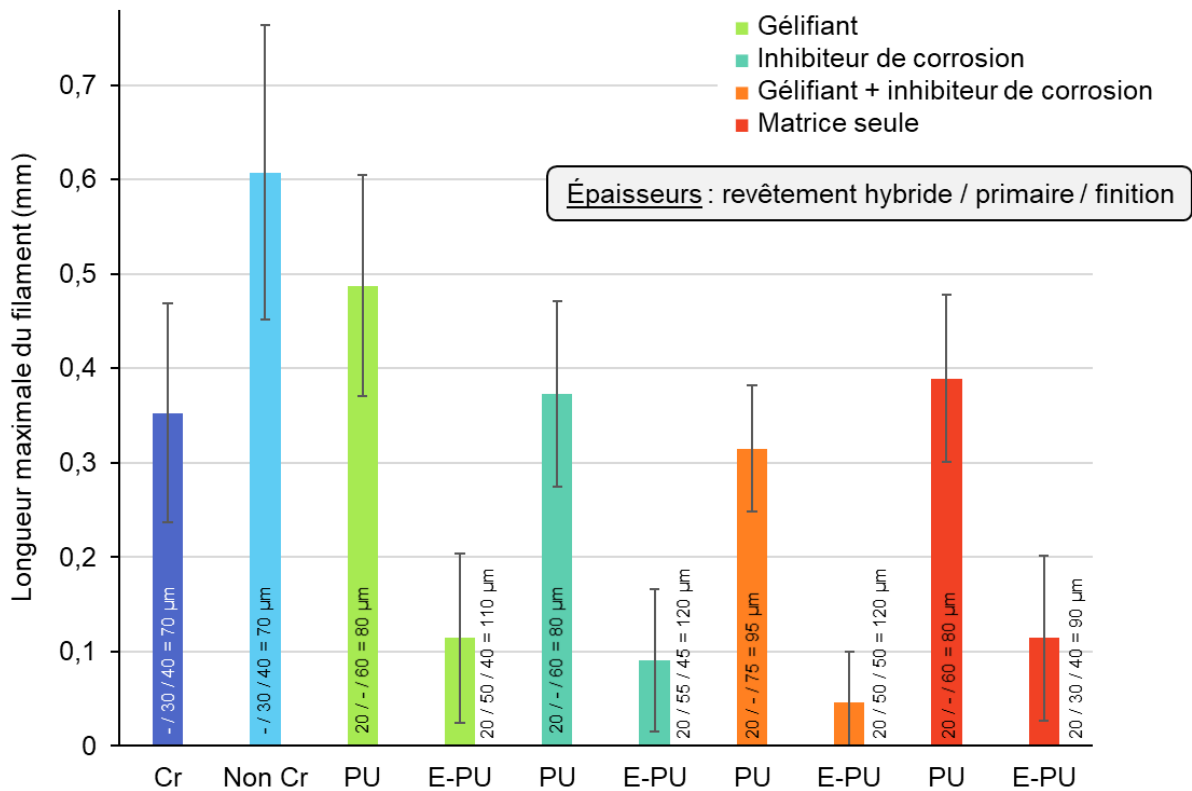


Figure IV - 18 : Longueur maximale autour de la blessure artificielle sur les deux systèmes commerciaux (Cr : chromaté ; Non Cr : non chromaté) et les 4 revêtements hybrides sol-gel/polymère avec ou sans charges, recouverts d'une peinture polyuréthane (PU) ou de deux couches époxy puis polyuréthane (E-PU) appliqués sur un substrat en alliage d'aluminium 2024-T3 après 18 mois d'exposition en milieu naturel

## II. 3 Par essais accélérés de corrosion statiques

### II. 3. 1. Brouillard salin continu

Une évaluation qualitative des revêtements hybrides sol-gel/polymère est mise en place par le test du brouillard salin (BS) continu (selon la norme ISO 9227). La Figure IV - 19 montre l'aspect d'un substrat en alliage d'aluminium 2024-T3 revêtu par la matrice du revêtement hybride sol-gel/polymère et la version chargée en inhibiteur de corrosion, après 3000 heures de test de brouillard salin continu. Dans les deux cas, la blessure est recouverte de produits de corrosion, mais la quantité de produits de corrosion est réduite pour le revêtement contenant l'inhibiteur de corrosion. Ces deux revêtements diffèrent par la présence de 4 piqûres en surface du revêtement ne contenant pas d'inhibiteur de corrosion et une délamination du film au bord de la

blessure. La surface du revêtement contenant l'inhibiteur ainsi que la bordure de la blessure sont protégées jusqu'à 3000 heures de brouillard salin continu puisque 5 piqûres au maximum sont relevées. La matrice hybride non chargée assure une protection similaire au revêtement chargé jusqu'à 1500 heures de test de BS continu. L'inhibiteur de corrosion permet donc une protection anti-corrosion sur le long terme.

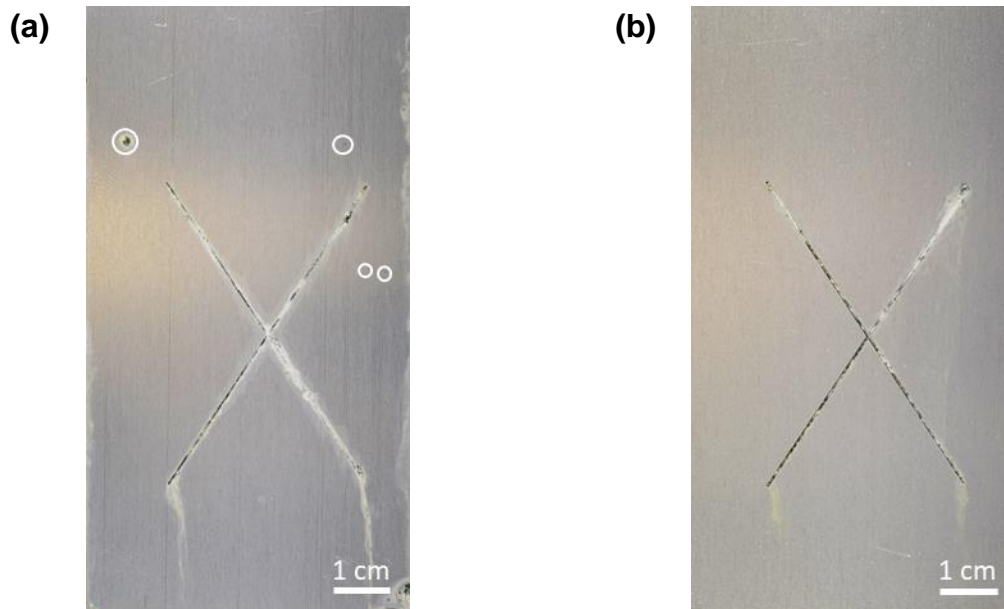


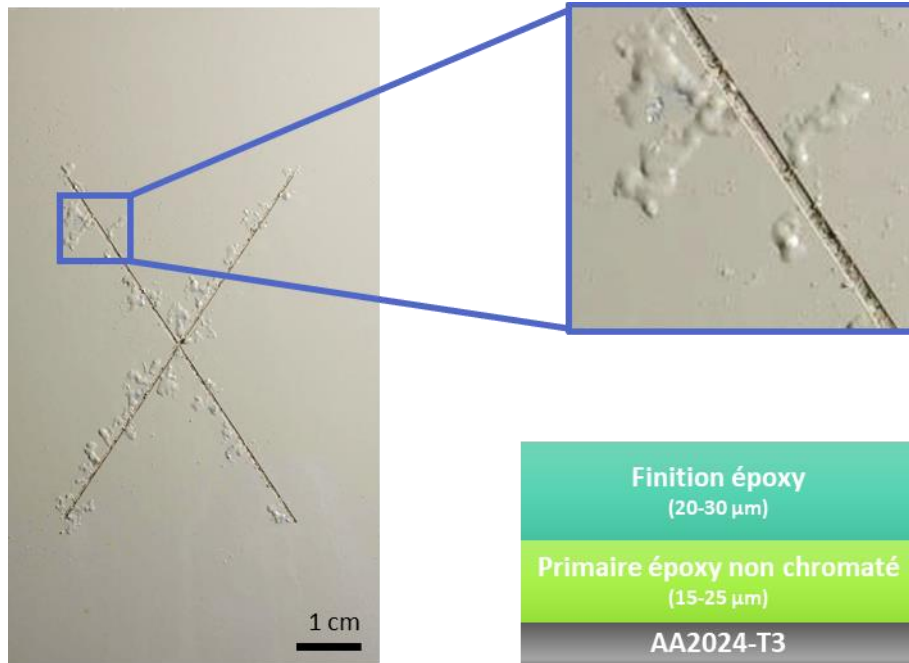
Figure IV - 19 : Résultat BS d'un substrat en alliage d'aluminium 2024-T3 revêtu par le revêtement hybride sol-gel/polymère gel (a) non chargé ( $26 \pm 4 \mu\text{m}$ ) ou (b) avec l'inhibiteur de corrosion ( $20 \pm 3 \mu\text{m}$ ), après 3000 heures. Les piqûres de corrosion sont identifiées par un cercle blanc

### II. 3. 2. Essai accéléré de corrosion cyclique

#### a. Evaluation de la protection anti-corrosion

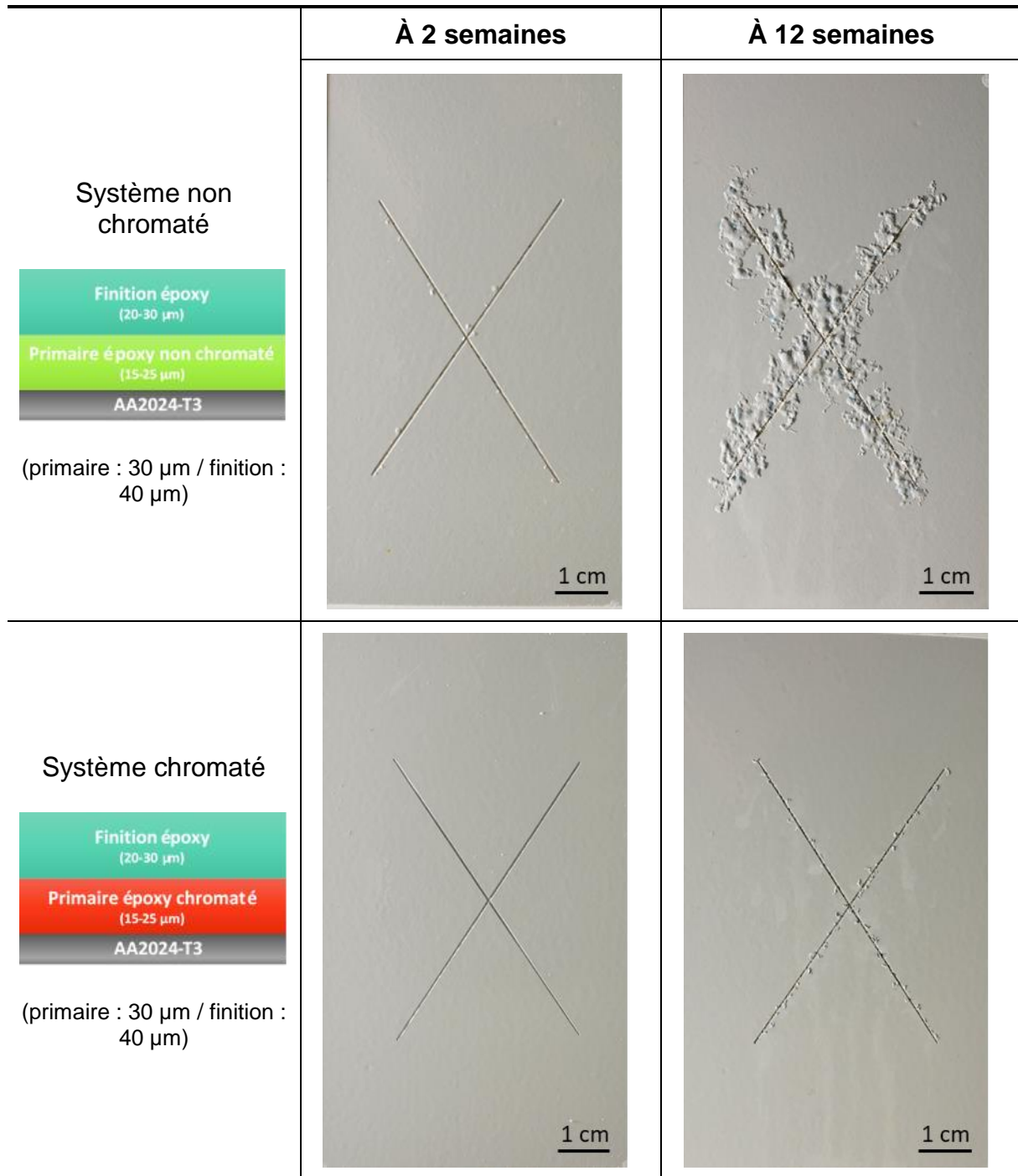
Le test NVDA (VDA 233-102) décrit dans le paragraphe IV. 2. 2, b du Chapitre II a été mis en œuvre sur les systèmes identiques à ceux exposés en milieu naturel, à savoir, un alliage d'aluminium 2024-T3 revêtu du film hybride nu, recouvert d'une finition polyuréthane ou d'un primaire époxy et d'une finition polyuréthane. Les résultats sont également comparés à deux primaires commerciaux (chromaté et non chromaté), recouverts de la même finition époxy (le *top-coat* Seevenax 311-03). Au cours de l'exposition, la dégradation des plaques revêtues scarifiées est étudiée suivant l'aspect général de la plaque, l'activité dans la blessure, le nombre d'initiation de filaments de corrosion et la surface corrodée autour de la blessure artificielle, selon la méthode expliquée dans le Chapitre II, paragraphe IV. 2. 1. Trois répétitions par combinaison ont été soumises à ce test.

La première constatation est la présence de corrosion filiforme (Figure IV - 20), contrairement au test du brouillard salin continu ne sollicitant que la corrosion par piqûre.



**Figure IV - 20 : Photographie d'un substrat en alliage d'aluminium 2024-T3 traité revêtu d'un primaire époxy non chromaté (30 µm) et d'une finition époxy (40 µm), après 6 semaines d'exposition au test NVDA. La corrosion filiforme s'étend depuis la blessure artificielle**

Tel que montré en Figure IV - 21, le système non chromaté est rapidement dégradé lorsque soumis à ce test accéléré de corrosion. Dès deux semaines de test, plusieurs initiations de filaments de corrosion sont relevées autour de la blessure. Le nombre d'initiations ainsi que la surface occupée par la corrosion filiforme augmentent avec l'avancement du test jusqu'à ce que la surface corrodée occupe au total  $529 \pm 81 \text{ mm}^2$  et que les filaments mesurent jusqu'à 9 mm de long après douze semaines de test. Le système chromaté est clairement plus résistant puisque la corrosion filiforme est limitée à une surface de  $30 \pm 8 \text{ mm}^2$  et une longueur maximale de 1,4 mm après 12 semaines de test. A titre indicatif, un donneur d'ordre donne pour objectif une extension maximale de la corrosion filiforme selon la norme NF EN 3665 à 2mm autour d'une blessure, après 960 heures de test (soit environ 6 semaines de test). Il n'y a pas encore de spécification précise pour l'extension maximale de la corrosion filiforme formée à l'issue du test NVDA.



**Figure IV - 21 : Photographies de plaques en alliage d'aluminium 2024-T3 revêtues des deux systèmes commerciaux de référence (chromaté et non chromaté) après 2 semaines et 12 semaines de test NVDA**

Dans le cas des revêtements hybrides sol-gel/polymère, deux constatations sont faites selon le recouvrement par une peinture protectrice ou non. Des filaments de corrosion initiés au niveau de la blessure des revêtements hybrides nus sont observés (Figure IV - 22 (a)). Des cloques sont observées dans le cas des systèmes peints (Figure IV - 22 (b)).

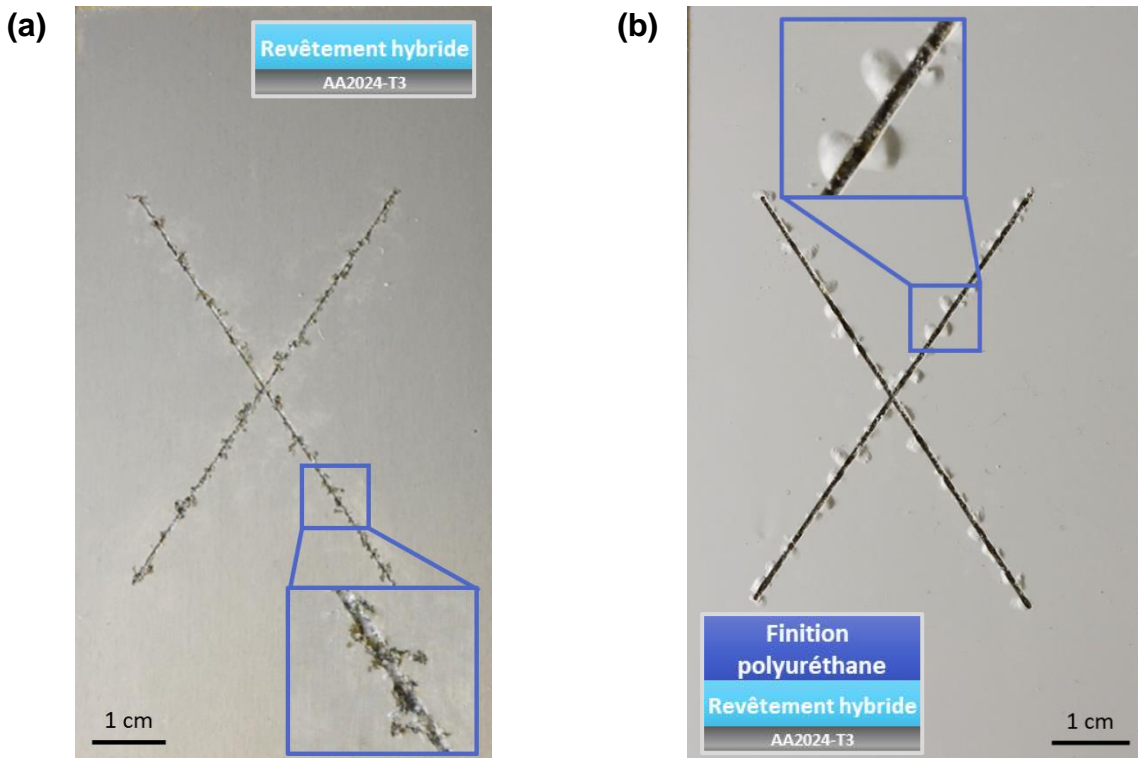


Figure IV - 22 : Photographies du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant le gélifiant et l'inhibiteur de corrosion après 12 semaines de test NVDA. (a) : revêtement nu ( $29 \pm 2 \mu\text{m}$ ) ; (b) : revêtement hybride ( $20 \pm 2 \mu\text{m}$ ) recouvert de la finition polyuréthane ( $63 \pm 2 \mu\text{m}$ )

Comme montré en Figure IV - 23, le même état de corrosion filiforme est observé entre les quatre revêtements, à systèmes comparables (revêtements hybrides peints ou non). L'inhibiteur de corrosion ne semble donc pas avoir d'action protectrice supplémentaire sur la sollicitation menant à ce type de corrosion. Il est à noter que la longueur maximale des filaments de corrosion et des cloques est de 3,0 mm. Dans tous les cas, seul le nombre d'initiations augmente au cours du vieillissement. La longueur des filaments n'augmente pas significativement. D'autre part, les systèmes uniquement recouverts d'une peinture polyuréthane présentent une surface corrodée du même ordre de grandeur que les systèmes dans lesquels une peinture époxy est intercalée entre le revêtement hybride sol-gel/polymère et la peinture polyuréthane. Il y a cependant des différences d'adhésion entre les différentes couches, expliquées dans le paragraphe suivant.



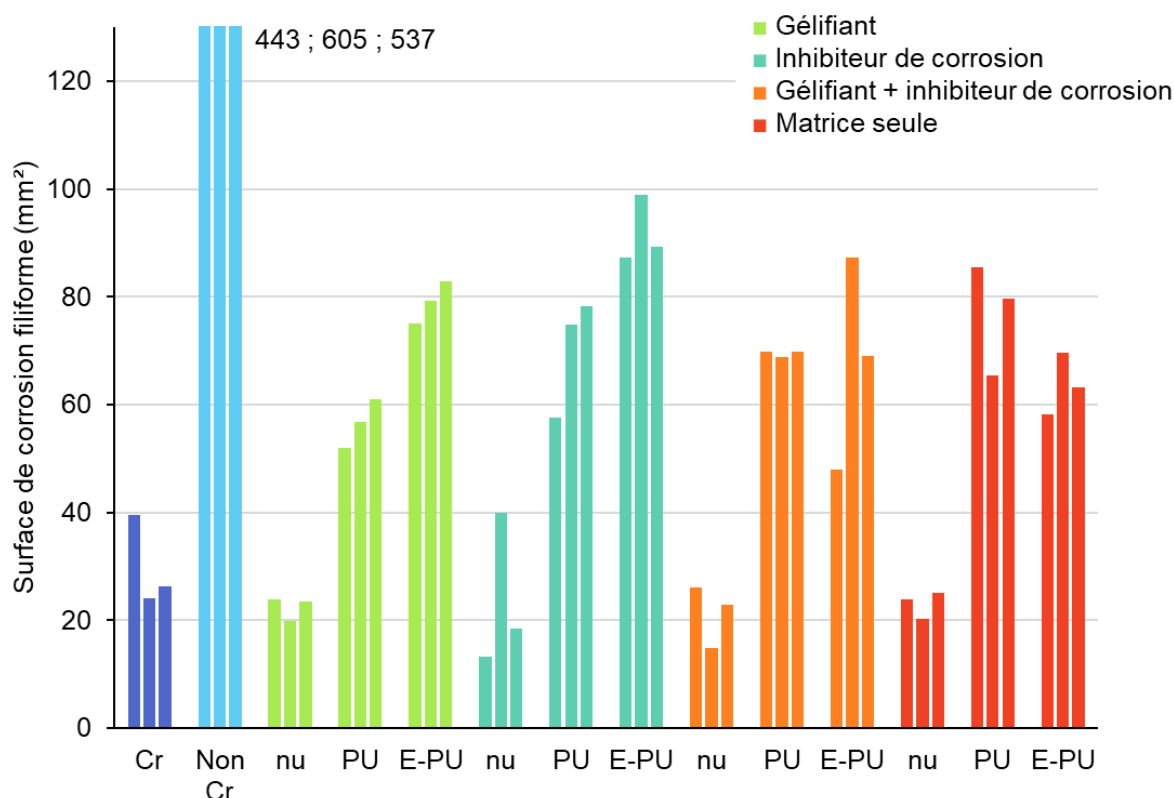


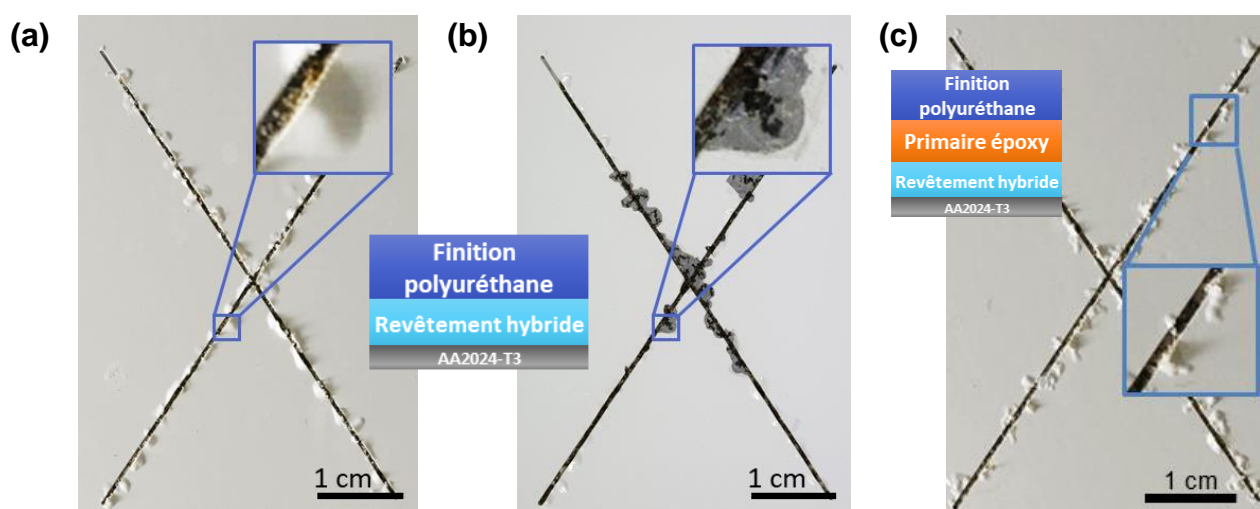
Figure IV - 23 : Surface corrodée autour de la blessure artificielle sur les deux revêtements commerciaux (Cr : chromaté ; Non Cr : non chromaté) et les 4 revêtements hybrides sol-gel/polymère avec ou sans charges, recouverts d'une peinture polyuréthane (PU) ou de deux couches époxy puis polyuréthane (E-PU) appliqués sur un alliage d'aluminium 2024-T3, après 12 semaines de test NVDA

Pour conclure, les revêtements hybrides nus ont des performances similaires au système commercial chromaté. Dans tous les cas, les systèmes hybrides apportent une meilleure protection contre la corrosion que le système commercial non chromaté.

#### b. Lien entre corrosion filiforme et adhérence

La corrosion filiforme créée est intimement liée aux propriétés d'adhérence du revêtement au substrat (microstructure, état de surface). En effet, une perte d'adhérence est observée uniquement lors de l'apparition de cloques au bord de la blessure, liées à la présence de filaments de corrosion. Delplancke *et al.* [4] rappellent que la corrosion filiforme apparaît en atmosphère humide mais non saturée (entre 70 et 95 % d'humidité relative, et entre 20 et 40°C), en présence de polluants tels que les ions chlorures, sulfates. D'autre part, ils expliquent que les perméabilités à l'eau et au dioxygène d'un revêtement et la corrosion filiforme sont dissociées. La présence de corrosion filiforme est reliée à la souplesse du film et à l'adhérence au substrat métallique. L'aspect de la corrosion initiée en bordure d'une blessure permet d'en déduire le comportement des films soumis à des conditions agressives. La

Figure IV - 24 montre la photographie d'un substrat aluminium revêtu du film hybride sol-gel/polymère contenant l'inhibiteur de corrosion après douze semaines de test NVDA. La peinture a été décapée au bord de la blessure grâce à un décapant peinture gélifié activé par du peroxyde d'hydrogène, afin de visualiser la corrosion sous-jacente (Figure IV - 24 (b)). Ces filaments s'étendent peu en longueur et s'élargissent. La bonne adhérence du revêtement hybride sur le substrat aluminium peut expliquer ce phénomène. De plus, ce film hybride se déforme peu en comparaison à une peinture polyuréthane. Lorsque le revêtement hybride est recouvert d'une peinture polyuréthane, les produits de corrosion s'immiscent à l'interface entre le revêtement hybride et la peinture polyuréthane. La peinture polyuréthane a une mauvaise adhérence au revêtement hybride et est déformable. Ainsi, des cloques et des réservoirs de produits de corrosion sont créés. La peinture époxy intercalée entre le revêtement hybride et la peinture polyuréthane permet d'assurer une bonne adhérence des trois couches entre elles. De cette façon, les cloques sont moins étendues (Figure IV - 24 (c)). Cette observation est davantage marquée pour les échantillons ayant été exposés en milieu naturel. Une bonne adhérence entre les différentes couches d'un système anti-corrosion est essentielle pour assurer une protection contre la corrosion filiforme.



**Figure IV - 24 : Photographies du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant l'inhibiteur de corrosion peint (peinture PU) après 12 semaines de test NVDA (a) avant et (b) après décapage de la peinture polyuréthane au bord de la blessure afin de visualiser la corrosion sous-jacente ; (c) revêtement hybride contenant l'inhibiteur de corrosion peint (primaire époxy puis peinture PU) après 12 semaines de test NVDA**

Les tests de vieillissement mis en œuvre permettent de valider le potentiel barrière de la matrice hybride. Le gélifiant utilisé ne détériore pas les performances du revêtement

mais n'apporte pas d'effet bénéfique. L'inhibiteur de corrosion n'a pas montré d'apport significatif par ces tests, spécifiquement dans la zone de scarification. Il permet néanmoins d'atteindre 3000 heures de brouillard salin continu contre 1500 heures seulement avec la matrice hybride sol-gel/polymère seule. L'incorporation de l'inhibiteur de corrosion ne détériore pas les propriétés intrinsèques de la matrice hybride et son action permet de prolonger la protection anti-corrosion du substrat aluminium sous-jacent.

### III Conclusion

Cette première partie est centrée sur la protection anti-corrosion apportée par le revêtement hybride sol-gel/polymère formulé. L'effet barrière du revêtement et l'impact de l'ajout des charges (gélifiant à base de silice nanométrique et inhibiteur de corrosion) dans la formule ont été évalués *via* la diffusion de l'eau et du dioxygène. Ces études ont montré le caractère peu perméable à l'eau de la matrice hybride, propriété légèrement perturbée par l'incorporation des charges. La perméation de l'eau au travers d'un revêtement protecteur est cependant inévitable. De la même façon, le dioxygène diffuse au travers des films hybrides. Des techniques électrochimiques ont montré la pénétration limitée d'ions chlorures dans le revêtement jusqu'au substrat métallique, sur des temps courts par rapport au cycle de vie du revêtement. L'apport de l'inhibiteur de corrosion semble limité sur le temps de sollicitation du revêtement soumis à une solution électrolytique, par des mesures électrochimiques. Ces tendances sont confirmées par des tests de vieillissements plus complexes (corrosion accélérée cyclique et vieillissement en milieu naturel). Le revêtement hybride sol-gel/polymère nu a des performances similaires au système peinture commercial chromaté, et il est plus performant qu'un système peinture commercial non chromaté. Le test de corrosion cyclique fait apparaître de la corrosion au bord d'une blessure artificielle. La morphologie de la corrosion créée permet de supposer que celle-ci s'étend peu en longueur puisque le revêtement hybride sol-gel/polymère est peu déformable et adhère fortement au substrat aluminium, contrairement à certaines peintures organiques. La partie suivante étudie plus en détails l'inhibiteur de corrosion mis en œuvre afin de proposer une optimisation de la protection anti-corrosion.

## Partie II : Le pigment inhibiteur de corrosion et l'optimisation de la protection active

### IV Caractérisation du système inhibiteur actuel

#### IV. 1 La silice à échange de calcium

La silice à échange d'ions calcium est préparée par l'échange d'un cation anti-corrosion, le calcium, sur la surface d'une silice inorganique poreuse.

Les caractéristiques du pigment inhibiteur de corrosion sont données dans le Tableau IV - 6. Ce type de pigment est non toxique, sans métaux lourds, de taille micronisée. La densité de  $1,8 \text{ g/cm}^3$  est relativement faible en comparaison aux pigments conventionnels (chromate de strontium, chromate de zinc, phosphate de zinc dont la densité est comprise entre  $3,4$  et  $4 \text{ g/cm}^3$ ) [5]. Une réaction alcaline est formée au contact de l'eau puisque le pH d'une suspension aqueuse est compris entre 9,2 et 10,2. La surface des particules de silice modifiée est représentée en Figure IV - 25 et montre l'adsorption des ions calcium en surface de la silice.

<b>Propriété</b>	<b>Valeur</b>
Apparence	<i>Poudre blanche</i>
Taille moyenne des particules	<i>2,7 – 3,5 <math>\mu\text{m}</math></i>
Surface spécifique	<i>60 <math>\text{m}^2/\text{g}</math></i>
pH (à 10% en solution aqueuse)	<i>9,2 – 10,2</i>
Humidité (à 160°C)	<i>Max. 6,0 %</i>
Adsorption en huile	<i>60 g / 100 g</i>
Teneur en Calcium	<i>6 %</i>
Densité	<i>1,8 <math>\text{g/cm}^3</math></i>

**Tableau IV - 6 : Caractéristiques du pigment inhibiteur de corrosion (source : fiche technique commerciale et [5])**

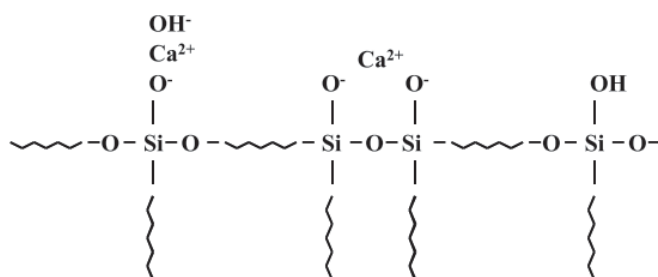


Figure IV - 25 : représentation de la surface d'un pigment silice à échange de calcium [5]

En première approche, la disponibilité en espèce inhibitrice active semble limitée. En effet, une molécule inhibitrice organique solubilisée dans une matrice est disponible en grande quantité et à une fine échelle pour agir sur les phénomènes liés à la corrosion. Ce type de pigment en est éloigné et la quantité de calcium disponible pour inhiber la corrosion semble réduite. En effet la surface spécifique est faible (60 m<sup>2</sup>/g), la granulométrie est micrométrique et la teneur en calcium n'est pas maximisée. De plus, les brevets décrivant sa fabrication [6], [7] mentionnent une fonctionnalisation de la silice et ensuite un broyage pour former les particules à la granulométrie citée. Terminer le procédé par la fonctionnalisation aurait permis une optimisation du recouvrement en calcium.

## IV. 2 Son intégration à la matrice hybride

Les pigments sont généralement synthétisés à une granulométrie particulière, selon la cinétique de solubilité dans le cas d'un pigment inhibiteur de corrosion, par exemple. Cependant, durant le stockage, les particules de pigment tendent à s'agglomérer. Pour une efficacité optimale du pigment, il ne doit pas y avoir d'agrégats (créant des défauts et des appauvrissements en inhibiteurs dans certaines zones). Les particules doivent être correctement dispersées. La dispersion des particules après réticulation du revêtement est premièrement vérifiée au MEB. La Figure IV - 26 montre la dispersion homogène des particules inhibitrices dans le revêtement hybride, sans agrégat.

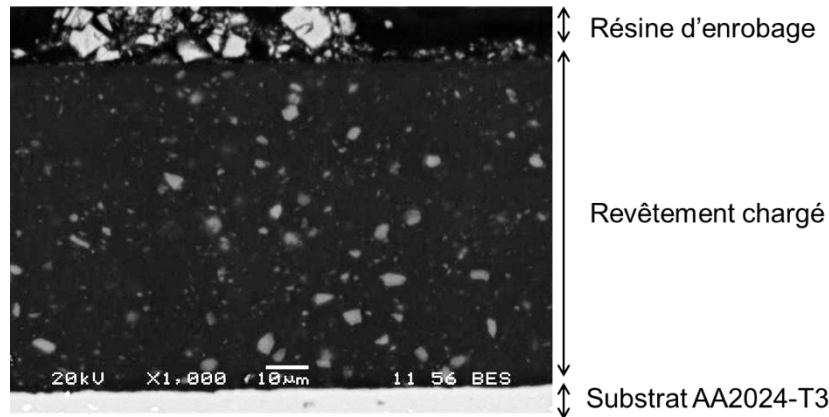


Figure IV - 26 : Image MEB du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant le gélifiant et l'inhibiteur de corrosion, vu en coupe

Une observation plus fine a été réalisée par tomographie aux rayons X synchrotron. Plusieurs clichés sont présentés en Figure IV - 27. Ces clichés correspondent à une vue en coupe du revêtement contenant l'inhibiteur de corrosion, sans gélifiant. La dispersion homogène de l'inhibiteur de corrosion observée par MEB est confirmée. La morphologie des particules n'est pas sphérique mais plutôt non définie. Cela correspond bien au procédé de fabrication mentionné dans les brevets, c'est-à-dire un broyage des particules de silice synthétisées.

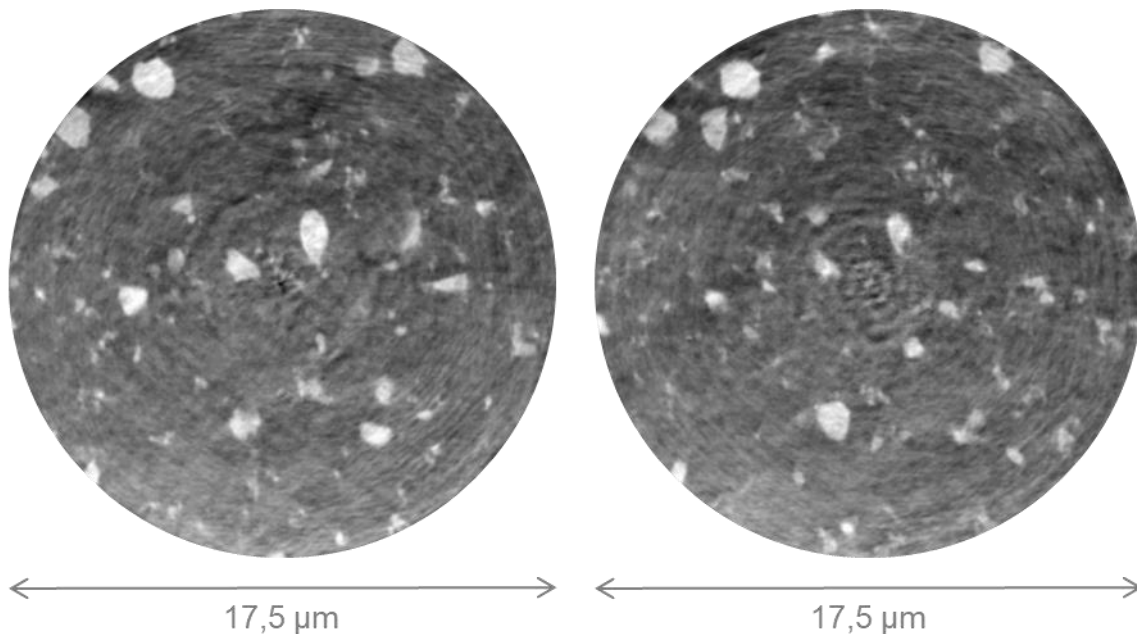


Figure IV - 27 : Images en coupe obtenues par tomographie aux rayons X synchrotron du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant l'inhibiteur de corrosion

Par ailleurs, il est à noter que ces clichés montrent des hétérogénéités dans la zone foncée correspondant à la matrice. Ces hétérogénéités ne sont pas associées à une

nano-structuration périodique de la matrice hybride mais plutôt à des artefacts liés à la reconstruction de l'image après acquisition des données.

### IV. 3 Le mécanisme hypothétique

Le mécanisme d'action de cet inhibiteur de corrosion est décrit sous plusieurs formes dans la littérature [5], [8]. Le mécanisme de protection consiste en un échange d'ions : les cations agressifs ( $H^+$  par exemple) sont préférentiellement échangés en surface du pigment au fur et à mesure qu'ils pénètrent dans le revêtement. Les ions  $Ca^{2+}$  sont simultanément relargués pour protéger le métal. Le calcium ne passive pas directement le métal. Il floccule avec d'autres espèces telles que les silicates qui migrent ensemble vers la surface du métal et s'agglomèrent pour protéger l'interface entre le substrat métallique et le revêtement. En effet, le couple Ca-Si est un dipôle  $\delta^+ \delta^-$  qui, grâce la diminution du potentiel à l'interface entre le métal et le revêtement, migre vers la surface du métal. Le pH alcalin provoque une coalescence en un film fin et protecteur de silice et calcium. Les avantages de ce type de pigment capable de piéger les cations agressifs et relarguer l'inhibiteur sont :

- l'ion inhibiteur est seulement relargué en présence d'un cation agressif (pas de solubilisation inutile),
- il n'y a pas de vide créé par la migration de l'espèce active de l'inhibiteur puisqu'il s'agit d'un échange. Le revêtement a des propriétés de perméabilité constantes.

Il est à noter que les ions calcium ne sont libérés qu'en présence d'espèces agressives. Il est donc normal que le pigment soit très peu soluble dans l'eau pure.

Les propriétés d'échange d'ions ( $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ) ont été évaluées selon un protocole proposé par Romagnoli *et al.* [9]. Premièrement, une quantité de pigment est dispersée dans une solution NaCl à 0,2 M pendant 24 heures jusqu'à ce que l'équilibre des échanges soit atteint. Il est attendu que le pigment ait piégé l'ion  $Na^+$  et relargué l'ion  $Ca^{2+}$ . Le pigment est filtré et lavé à l'eau déminéralisée. Les taux de calcium et d'hydroxyle sont mesurés dans le filtrat par spectroscopie d'absorption atomique et par dosage acidobasique respectivement. Le pigment transformé est à nouveau échangé avec une solution  $KNO_3$  à 2M pendant 24 heures. Le solide est séparé de la solution

par filtration. Lors de cet échange, l'ion  $K^+$  a été échangé avec le  $Na^+$  en surface du pigment. La quantité de sodium libérée du solide est mesurée par spectroscopie d'absorption atomique et les chlorures sont dosés par un dosage au nitrate d'argent.

Les résultats sont donnés dans le Tableau IV - 7. Il s'agit du ratio entre la quantité mesurée après échange et la quantité théorique introduite.

Ion	Méthode	Résultats (en %)
Taux Ca	Fluorescence X	9,8 %m
$Ca^{2+}$	Absorption atomique	9,1
$OH^-$	Dosage acidobasique	$6.10^{-9}$
$Na^+$	Absorption atomique	89
$Cl^-$	Dosage redox	8,3

**Tableau IV - 7 : Taux de calcium en surface du pigment et propriétés d'échanges d'ions du pigment inhibiteur de référence. Ratio entre la quantité mesurée après échange et la quantité théorique introduite**

Ces résultats montrent que seule une faible quantité du calcium présent en surface du pigment est échangée (9,1 %). Le sodium de la solution agressive est fortement retenu par le pigment. Peu d'hydroxyles sont présents en surface du pigment à l'état initial mais les chlorures sont adsorbés en surface du pigment à hauteur de 8,3 %. Ces données confirment bien la capacité d'échange de cations en présence d'une solution agressive contenant des cations.

Une étude réalisée sur acier [9] montre l'effet du pH sur la passivation en présence d'une solution NaCl. En effet, il est montré qu'en présence d'un pigment silice à échange d'ions, un échantillon d'acier est protégé contre la corrosion au contact d'une solution saline jusqu'à une concentration de 0,1 M de NaCl. Or la quantité de pigment utilisée pour l'expérience (5 g) ne permet au maximum qu'un échange de 0,0625 meq d'ions chlorures alors que la solution NaCl contient 20 meq de chlorures. Et pourtant le substrat acier est protégé. Ils ont montré que la protection est liée au pH basique (pH 9) de la suspension aqueuse contenant le pigment inhibiteur. Sans pigment et dans une solution NaCl à 0,1 M, l'acier corrode à pH 7 mais pas à pH 9. La protection de l'acier semble donc venir du haut pH de l'extrait aqueux du pigment plutôt que de l'échange d'ions agressifs. Par ailleurs, à ce pH le dépôt des silicates est favorisé.



Dans le cas de l'utilisation du pigment pour protéger un élément en alliage d'aluminium 2024-T3 le scénario diffère. Tel que montré dans le Tableau IV - 8, le pigment utilisé permet bien la protection de l'alliage d'aluminium 2024-T3 en présence d'une solution saline jusqu'à 0,5 M. Le pigment basifie les solutions, le pH est compris entre 9 et 10. Des solutions salines similaires ont été réalisées sans inhibiteur de corrosion et des échantillons en alliage d'aluminium 2024-T3 ont été immergés pendant sept jours. A pH 7, l'alliage d'aluminium corrode s'il n'est pas protégé par un inhibiteur de corrosion. Il n'a pas été possible de stabiliser le pH à 9 dans de telles conditions et d'observer une éventuelle protection. Une absence de protection est cependant attendue puisque selon le diagramme de Pourbaix de l'aluminium, à pH 9 l'aluminium est stable sous la forme  $AlO_2^-$ , ce qui provoquerait des phénomènes de corrosion. L'action de l'inhibiteur dépend donc beaucoup du substrat à protéger.






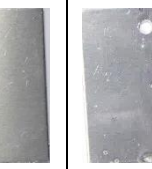
Eau + pigment						
[NaCl] (en M)	0	0	0,01	0,05	0,1	0,5
pH	9,2	9,7	9,7	9,6	9,6	9,4

Tableau IV - 8 : Effet du pigment inhibiteur de corrosion sur un échantillon en alliage d'aluminium 2024-T3 nu en présence de solutions de chlorure de sodium

#### IV. 4 Lixiviation de l'inhibiteur de corrosion

L'inhibiteur de corrosion intégré dans le film hybride a montré un apport en protection anti-corrosion d'un alliage d'aluminium 2024-T3. Il est également attendu qu'un revêtement blessé soit protégé, tel que schématisé en Figure IV - 28. Une telle blessure est simulée par une rayure en forme de croix.

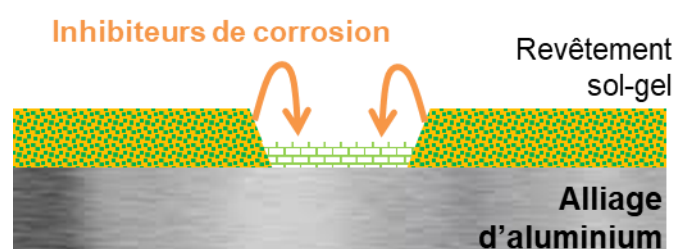
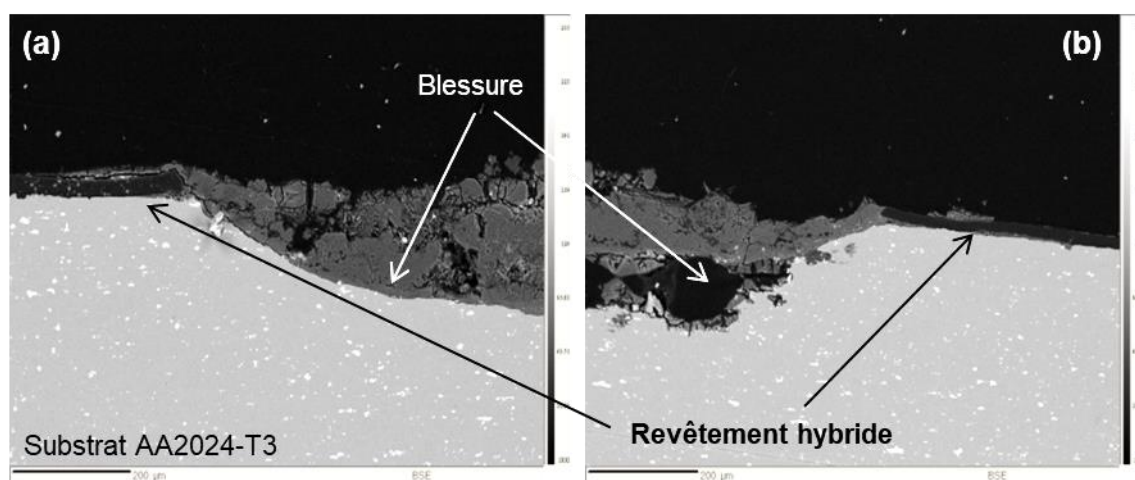


Figure IV - 28 : Schéma de l'effet auto-cicatrisant d'une blessure par un revêtement anti-corrosion

Des premières observations MEB (Figure IV - 29) ont montré la protection de la blessure grâce à l'action de l'inhibiteur de corrosion dans le revêtement hybride sol-gel/polymère, en comparaison au même revêtement hybride ne contenant pas l'inhibiteur de corrosion. La présence de produits de corrosion dans la blessure est cependant relevée dans les deux cas. La blessure du revêtement contenant l'inhibiteur de corrosion semble moins attaquée que la blessure du revêtement sans l'inhibiteur de corrosion. La capacité de l'inhibiteur à migrer depuis le revêtement vers une zone défectueuse à protéger est investiguée par la suite.



**Figure IV - 29 : Images MEB sur coupe de deux substrats en alliage d'aluminium 2024-T3 protégés par un revêtement hybride sol-gel/polymère (a) contenant l'inhibiteur de corrosion, (b) sans inhibiteur de corrosion, après 3000 heures de vieillissement au brouillard salin continu**

La capacité d'un inhibiteur de corrosion à être relargué depuis un revêtement formulé est étudiée au contact de solutions de NaCl. Le revêtement chargé en inhibiteur de corrosion a été mis en contact avec différents environnements agressifs salins tel que décrit dans le Chapitre II, paragraphe IV. 1, a. La quantité de calcium relargué est dosée dès le contact et jusqu'à 15 jours, par ICP-MS. Les quantités de calcium relargué mesurées sur le revêtement sol-gel hybride contenant l'inhibiteur de corrosion sont données dans le Tableau IV - 9.

Les concentrations en calcium mesurées ne sont pas significatives, indiquant une absence de relargage du calcium au contact de solutions salines. A titre de comparaison, un revêtement époxy contenant  $0,84 \text{ g.m}^{-2}$  de chromate, relargue  $989 \text{ mg.m}^{-2}$  de chromate après 15 jours de contact avec une solution de chlorure de sodium à  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$ , pH 7 et une température ambiante de  $22^\circ\text{C}$  [10].

Solution saline ([NaCl])	0,1 M	0,5 M	2,5 M	0,5 M acide	0,5 M basique
[Ca] <sub>0</sub> (mg/L)	0,05	0,06	< 0,1	0,08	0,05
[Ca] <sub>15j</sub> (mg/L)	0,06	0,07	< 0,1	0,06	0,06

Tableau IV - 9 : Concentrations en calcium mesurée par ICP dans les solutions salines au contact du revêtement hybride sol-gel/polymère contenant l'inhibiteur de corrosion, initiales et après 15 jours de contact

Des échantillons en alliage d'aluminium 2024-T3 revêtus d'un film hybride contenant un inhibiteur de corrosion ont été observés sur coupe au MEB après une exposition de 68 h à un brouillard salin continu. Une analyse élémentaire du silicium et du calcium a été réalisée au niveau de la blessure afin d'évaluer la migration de ces derniers comme le montre la Figure IV - 30. Les éléments Si et Ca caractéristiques de l'inhibiteur de corrosion restent localisés uniquement sur l'extrême bordure de la blessure. Aucune trace de ces éléments n'a pu être détectée plus loin dans la blessure.

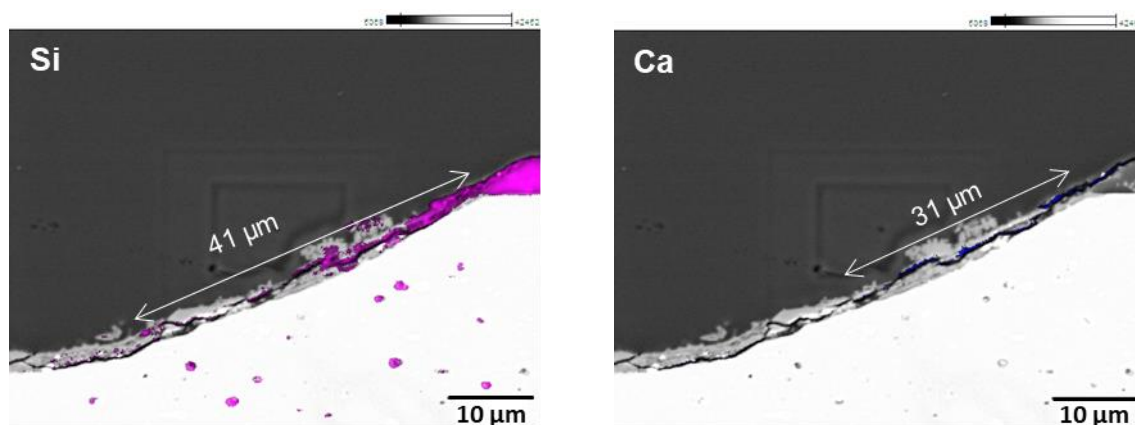


Figure IV - 30 : Images MEB sur coupe d'un alliage d'aluminium 2024-T3 revêtu d'un revêtement hybride sol-gel/polymère contenant l'inhibiteur de corrosion et cartographies EDS des éléments Si (en rose) et Ca (en bleu), sur la bordure de la blessure, après 68h de brouillard salin continu

Ces études montrent la faible capacité de l'inhibiteur de corrosion à protéger une blessure de largeur 700 µm. En effet, le relargage au contact d'une solution saline agressive n'est pas significatif. De plus, un film protecteur composé de Si et Ca est créé sur les 40 premiers micromètres à partir de la bordure de la blessure, loin de protéger la blessure sur toute sa largeur. L'absence de migration de l'inhibiteur de corrosion est expliquée par sa solubilité insuffisante.

Afin de protéger une blessure, la solubilité d'un inhibiteur de corrosion est essentielle. Contrairement au pigment constitué de silice à échange de calcium, la capacité protectrice d'un pigment chromaté tient en sa bonne dissolution et le relargage des ions chromates. Cette solubilité peut être critique si elle est trop importante : d'autres propriétés du revêtement sont affectées et la formation de cloques est favorisée. En effet, en contact prolongé dans des conditions humides, le revêtement se comporte comme une membrane semi-perméable avec d'un côté l'eau en surface du revêtement et de l'autre côté une solution aqueuse saturée en la fraction soluble du pigment à l'interface entre le métal et le revêtement. Les forces osmotiques provoquent des cloques. Il est donc nécessaire de trouver un inhibiteur de corrosion suffisamment hydrosoluble pour relarguer la quantité nécessaire d'espèces actives permettant la protection d'une blessure sur sa totalité.

## V Les alternatives étudiées

Le point faible de l'inhibiteur de corrosion évalué est l'absence de protection suffisante d'une blessure macroscopique. Afin d'améliorer l'efficacité anti-corrosion du revêtement hybride sol-gel/polymère, d'autres conditions (comme la concentration) et d'autres inhibiteurs de corrosion sont testés. Ces inhibiteurs testés sont des dérivés du pigment silice à échange d'ions calcium ou bien d'autres natures chimiques (organique, inorganique). Dans chaque cas, des informations techniques sont données et l'efficacité de l'inhibiteur est évaluée par le test de brouillard salin continu (ISO 9227).

### V. 1 Ajustement des paramètres liés au pigment inhibiteur

#### V. 1. 1 *Effet de la concentration*

L'inhibiteur de corrosion est utilisé à 5% en masse dans la formule de référence. Le taux d'inhibiteur influence les performances protectrices d'un revêtement anti-corrosion. Selon Visser *et al.* [11], dans le cas d'un inhibiteur de corrosion pigmentaire, la concentration pigmentaire volumique (CPV) minimale pour espérer une protection dans la blessure est de 10 % vol et idéalement de 30 % vol. Romagnoli *et al.* [9] précisent que pour espérer avoir une protection active à partir d'un pigment inhibiteur de corrosion, il est nécessaire de l'incorporer à une concentration CPV/CPVC

(concentration pigmentaire volumique critique) égale à 0,8. Au-delà il n'y a pas assez de liant. La CPVC du pigment utilisé a été déterminée grâce à une mesure de la prise en huile selon la norme ISO 787-5. La CPVC de la silice à échange de calcium mesurée est de 47,5 % vol. La concentration optimale semble être de 38 % vol, soit 51,5 %m.

Ainsi, le pigment silice à échange de calcium a été incorporé à différentes concentrations dans la matrice hybride (Tableau IV - 10). Les formulations sont appliquées sur des plaques aluminium traitées, au filmographe ou en pulvérisation selon la faisabilité de l'application. Les revêtements sont polymérisés en 5 passages sous lampe UV.

<b>Concentration massique (%m)</b>	<b>CPV (% vol)</b>
5,0	2,9
10,0	6,0
20,0	12,6
51,5	38,0

**Tableau IV - 10 : Concentrations pigmentaires massiques et volumiques testées**

Visuellement, l'augmentation de la concentration en pigment inhibiteur dans la formule du revêtement hybride sol-gel/polymère protecteur ne permet pas une meilleure protection de la blessure. Des observations MEB couplées à une analyse EDS du revêtement contenant 51,5 %m d'inhibiteur de corrosion après 280 heures de vieillissement au brouillard salin continu sont montrées en Figure IV - 31. La migration des éléments caractéristiques de l'inhibiteur n'est pas étendue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans le revêtement hybride.

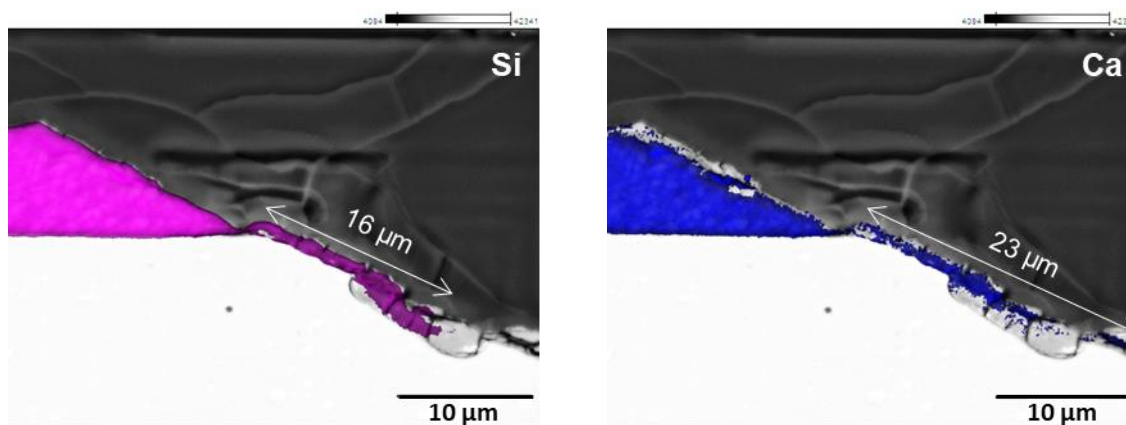


Figure IV - 31 : Images MEB sur coupe d'un alliage d'aluminium 2024-T3 revêtu d'un revêtement hybride sol-gel/polymère contenant 51,5 %m d'inhibiteur de corrosion et cartographies EDS des éléments Si (en rose) et Ca (en bleu), sur la bordure de la blessure, après 280h de brouillard salin continu

L'augmentation de la concentration volumique en pigment dans le revêtement est associée à une concentration en espèces actives plus importante que la formulation de référence contenant 5 %m d'inhibiteur. Cependant, l'étendue d'action de l'inhibiteur n'est pas proportionnelle à la CPV. L'augmentation de la concentration en pigment peut influencer la microstructure. Des hétérogénéités telles que des agrégats et le contact des particules peuvent modifier les voies de transport et lixiviation des espèces mobiles.

## V. 2 Etude d'autres silices à échange de calcium

Le pigment utilisé ne semble pas optimisé pour un échange maximal d'ions. Sa granulométrie est de 3 µm et la surface du pigment n'est recouverte qu'à 6% par le calcium. Trois autres pigments de même nature chimique sont testés ainsi qu'une version modifiée de l'inhibiteur utilisé jusqu'à présent. Le pigment anti-corrosion a été dopé en calcium par un contact avec une solution d'hydroxyde de calcium.

### V. 2.1 Synthèse et caractérisation du pigment modifié

Le dopage de la silice a échange de calcium est réalisé à partir du pigment inhibiteur et d'hydroxyde de calcium dans la proportion 50 g du pigment et 15 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , selon le brevet EP 0 046 057 [6]. L'échange est réalisé par mélange du pigment dans 250 mL d'eau à température ambiante. L'hydroxyde de calcium est ajouté doucement. Le produit est ensuite filtré, lavé et séché.

Les propriétés d'échange de ce nouvel inhibiteur sont données et comparées au pigment inhibiteur de référence dans le Tableau IV - 11. Il s'agit du ratio entre la quantité mesurée après échange et la quantité théorique introduite.

Ion	Méthode	Résultats référence (en %)	Résultats dopage (en %)
Taux Ca	Fluorescence X	9,8 %m	12,5 %m
Ca <sup>2+</sup>	Absorption atomique	9,1	7,5
OH <sup>-</sup>	Dosage acidobasique	6.10 <sup>-9</sup>	6.10 <sup>-9</sup>
Na <sup>+</sup>	Absorption atomique	89	104
Cl <sup>-</sup>	Dosage redox	8,3	10,8

Tableau IV - 11 : Taux de calcium en surface du pigment et propriétés d'échanges d'ions du pigment inhibiteur de référence et du pigment inhibiteur dopé en calcium. Ratio entre la quantité mesurée après échange et la quantité théorique introduite

Avec un taux massique en calcium de 12,5 % mesuré par fluorescence X, le pigment modifié est effectivement plus concentré en calcium que le pigment de référence.

### V. 2.2 Caractérisation des autres pigments à base de silice modifiée au calcium

Le pigment de référence est comparé à trois pigments de même nature chimique, dont le mode d'action repose aussi sur l'échange de calcium en surface d'une silice. Le pigment codé « Si/Ca 3 » est considéré comme une silice à échange d'ions calcium mais la fiche de données de sécurité de cette matière indique que la poudre contient également de la wollastonite (Ca(SiO<sub>3</sub>)) et du dihydrogénotriphosphate d'aluminium (moins de 10 %m.). Le Tableau IV - 12 récapitule les caractéristiques techniques de ces pigments.

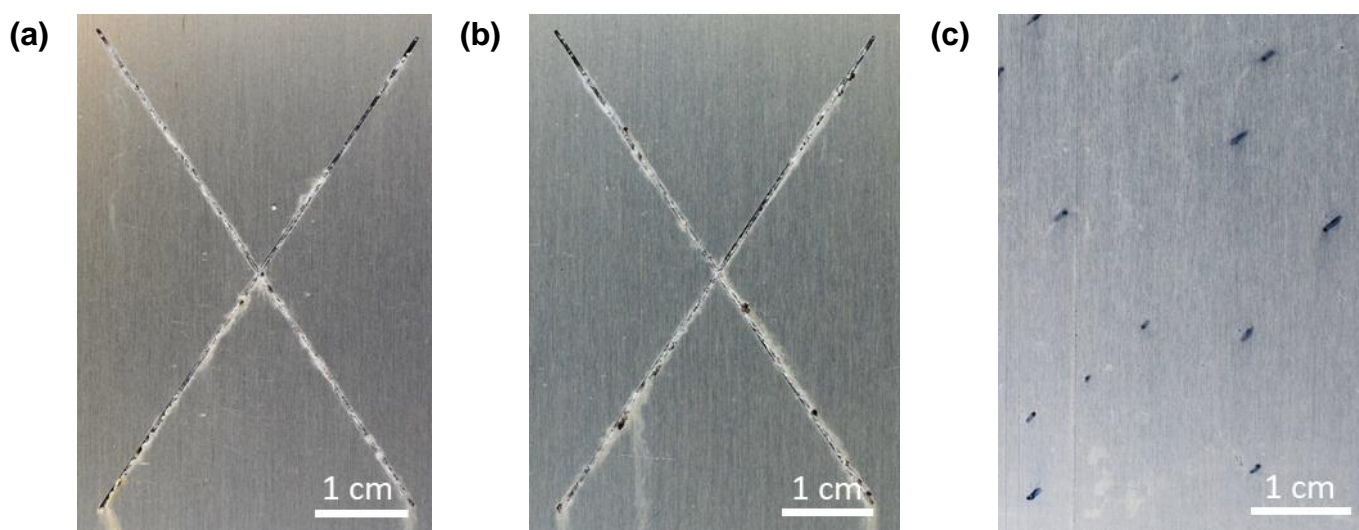
Caractéristique	Absorption en huile (ISO 787-5)	pH	Densité	Taux de calcium	Granulométrie D50
Unité	g/100g	/	g/cm <sup>3</sup>	%	µm
<b>Pigment de référence</b>	60	9,7 ± 0,5	1,8	6	3,1 ± 0,4
<b>Si/Ca 1</b>	75 ± 15	7,0 ± 1,0	2,1	n.c.	3,9
<b>Si/Ca 2</b>	70 ± 15	6,7 ± 1,0	2,0	n.c.	5
<b>Si/Ca 3</b>	90,0	7,5 ± 1,0	2,2	4,0 ± 1,0	3,0 ± 1,0

Tableau IV - 12 : Caractéristiques techniques des pigments à base de silice à échange de calcium





après 1130 heures de brouillard salin ainsi que l'inhibiteur Si/Ca 3 après 3066 heures de brouillard salin. Ce dernier pigment détériore les performances anti-corrosion en surface puisque dès 100 heures de brouillard salin plus de 5 piqûres sont relevées. Les deux autres inhibiteurs ne perturbent pas la protection anti-corrosion en surface mais la blessure n'est pas protégée. Ces inhibiteurs ne diffèrent pas du pigment de référence en termes de protection active de la blessure.



**Figure IV - 33 : Résultats BS de substrats en alliage d'aluminium 2024-T3 revêtus par le revêtement hybride sol-gel/polymère contenant (a) l'inhibiteur Si/Ca 1 ( $21 \pm 1 \mu\text{m}$ ) et (b) l'inhibiteur Si/Ca 2 ( $21 \pm 2 \mu\text{m}$ ) après 1130 heures ainsi que (c) l'inhibiteur Si/Ca 3 après 3066 heures ( $18 \pm 3 \mu\text{m}$ )**

### V. 3 Autres natures chimiques

L'étude bibliographique (chapitre I) a permis l'identification d'inhibiteurs de corrosion variés, non toxiques et prometteurs pour la protection d'alliages d'aluminium contre la corrosion. La compatibilité avec le système hybride est investiguée ainsi que l'apport d'une protection dans la blessure par le test du brouillard salin continu et l'absence de détérioration des performances du système actuel.

Le potentiel des inhibiteurs de corrosion testé est évalué par incorporation dans la matrice hybride à une concentration de 5 %m, comme l'inhibiteur de référence. Dans tous les cas, les composés inhibiteurs ont été introduits dans la formulation finale de la solution sol-gel/polymère. Les formulations sont appliquées sur des plaques aluminium traitées, au filmographe ou en pulvérisation selon la faisabilité de l'application. Les revêtements sont polymérisés 5 passages sous lampe UV. Dans le cas où le film réticule mal car l'inhibiteur de corrosion absorbe une partie du

rayonnement UV, le nombre de passage a été monté à 20 passages maximum. L'ensemble des inhibiteurs de corrosion évalués sont listés dans le Tableau IV - 13.

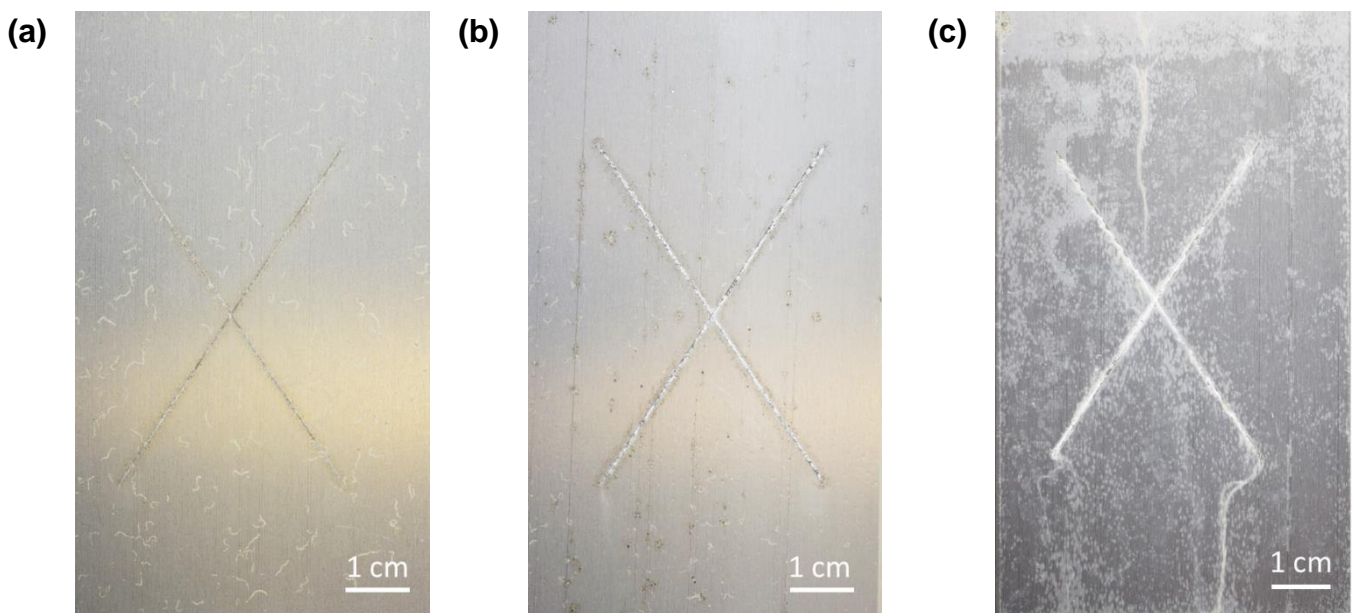
Organique	Inorganique
	Zinc
- Acétylacétonate de chrome (III)	- Oxyde de zinc + Trizinc bis(orthophosphate) + Zinc-5-nitroisophtalate
	Sels
	- Carbonate de lithium - Oxalate de lithium + Oxyde de magnésium - Nitrate de lanthane hydraté - Nitrate de praséodyme hydraté
	Oxydes de terres rares
	- Oxyde de praséodyme broyé - Oxyde de praséodyme nanométrique
	Phosphates
	- Polyphosphate d'aluminium strontium hydraté - Polyphosphate silicate de calcium aluminium hydraté - Orthophosphate de zinc aluminium hydraté - Orthophosphate de calcium magnésium hydraté - Orthophosphate de zinc molybdène hydraté

Tableau IV - 13 : Autres inhibiteurs de corrosion évalués dans la matrice hybride, à 5% en masse

Les composés inhibiteurs de corrosion à base de phosphate sont des orthophosphates ou polyphosphates dont les cations contre-ions sont le strontium, l'aluminium, le calcium, le zinc ou le molybdène. Emad *et al.* [12] ont étudiés la morphologie des inhibiteurs phosphatés multi-cations. Dans le cas du polyphosphate d'aluminium strontium hydraté, ils ont montré que le pigment est complexe et composé de différentes particules : des particules riches en strontium, riches en phosphore et riches en aluminium. Il est à noter que les pigments à base de zinc sont nocifs pour les organismes aquatiques.

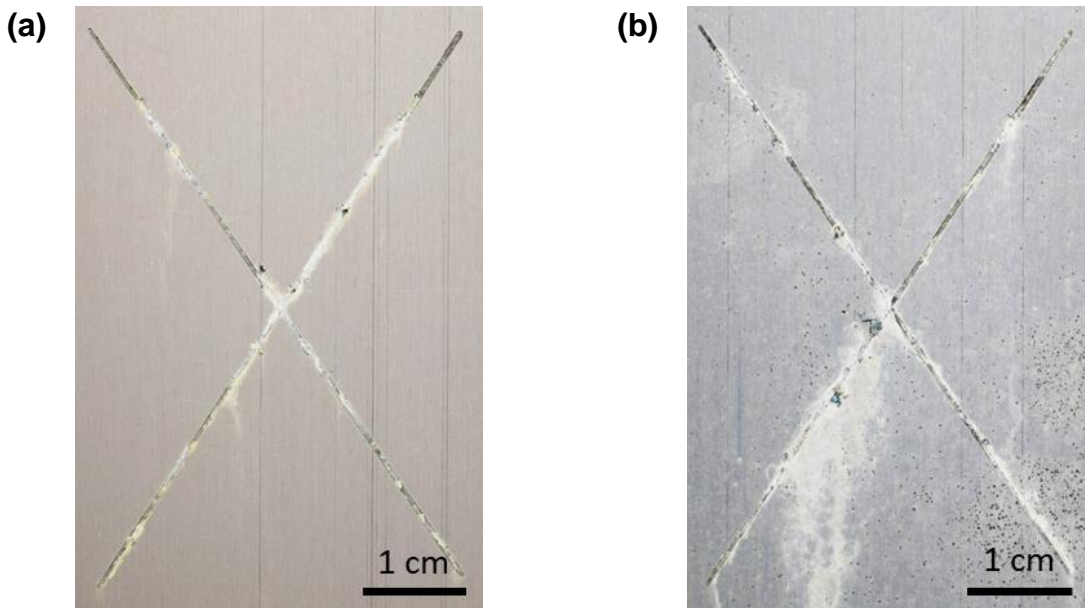
Tout d'abord, plusieurs composés ne sont pas compatibles avec la matrice hybride. Il s'agit des carbonate et oxalate de lithium, du couplage carbonate et lithium et oxyde de magnésium. De même, la réticulation des systèmes contenant les oxydes de zinc

couplés au bis(orthophosphate) de trizinc est incomplète. Les particules d'oxyde de zinc absorbent une partie des rayons UV. Ensuite, de nombreux inhibiteurs détériorent les performances de la matrice seule puisque les performances au brouillard salin sont très réduites, en surface, comme montré en Figure IV - 34. C'est le cas des nitrates de lanthane et de praséodyme dont la corrosion surfacique est généralisée après moins de 100 heures d'exposition au brouillard salin. Ce phénomène peut être expliqué par l'hydratation de ces molécules ( $6 \text{ H}_2\text{O}$ ), incorporant des molécules d'eau dans le revêtement dès la réticulation. Il en est de même pour l'acétylacétate de chrome détériorant les performances barrières de la matrice hybride (Figure IV - 34 (c)).



**Figure IV - 34 : Résultats BS de substrats en alliage d'aluminium 2024-T3 revêtus des revêtements contenant (a) le nitrate de lanthane après 24 heures d'exposition ( $24 \pm 3 \mu\text{m}$ ) ; (b) le nitrate de praséodyme après 93 heures d'exposition ( $24 \pm 1 \mu\text{m}$ ) et (c) l'acétylacétate de chrome III ( $20 \pm 2 \mu\text{m}$ ) après 24 heures d'exposition**

L'oxyde de praséodyme est un composé intéressant vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion d'un alliage d'aluminium mais dont l'efficacité est fortement dépendante de sa granulométrie. Deux formes de cet oxyde ont été étudiées : l'oxyde à une granulométrie nanométrique et l'oxyde broyé manuellement. Les photographies après le test du brouillard salin sont montrées en Figure IV - 35.



**Figure IV - 35 : Résultats BS de substrats aluminium en alliage d'aluminium 2024-T3 revêtus par le revêtement hybride sol-gel/polymère contenant (a) l'oxyde de praséodyme nanométrique ( $24 \pm 1 \mu\text{m}$ ) et (b) l'oxyde de praséodyme broyé manuellement ( $24 \pm 4 \mu\text{m}$ ) après 3165 heures d'exposition**

Les composés inhibiteurs de corrosion à base de phosphate sont formulés de la même façon que les précédents essais et ils sont tous compatibles avec la formulation hybride. Les performances varient significativement selon le pigment évalué. Le composé le moins efficace est l'orthophosphate de zinc molybdène dont les premiers signes de corrosion apparaissent dès les premières heures d'exposition au brouillard salin. La substitution du cation molybdène par le cation aluminium augmente la performance anti-corrosion à 500 heures. Les parties anioniques polyphosphatées permettent d'atteindre des performances anti-corrosion supérieures. En effet, le polyphosphate et silicate de calcium et aluminium protège le substrat aluminium pendant 1000 heures de brouillard salin. Le polyphosphate de strontium et aluminium a des performances similaires à l'inhibiteur de référence à base de silice à échange de calcium (Figure IV - 36). Bien que la cible des 3000 heures de brouillard salin soit atteinte, la blessure n'est pas protégée, le polyphosphate de strontium et aluminium n'assure pas une protection active permettant la protection de la blessure ne serait-ce sur les premières heures de vieillissement.



Figure IV - 36 : Résultat BS d'un substrat en alliage d'aluminium 2024-T3 revêtu par le revêtement hybride sol-gel/polymère contenant le strontium aluminium polyphosphate hydraté ( $25 \pm 2 \mu\text{m}$ ) après 3000 heures

Les caractéristiques de ces pigments sont étudiées afin d'expliquer ces différences de protection anti-corrosion. Les informations issues de la documentation technique des pigments commerciaux sont données dans le Tableau IV - 14.

Caractéristique	Absorption en huile (ISO 787-5)	pH	Densité	Taux de cation	Taux en anions	Granulométrie D50
Unité	g/100g			%	%	$\mu\text{m}$
<b>Polyphosphate d'aluminium strontium hydraté</b>	40,0	$5,3 \pm 0,7$	2,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10,5 - 13,5 SrO : 23,5 - 30,0	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 43,5 - 48,0	2,0 - 3,5
<b>Polyphosphate silicate de calcium aluminium hydraté</b>	35,0	$7,5 \pm 1,5$	2,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 6,0 - 8,0 CaO : 26,5 - 29,5	SiO <sub>2</sub> : 28,5 - 31,5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 24,5 - 27,5	2,5 - 4,0
<b>Orthophosphate de zinc aluminium hydraté</b>	40,0	$6,0 \pm 0,5$	2,8	Al : 4,0 - 5,5	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : 53 - 56	2,0 - 3,5
<b>Orthophosphate de calcium magnésium hydraté</b>	45,0	$6,5 \pm 1,0$	2,8	CaO : 43,5 - 47,5 MgO : 2,5 - 4,5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 43 - 47	3,0
<b>Orthophosphate de zinc molybdène hydraté</b>	25,0	$6,5 \pm 1,0$	3,5	MoO <sub>3</sub> : 1,2 - 2,2	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : 37,5 - 39,5	2,0 - 3,5

Tableau IV - 14 : Caractéristiques physicochimiques des inhibiteurs commerciaux à base de phosphate, selon les données indiquées dans les fiches techniques

Les niveaux d'absorption en huile, de pH, de densité et les granulométries sont similaires et ne permettent pas de distinguer les pigments ni d'expliquer l'efficacité. Les différences sont uniquement basées sur la nature chimique des cations, des anions et leurs taux. Les ions strontium et aluminium extraits du polyphosphate de strontium aluminium échangent avec les espèces agressives cationiques. Un film fin protecteur à base d'alumine, de strontium, phosphore et oxygène serait ainsi formé à l'interface entre le substrat et le revêtement. De ce fait, le film créé pourrait réduire la vitesse de corrosion du substrat.

## VI Conclusion

Dans cette partie, le pigment inhibiteur de corrosion composé de silice à échange de calcium est étudié. Ses performances protectrices contre la corrosion sont associées à ses caractéristiques physico chimiques, conditionnant la disponibilité en ions réactifs. La mobilité de ces espèces réagissant au contact d'une solution agressive est cependant réduite et ne permet la protection d'une blessure que sur les premiers micromètres depuis la bordure d'une blessure. Ainsi, des alternatives ont été investiguées pour apporter une meilleure protection d'une blessure mettant à nu le substrat aluminium. Des essais ont montré que l'augmentation de la quantité de pigment contenu dans le revêtement jusqu'à s'approcher de la concentration pigmentaire volumique ne protège pas d'avantage la blessure. D'autres pigments à base de silice à échange de calcium aux caractéristiques (granulométrie, pH, ...) légèrement différentes ont été évalués sans succès pour la protection d'une blessure. Plusieurs autres inhibiteurs de corrosion de nature organique ou inorganique, parmi les sels, les composés à base de zinc, les phosphates. Parmi les composés compatibles avec le revêtement hybride sol-gel/polymère photopolymérisable, un seul s'est avéré être aussi efficace que la silice à échange de calcium. Il s'agit d'un polyphosphate d'aluminium strontium hydraté. Cependant, l'effet auto-cicatrisant (*self-healing*) dans la blessure n'est pas assuré.

## Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la protection anti-corrosion du revêtement hybride sol-gel/polymère enrichi en inhibiteur de corrosion, un pigment constitué d'une silice à échange de calcium. De plus, un gélifiant à base de silice nanométrique est nécessaire pour l'application par pulvérisation manuelle ou robotisée. L'incorporation de ces deux charges modifie la microstructure de la matrice telle qu'étudiée dans le chapitre précédent.

En première partie, l'impact de ces charges sur les performances du revêtement hybride protecteur a été évalué. L'impact de ces charges sur les perméabilités à l'eau et au dioxygène est minime. Dans tous les cas, les revêtements hybrides sol-gel/polymère sont peu perméables à l'eau, bien que ce phénomène soit inévitable. De la même façon, les revêtements sont perméables au dioxygène. La propriété barrière n'est pas parfaite et une protection active est nécessaire. Par ailleurs, des mesures électrochimiques interrogent sur l'action complémentaire apportée par l'inhibiteur de corrosion utilisé. Des tests de vieillissement naturel et de corrosion accélérée confirment cette tendance. En effet, le principal défaut du système est la protection insuffisante lorsqu'une blessure est présente. Bien que n'égalant pas les performances du système chromaté étudié lors de cette thèse, le revêtement hybride sol-gel/polymère est bien plus résistant à la corrosion que le système peinture non-chromaté de référence.

Dans une seconde partie, l'étude de ce pigment a permis d'avancer des explications à ce manque. Le pigment a une granulométrie élevée (3  $\mu\text{m}$ ) en comparaison à l'épaisseur du revêtement hybride (15-25  $\mu\text{m}$ ) et la disponibilité en calcium en surface de la silice n'est pas maximisée. Des essais d'optimisation des échanges en ions n'ont pas permis d'améliorer significativement la protection active. Des inhibiteurs de corrosion de natures différentes au potentiel prometteur selon la littérature ont été évalués dans la même matrice hybride. Un seul inhibiteur de corrosion, le polyphosphate d'aluminium strontium hydraté, égale les performances de la silice à échange de calcium utilisée jusqu'à présent. Cependant, la protection active de la blessure n'est pas améliorée.

## Références

- [1] Z. Ahmad, « Polymeric Dielectric Materials », in *Dielectric Material*, M. A. Silaghi, Éd. IntechOpen, 2012, p. 450.
- [2] D. G. Archer et P. Wang, « The Dielectric Constant of Water and Debye-Hückel Limiting Law Slopes », *J. Phys. Chem. Ref. data*, vol. 19, n° 2, p. 371-411, 1990.
- [3] N. L. Thomas, « The barrier properties of paint coatings », *Prog. Org. Coatings*, vol. 19, n° 2, p. 101-121, 1991.
- [4] J. L. Delplancke, S. Berger, X. Lefèbvre, D. Maetens, A. Pourbaix, et N. Heymans, « Filiform corrosion: Interactions between electrochemistry and mechanical properties of the paints », *Prog. Org. Coatings*, vol. 43, n° 1-3, p. 64-74, 2001.
- [5] T. Fletcher, « Ion-Exchanged pigments for anticorrosive coatings », *J. coatings Technol.*, p. 28-39, 2013.
- [6] R. A. Cayless et D. A. Pippard (The British Petroleum Company), « Corrosion inhibitors, methods of producing them and protective coatings containing them. », EP0046057B1, 1984.
- [7] T. E. Fletcher (The British Petroleum Company), « Corrosion-inhibiting composition », EP0316066B1, 1992.
- [8] A. Forsgren, *Corrosion Control Through Organic Coatings*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [9] R. Romagnoli, M. C. Deyá, et B. Del Amo, « The mechanism of the anticorrosive action of calcium-exchanged silica », *Surf. Coatings Int. Part B Coatings Trans.*, vol. 86, n° 2, p. 135-141, 2003.
- [10] T. Prosek et D. Thierry, « A model for the release of chromate from organic coatings », *Prog. Org. Coatings*, vol. 49, n° 3, p. 209-217, 2004.
- [11] P. Visser, H. Terryn, et J. M. C. Mol, « On the importance of irreversibility of corrosion inhibitors for active coating protection of AA2024-T3 », *Corros. Sci.*, vol. 140, n° April, p. 272-285, 2018.
- [12] S. G. R. Emad, X. Zhou, S. B. Lyon, G. E. Thompson, Y. Liu, G. Smyth, D. Graham, D. Francis, et S. R. Gibbon, « Influence of volume concentration of active inhibitor on microstructure and leaching behaviour of a model primer », *Prog. Org. Coatings*, vol. 102, p. 71-81, 2017.





# **CONCLUSION GENERALE**

## **& PERSPECTIVES**



## Conclusion

Le travail réalisé au cours de cette thèse a montré la complexité de l'élaboration d'un revêtement protecteur contre la corrosion de substrats métalliques tels que l'alliage d'aluminium 2024-T3. La résistance contre la corrosion apportée par un revêtement de protection combine une protection passive, créant une barrière entre le métal et l'environnement extérieur, et une protection active devant protéger le substrat en cas d'endommagement du revêtement.

Un revêtement anti-corrosion issu de la technologie hybride sol-gel/polymère est étudié dans un système complet, du substrat métallique jusqu'aux sollicitations auxquelles il est soumis (l'environnement extérieur). Dans un premier temps, une étude a porté sur les techniques de caractérisation permettant d'analyser finement les interphases et interfaces du système, dans le but d'expliquer le ou les processus de protection mis en jeu. Les interphases et interfaces font intervenir de nombreux paramètres et propriétés et les techniques de caractérisation sont d'autant plus nombreuses et riches en informations. Les moyens retenus pour la suite des travaux sont compatibles et pertinents pour l'étude du système industriel (substrat usiné, revêtement épais).

Dans un second temps, la performance barrière de la matrice hybride sol-gel/polymère a été investiguée. L'effet barrière est étroitement lié à la composition de la solution sol-gel/polymère. Ainsi, l'influence du taux de photoamorceur radicalaire sur la structure et les propriétés du revêtement hybride a été étudiée. L'évaluation de la protection anti-corrosion au contact de chlorure de sodium en solution a révélé la concentration optimale en photoamorceur radicalaire pour minimiser la corrosion (entre 3 et 9 % massique) grâce à la protection passive. Dans ces conditions, la structure et les propriétés thermomécaniques du film sont stables, ce qui n'est pas le cas à des concentrations moindres. Une nano-organisation est également mise en évidence par microscopie à force atomique (AFM) *via* une structure lamellaire et par diffraction aux rayons X (DRX) confirmant une organisation à courte échelle. De plus, la matrice sol-gel/polymère a une capacité de déformation et relaxation. Cette propriété renforce la barrière intrinsèque du revêtement assurant une protection anti-corrosion passive.

La protection active du revêtement endommagé est étudiée dans la dernière partie de cette thèse. L'inhibiteur de corrosion est un pigment à base de silice à échange de

## Conclusion

calcium dont la granulométrie moyenne est de 3  $\mu\text{m}$ . Rapportée à l'épaisseur du revêtement appliqué (20-25  $\mu\text{m}$ ), il est possible que la microstructure du film soit perturbée et que l'effet barrière décrit précédemment soit dégradé. Il s'avère que ces charges sont dispersées sans agrégat, ainsi le revêtement formulé est homogène après réticulation. Cependant, la propriété barrière (à l'eau, au dioxygène et aux ions) n'est pas parfaite. Les mesures électrochimiques ne montrent pas un apport significatif de l'inhibiteur de corrosion par rapport à la matrice non chargée. Ces observations sont confortées par un test de vieillissement en milieu naturel et des tests accélérés de corrosion. Le principal défaut relevé à l'issue de ces tests est la protection insuffisante d'une blessure. Une étude approfondie du pigment inhibiteur de corrosion a conclu sur la faible disponibilité en espèces réactives visant à inhiber la corrosion. D'autres inhibiteurs de corrosion non toxiques ont été introduits dans la matrice du revêtement hybride mais aucun n'assure la protection d'une blessure dans le revêtement. Les tests de vieillissement révèlent la bonne protection d'un alliage d'aluminium 2024-T3 revêtu par un système intégrant le revêtement hybride, en comparaison au système peinture non chromaté de référence.

L'ensemble de ces travaux permet d'affirmer que l'action d'un inhibiteur de corrosion est étroitement dépendante de la matrice dans laquelle il est intégré. L'étude du revêtement contenant le pigment montre que les espèces actives du pigment peinent à migrer hors du revêtement afin de protéger un défaut. La matrice hybride telle que formulée est fermée et dense, ce qui apporte un effet barrière mais inhibe la mobilité des espèces actives pour protéger le substrat mis à nu lorsque le revêtement est endommagé.

Afin de permettre une mobilité plus importante des espèces réactives de l'inhibiteur de corrosion, plusieurs voies de modification de la matrice sont à investiguer :

- L'augmentation de la part de monomère organique,
- L'augmentation de la longueur du motif du monomère organique,
- La diminution de la quantité d'agent réticulant.

Ces modifications permettraient d'augmenter le volume libre de la matrice hybride sol-gel/polymère. Il est cependant nécessaire de veiller à limiter la perméabilité de la matrice aux espèces agressives.

## Conclusion

D'autres inhibiteurs plus complexes pourraient être évalués. Nous pouvons citer le recours à des nanoréservoirs sous forme de nanoparticules de silice entourées de couches des polyélectrolytes dans lesquelles un inhibiteur tel que le benzotriazole est piégé. Ce type d'inhibiteur a été intégré dans des revêtements hybrides époxy fonctionnalisés  $ZrO_2/SiO_2$  par Shchukin *et al.* [1]. Ils ont montré la capacité d'auto-cicatrisation d'un tel système appliqué sur un alliage d'aluminium 2024 par la technique de l'électrode vibrante (SVET). La libération de l'inhibiteur est déclenchée par les variations de pH lors des phénomènes de corrosion de l'alliage d'aluminium. Ainsi, la libération de l'inhibiteur est prolongée et sur demande. La taille nanométrique des réservoirs permet une grande disponibilité du principe actif.

## Références

- [1] D. G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M. G. S. Ferreira, and H. Möhwald, "Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 13, pp. 1672–1678, 2006.

# ANNEXES





<b>ANNEXE 1 : LA PREPARATION DES REVETEMENTS HYBRIDES PHOTOPOLYMERISES .....</b>	<b>245</b>
1 - LE TRAITEMENT DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024-T3 .....	245
2 - LA PREPARATION DES SUPPORTS PLASTIQUES .....	247
3 - L'APPLICATION AU FILMOGRAPHE .....	247
4 - L'APPLICATION EN PULVERISATION .....	248
5 - LA PHOTOPOLYMERISATION .....	248
6 - LA PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LES TESTS DE VIEILLISSEMENT .....	250
<b>ANNEXE 2 : LA MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE.....</b>	<b>252</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>255</b>



## Annexe 1 : la préparation des revêtements hybrides photopolymérisés

---

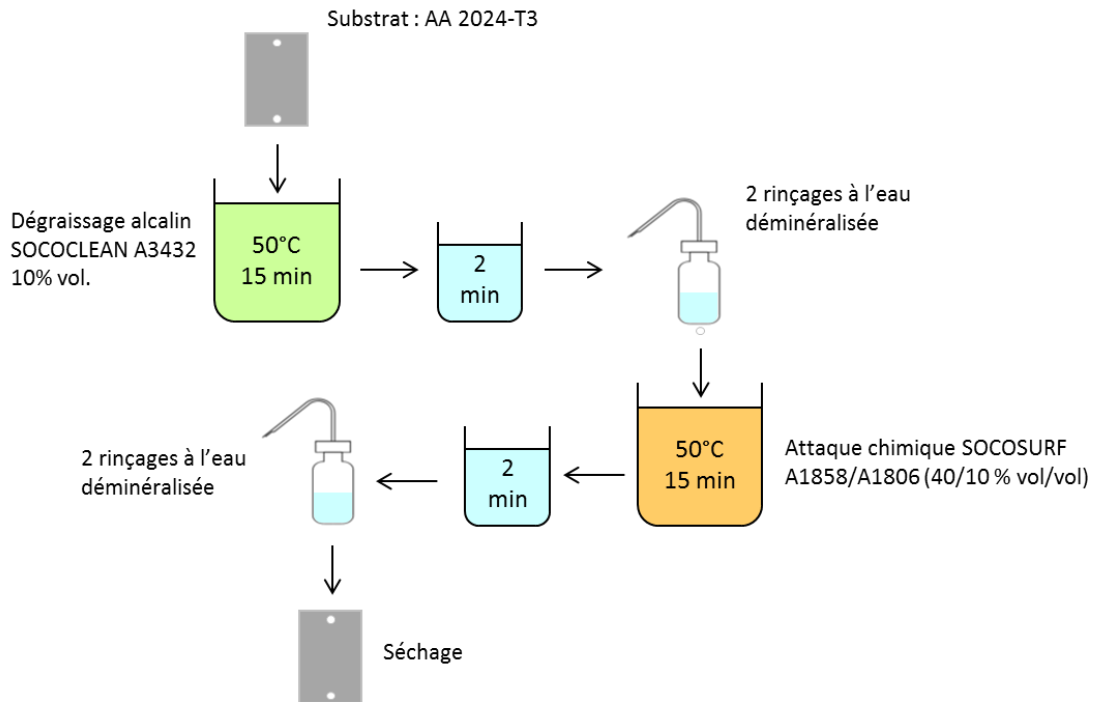
### 1 - Le traitement de l'alliage d'aluminium 2024-T3

---

*Cette partie présente la préparation de surface de l'alliage d'aluminium 2024-T3 utilisé tout au long du projet, avant application de la solution hybride sol-gel/polymère. Ce traitement de surface proposé par SOCOMORE ne contient ni chrome ni fluor. Le traitement chimique effectué permet de dégraisser la surface métallique, de dissoudre les composés intermétalliques solubles présents en surface et de créer de l'accroche chimique. La pollution superficielle et les oxydes de surface sont retirés de manière à promouvoir la mouillabilité et la résistance à la corrosion.*

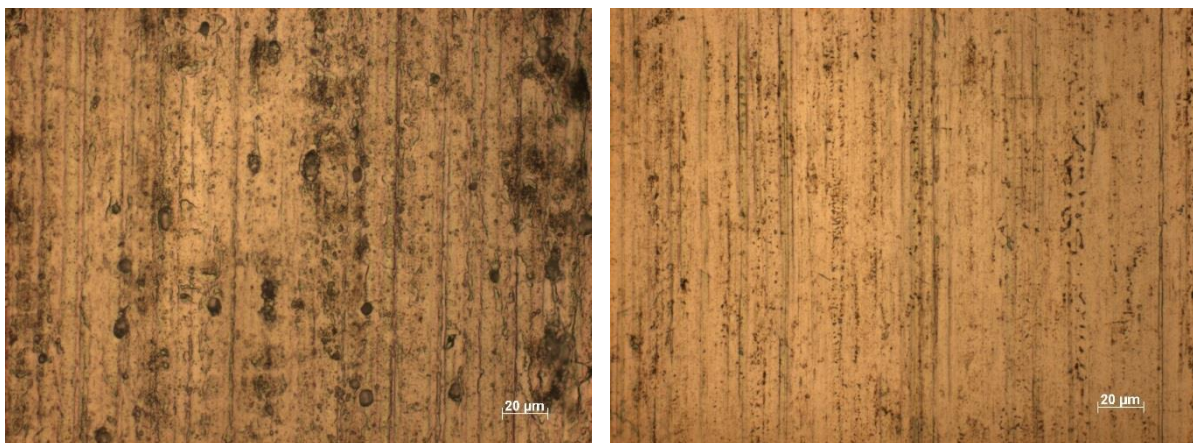
Les éprouvettes d'alliage d'aluminium 2024-T3 ou 2024-T3 plaqué sont débarrassées des encres et graisses superficielles par nettoyage avec des lingettes imprégnées du solvant DIESTONE DLS. Les éprouvettes sont ensuite séchées à l'acétone. Tel que schématisé en Figure A - 1, les éprouvettes sont dégraissées en profondeur dans un bain alcalin de SOCOCLEAN A3432 à pH 9, à une concentration volumique de 10%, sous agitation pendant 15 min à 55°C. Une légère attaque permet de retirer les produits d'oxydation formé pendant le stockage. Un premier rinçage est réalisé pendant 2 min dans un bain d'eau déminéralisée sous agitation, et un second à la pissette d'eau distillée. Les éprouvettes sont ensuite traitées par attaque chimique dans un bain de SOCOSURF A1858 / SOCOSURF A1806 (40/10 % vol/vol), à pH inférieur à 1, sous agitation. Elles y sont immergées pendant 5 min à 50°C. Cette attaque permet de retirer les oxydes et les particules intermétalliques en surface du métal. Il est à noter que le décapage chimique n'améliore pas la résistance à la corrosion par piqûres, comparé au métal brut de laminage. En effet, le décapage chimique révèle d'autres composés intermétalliques sous-jacents. Les éprouvettes sont ensuite rincées deux fois à l'eau distillée et la formation d'un film d'eau continu est vérifiée. Pour finir, les éprouvettes sont séchées à 60°C pendant au moins 10 min.

Toutes les éprouvettes traitées sont à utiliser dans la journée.



**Figure A - 1 : Procédure du traitement de surface appliqué à des éprouvettes en alliage d'aluminium 2024 -T3**

Pour certaines analyses mises en œuvre lors de ces travaux de thèse, il est nécessaire que le substrat soit homogène. L'alliage d'aluminium 2024-T3 n'est optiquement pas homogène (rugosité, pores dus au déchaussement des composés intermétalliques), tandis que le plaquage permet d'obtenir une surface plus lisse, homogène et sans déchaussement de composés intermétalliques (Figure A - 2). L'alliage 2024-T3 plaqué a été préparé selon le même protocole que le 2024-T3 non plaqué.



**Figure A - 2 : Observations au microscope optique de la surface d'un échantillon nu en alliage d'aluminium 2024-T3 (à gauche), et d'un échantillon nu en alliage d'aluminium 2024-T3 plaqué (à droite)**

---

## 2 - La préparation des supports plastiques

---

Les substrats en polypropylène (PP) utilisés pour les mesures de perméabilité au dioxygène sont uniquement nettoyés avec des lingettes imprégnées du solvant DIESTONE DLS, puis séchés à l'acétone. Les poussières résiduelles sont retirées avec des lingettes microfibras juste avant application de la solution sol-gel.

Quant aux substrats en acide polylactique (PLA), utilisés pour les mesures de perméabilité à la vapeur d'eau, ils sont nettoyés avec des lingettes imprégnées de SOCOCLEAN AQUAFORTE (base aqueuse), puis rincés à la pissette d'eau déminéralisée et séchés et dépoussiérés avec des lingettes microfibras.

---

## 3 - L'application au filmographe

---

Les formules liquides non gélifiées peuvent être appliquées sur différents substrats en utilisant un applicateur de film automatique ERICHSEN, muni d'un filmographe à spirales (Figure A - 3). Différents filmographes à spirales peuvent être utilisés pour modifier l'épaisseur de films humides. La vitesse d'application est maintenue constante à 5 m/min de manière à assurer la précision et la répétabilité entre chaque échantillon préparé. Durant ce projet, plusieurs filmographes ont été utilisés, entre 24 et 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film humide.



Figure A - 3 : Applicateur de films automatique Erichsen et ses filmographes [1]

---

#### 4 - L'application en pulvérisation

---

Les formules contenant ou non le gélifiant peuvent être appliquées par pulvérisation. Les substrats sont fixés à un support vertical grâce à des crochets et des ressorts. Les solutions sont appliquées avec un pistolet manuel de peinture gravité M22 G HPA de Sames Kremlin. La pression est fixée entre 2 et 3 bars, pour une buse 1,2 mm. Le produit est appliqué à une distance d'environ 15 cm, largeur de jet ouverte au maximum. 3 passes sont réalisées pour obtenir une épaisseur d'environ 25  $\mu\text{m}$  avant photopolymérisation.

---

#### 5 - La photopolymérisation

---

La réticulation par lumière UV est réalisée grâce à un convoyeur UV F300S muni d'une lampe à bulbe H (200W), tous deux fournis par Fusion UV Systems / Heraeus (Figure A - 4).



Figure A - 4 : Convoyeur UV F300S Fusion

Le spectre d'émission de la lampe à bulbe H est présenté en Figure A - 5.

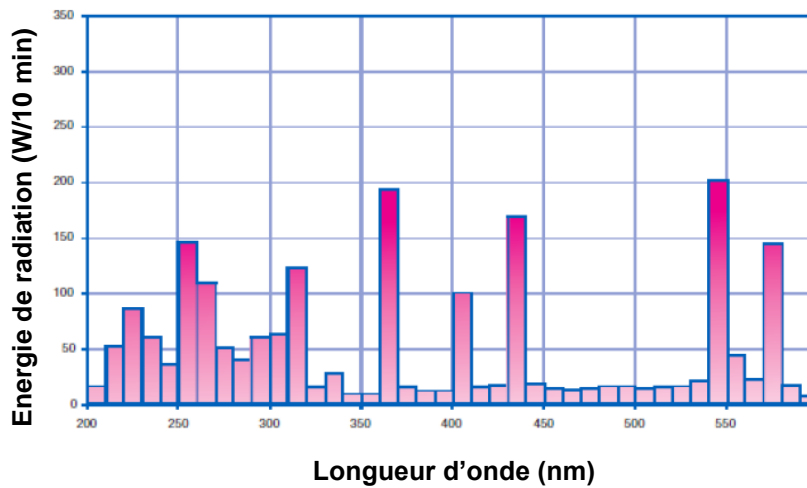


Figure A - 5 : Spectre d'émission des micro-ondes de la lampe H

La formule a été développée afin que les photoamorceurs soient compatibles avec la source lumineuse utilisée. D'après les coefficients d'extinction molaire extraits des fiches techniques des photoamorceurs, déterminé dans l'acétonitrile et par spectrophotométrie UV-visible, les photoamorceurs fonctionnent dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 200 et 300 nm. Ils sont donc adaptés à une utilisation sous la lampe à mercure.

Les échantillons sont successivement passés cinq fois sous la lumière UV à une vitesse de 10 m/min. L'intensité lumineuse totale reçue par les échantillons est de 7 J/cm<sup>2</sup>. Le Tableau A - 1 donne l'intensité lumineuse, selon chaque gamme UV, reçue par l'échantillon par chaque passage sous UV. La température du substrat après le traitement UV ne doit pas être supérieure à 80°C.



	Longueur d'onde associée (nm)	Intensité lumineuse (J/cm <sup>2</sup> )
UVV	395-445	0,49
UVA	320-390	0,46
UVB	280-320	0,38
UVC	250-260	0,10

**Tableau A - 1 : Intensité lumineuse UV reçu par un échantillon pour chaque passage sous la lampe UV**

Les photoamorceurs cationiques et radicalaires absorbent jusqu'à 300 nm, les intensités lumineuses les importantes sont donc celles correspondant aux gammes d'UVB et UVC.

Après réticulation, l'épaisseur moyenne de chaque revêtement polymérisation est mesurée par un ELCOMETER équipé de la sonde N4 pour les substrats en aluminium (*via* courant de Foucault).

Dans le cas des formules appliquées sur les films de PP ou de PLA, la lampe est surélevée dans le convoyeur et le nombre de passage fixé à 8 cm, de manière à recevoir la même intensité lumineuse, mais de manière plus diffuse pour éviter la transformation thermique du substrat.

---

## 6 - La préparation des échantillons pour les tests de vieillissement

---

Trois tests de vieillissement sont employés au cours de cette thèse : l'exposition en milieu naturel, le brouillard salin et le test cyclique NVDA. Afin de simuler une blessure du revêtement, deux gravures de longueur 63 mm et environ 0,65 mm de large sont tracées en forme de croix (Figure A - 6) en utilisant la machine à graver Gravograph M20 à 3 axes. Les substrats (alliage d'aluminium AA2024-T3) revêtus sont protégés (face arrière et bordures) par un ruban adhésif.

*Annexes*



**Figure A - 6 : Blessure artificielle**

## Annexe 2 : La microscopie à force atomique

Cette annexe détaille le principe de la microscopie à force atomique (AFM) puis les différents modes de fonctionnement mis en œuvre au cours de ce projet.

Le microscope à force atomique utilisé est un AFM Multimode Nanoscope IIIa (Bruker).

### Le principe général

Le schéma ci-dessous (Figure A - 7) montre les principaux éléments d'un microscope AFM.

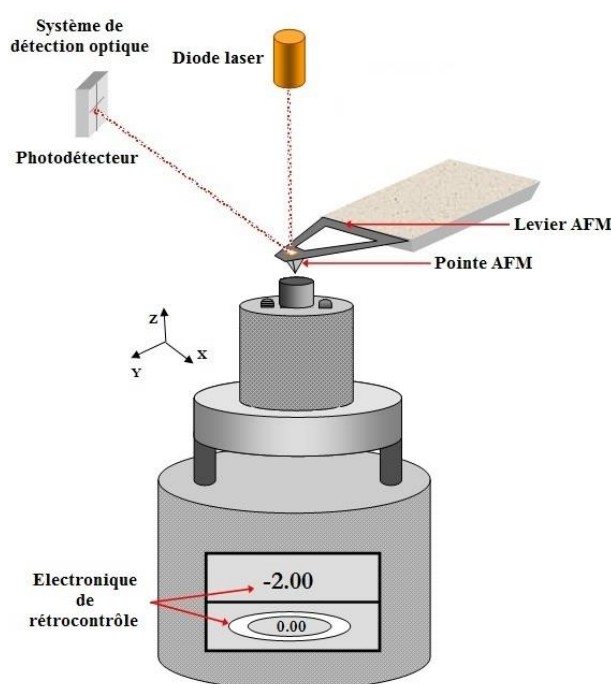


Figure A - 7 : Représentation des différents éléments constituant d'un microscope AFM [3]

On y trouve un dispositif de détection optique composé d'une diode laser et d'un photodétecteur, l'assemblage levier-pointe et l'électronique de rétrocontrôle. Les surfaces peuvent être observées dans différentes conditions : à l'air, sous atmosphère contrôlée, en milieu liquide et ne nécessite pas de préparation spécifique de l'échantillon.

Des forces d'interaction entre une pointe intégrée à un levier (aussi appelé *cantilever*) et la surface étudiée sont mesurées par AFM. Lorsque le levier est approché de la surface à analyser, la pointe détecte des interactions et le levier se tord. Une déflexion

de son extrémité est mesurée grâce au dispositif optique. Le faisceau laser focalisé sur le dos du levier est décalé et le rayon réfléchi est décentré sur la photodiode à quatre cadrans. Ces quatre cadrans permettent de décomposer les fléchissements normaux et latéraux en forces normales à la surface du matériaux et forces latérales. Les forces mesurées sont de l'ordre du piconewton. La mesure de la déflexion du levier revient à mesurer la force appliquée sur la surface par la pointe. Ainsi, la boucle de rétrocontrôle maintient constante la force d'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface au cours du balayage [3]. Les changements de distance enregistrés au cours du balayage permettent de réaliser une imagerie topographique 3D de la surface. L'acquisition d'une cartographie se fait ligne par ligne à une fréquence inférieure à 0,5 Hz dans notre cas. Les cartographies comportent une échelle de couleur dont les couleurs foncées représentent les valeurs basses mesurées (hauteur, module de Young ...) et les couleurs claires traduisent les valeurs hautes mesurées.

#### Les modes de fonctionnement

- *Mode contact*

La pointe est maintenue en contact avec l'échantillon, elle touche la surface comme un palpeur, sans oscillation du levier. Une image représentative de la surface est obtenue. Ce mode est facile à mettre en œuvre, rapide et il est souvent couplé à des mesures simultanées de frottement, d'adhérence ou de raideur de contact [4].

Il est possible de contrôler le déplacement de la pointe afin que l'échantillon soit balayé perpendiculairement à l'axe du levier. On parle de mode friction. Les forces de frottement induites créent une torsion de l'extrémité du levier et un déplacement du faisceau laser réfléchi. La mesure des forces de frottement est quantitative puisque l'appareil peut être étalonné.

Dans ce mode d'utilisation, des forces sont appliquées par la pointe sur la surface. Ces forces, bien que faibles, induisent des pressions locales importantes. Il en résulte une possible détérioration de l'échantillon analysé ou de la pointe. D'autres modes d'imagerie dans lesquels la pointe n'est pas en contact permanent avec la surface ont été développés.

- *Mode tapping*

Les forces appliquées sur l'échantillon sont réduites et le temps de contact très court n'induit pratiquement pas de forces de frottement sur l'échantillon. Quand la hauteur de l'échantillon est maintenue à une amplitude constante, la phase du système est caractéristique des dissipations. Les images de phase peuvent être assez différentes des images de hauteur, elles peuvent révéler des hétérogénéités des surfaces liées à des propriétés viscoélastiques différentes.

- *Mode Peak Force Quantitative Nanomechanical property Mapping (QNM)*

Cette technique permet la mesure quantitative des propriétés nanomécaniques des matériaux [5]. En utilisant ce mode, il est possible de mesurer l'adhérence pointe-échantillon, la déformation, l'élasticité de nombreux échantillons. De plus, la force appliquée à l'échantillon étant contrôlée, la déformation de l'échantillon est limitée.

Dans tous les cas, l'obtention d'image en module est basée sur la calibration d'un échantillon de référence. Ici, un film de polystyrène de module 2,7 GPa fourni avec le module PF-QNM a été utilisé.

Ces modes d'analyse mettent en évidence les phénomènes d'adhérence, d'élasticité locale ou constitution chimique des échantillons. Le couplage des modes permet la corrélation des phénomènes observés.

## Références

- [1] Erichsen, « Appicateurs filmographes manuels et automatiques », 2019. [En ligne]. Disponible sur: [http://www.erichsen.fr/appicateurs\\_filmographes-manu-auto-3.php](http://www.erichsen.fr/appicateurs_filmographes-manu-auto-3.php). [Consulté le: 08-juill-2019].
- [2] G. Bouvet, « Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles », Université de La Rochelle, 2014.
- [3] D. Carriou, « Etude dynamique et structurale de biomolécules par microscopie à force atomique HS-AFM. Application à une petite protéine de choc thermique sHsp. », Université de Bourgogne, Institut Carnot Bourgogne, 2012.
- [4] J.-C. Rivoal et C. Frétigny, « Microscopie à force atomique (AFM) », R1394 V1, 2005.
- [5] M. A. Hussain, A. Memic, N. S. Alothmani, et R. W. Al-dhaheri, « Characterization of Fibrous Scaffold using Quantitative Nano-Mechanical Mapping Mode of Atomic Force Microscope Characterization of Fibrous Scaffold using Quantitative Nano-Mechanical Mapping Mode of Atomic Force Microscope », *Int. J. Basic Appl. Biol.*, vol. 2, n° 6, p. 364-367, 2015.



**Titre :** Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion dans le cadre de revêtements hybrides pour pièces aéronautiques

**Mots clés :** alliage d'aluminium, revêtement aéronautique, anti-corrosion, revêtement hybride, procédé sol-gel

**Résumé :** La lutte contre la corrosion dans l'industrie aéronautique est un défi permanent. Pour y répondre, le système actuel fait appel aux chromates qui présentent des qualités anticorrosives. Ces composés sont cependant classés cancérigènes, mutagènes, reprotoxiques. Un revêtement hybride sol-gel/polymère non toxique a été développé pour proposer une alternative au système de référence. Il présente des performances de protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3. Ce revêtement est innovant par son application par pulvérisation et sa polymérisation sous irradiation UV. Ce système est complexe et la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion a fait l'objet de ce travail de thèse. Tout d'abord, les travaux menés ont permis de mettre en évidence la protection passive du revêtement et de relier ses performances à la structuration du film

jusqu'à l'échelle nanométrique. Ensuite, en cas d'endommagement du revêtement, la protection active du revêtement a été étudiée. Lors de la sollicitation du revêtement, la réponse active du système inhibiteur de corrosion a été caractérisée par une exposition en milieu naturel et complétée par des essais accélérés de corrosion cyclique. Ce travail de recherche a montré que l'action d'un inhibiteur de corrosion est étroitement dépendante de la matrice dans laquelle il est intégré. La matrice du revêtement étudié est fermée et dense, conférant un effet barrière, mais réduisant la mobilité des espèces actives lorsque le substrat à protéger est mis à nu. Ces tests révèlent que le revêtement hybride apporte une protection supérieure par comparaison à une peinture commerciale non chromaté.

**Title:** Understanding of corrosion inhibition mechanisms in hybrid coatings for aeronautical parts

**Keywords:** aluminum alloy, aeronautical coating, anti-corrosion, hybrid coating, sol-gel process

**Abstract:** The struggle against corrosion in the aeronautical industry is an ongoing challenge. To meet these requirements, the current system uses chromates with anticorrosive properties. However, these compounds are classified as carcinogenic, mutagenic, reprotoxic. A non-toxic sol-gel/polymer hybrid coating has been developed to provide an alternative to the reference system. This coating is innovative in its application by spray and a one-step UV-curing polymerization. This system is complex and the understanding of the mechanisms involved in corrosion inhibition has been the subject of this thesis work. First, work conducted has allowed to highlight the passive protection of the coating and link its performance to the film structuration down to

the nanoscale. Then, in case of damage to the coating, the active protection of the coating was studied. During solicitation of the coating, the active response of the corrosion inhibitor system was characterized by exposure to natural environment, supplemented by accelerated cyclic corrosion tests. This research work has shown that the action of a corrosion inhibitor is closely dependent on the matrix in which it is integrated. The coating matrix is closed and dense, providing a barrier effect, but reducing the mobility of active species when the substrate to be protected is exposed. These tests have shown that the hybrid coating provides superior protection in comparison with a non-chromated commercial paint.