

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} Année Master



Département : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Présenté par :

DEGHAMNA Marwa

BOUMELLIT Zeyneb

=====

**Développement d'un revêtement anti-corrosion à base de
TMOS sur l'acier doux A9 et l'acier inoxydable C0400-08
via le procédé sol-gel**

=====

Sous la Direction de :

Encadreur : Dr. BENGOURNA Nadjette

Juillet 2019

Remerciement

Nos remerciements vont premièrement à dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qui nous a aidé à réaliser ce travail.

J'exprime mes profondes gratitude à mes parents pour leur encouragement, leur soutien et pour les sacrifices qu'ils ont enduré.

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogiques de la faculté des sciences et de la technologie, Département de Génie des Procédés de l'Université 8 Mai 1945 Guelma.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à **Madame BENGOURNA Nadjette** maître de conférences à l'université de Guelma pour avoir dirigé ce travail, pour nous avoir fait confiance, nous avoir encouragé et conseillé tout en nous laissant une grande liberté. Pour son soutien et sa grande générosité, qu'elle soit assurée de notre profonde gratitude.

Un grand merci au professeur **M.H. BENHAMZA**, directeur du laboratoire LAIGM, pour nous avoir autorisés à accéder au laboratoire pour caractérisation.

Nos vifs remerciements vont également au Docteur **NACEF Mouna**, pour son aide très précieuse pour l'étude électrochimique.

Nos plus sincères remerciements à Madame **NIGRI Soraya**.

Nous exprimons bien entendu nos remerciements les plus sincères à Madame **SELAIMIA Radia**, pour la caractérisation infrarouge.

Merci ne suffirait pas à exprimer notre gratitude, fruit d'une volonté et d'un travail hardi, à tous les enseignants qui nous ont beaucoup encouragé et soutenu depuis tout au long de notre formation.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenu de près ou de loin.

DEGHAMNA Marwa et BOUMELLIT Zeyneb

Sommaire

Liste des figures	i
Liste des tableaux	iii
Liste des abréviations	iii
Introduction générale.....	1
Chapitre I : La corrosion	
I.1.Introduction.....	2
I.2.Généralité sur la corrosion.....	2
I.2.1.Définition de la corrosion.....	2
I.2.2.Les facteurs de corrosion.....	2
I.2.3.Les formes de corrosion.....	4
I.2.3.1.Corrosion uniforme (généralisée).....	4
I.2.3.2.Corrosion localisé.....	5
I.2.3.3.Corrosion galvanique (corrosion bimétallique).....	5
I.2.3.4.Corrosion par piqûre.....	5
I.2.3.5.La Corrosion intergranulaire.....	6
I.2.3.6.Corrosion sélective.....	6
I.2.3.7.Corrosion caverneuse.....	7
I.2.3.8.Corrosion filiforme.....	7
I.2.3.9.Corrosion sous contrainte.....	7
I.3.Les modes de corrosion.....	8
I.3.1.Corrosion chimique.....	8
I.3.2.Corrosion électrochimique.....	8
I.3.3.Corrosion biologique.....	9
I.4.Moyens de lutte contre la corrosion.....	10
I.4.1.Prévention par un choix judicieux des matériaux.....	10
I.4.2.Protection cathodique.....	11
I.4.3.Protection anodique.....	11
I.4.4.Protection par revêtements.....	12
I.5.Inhibition de la corrosion.....	12
I.5.1.Définition.....	12
I.5.2.Propriétés.....	12
I.5.3.Conditions d'utilisation.....	13
I.6.Les classes d'inhibiteurs.....	13
I.6.1.Classement selon la nature de l'inhibiteur.....	14
a. Les inhibiteurs organiques.....	14
b. Les inhibiteurs minéraux.....	14
I.6.2.Classement selon le mécanisme d'action.....	14
a. Mécanisme d'action électrochimique.....	15
b. Mécanismes d'action interfaciale.....	15
I.6.3.Classement selon le domaine d'application.....	16
I.7.Protection anticorrosion conventionnelle.....	16
I.7.1.Introduction.....	16
I.7.2.Les traitements de conversion chimique.....	17
I.7.2.1.Phosphatation amorphe ou « au fer ».....	17

Sommaire

I.7.3.Les dépôts électrolytiques.....	17
I.7.3.1.Le chromage.....	17
I.7.3.2.Le zingage électrolytique.....	18
I.8.Protection par voie Sol-Gel.....	18
I.9.Conclusion.....	18
Chapitre II : La technique sol-gel	
II.1.Introduction.....	19
II.2.Principe.....	19
II.3.Elaboration des gels.....	21
II.4.La transition sol-gel.....	23
II.5.Influence des paramètres expérimentaux.....	24
II.5.1.Influence des réactions sur la formation du gel.....	24
II.5.2.Nature du groupement organique.....	25
II.5.3.Influence de la quantité d'eau.....	25
II.5.4.Influence de la quantité d'alcoxyde de silicium.....	26
II.5.5.Influence de la température.....	26
II.5.6.Nature du solvant.....	26
II.6.Les différents systèmes.....	27
II.7.Gélification.....	27
II.7.1.Temps de gélification.....	28
II.8.Vieillessement des gels.....	28
II.9.Le séchage.....	30
II.9.1.Séchage évaporatif.....	30
II.10.Les techniques de dépôts de couches minces par voie sol- gel.....	32
II.10.1.Les méthodes de dépôt.....	32
II.10.2.Le dip-coating.....	32
II.10.3.Le dépôt de vernis sol-gel par “spin-coating”.....	34
II.11.Les dépôts sol-gel appliqués à la protection anti-corrosion des métaux.....	35
II.11.1.Les dépôts d'oxydes métalliques.....	35
II.11.2.Les dépôts sol-gel hybrides Organique/Inorganique.....	36
II.11.3.Incorporation des inhibiteurs de corrosion dans les revêtements hybrides.....	36
II.12.Conclusion.....	37
Chapitre III : Technique expérimentale	
III.1.Introduction.....	38
III.2.Méthodes expérimentales.....	38
III.3.Réactifs et solvants utilisés.....	38
II. 3.1.Tétraméthoxysilane (TMOS).....	38
II. 3.2.L' Aérosil OX200.....	39
III.3.3. Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF ₄).....	39
III. 3.4. L'acide chlorhydrique (HCl).....	40
III. 3.5. L'éthanol (C ₂ H ₅ OH).....	40
III.4. Matériaux.....	40
A- Acier doux (A9).....	40

Sommaire

B- L'acier inoxydable.....	41
III.5.Préparation des échantillons.....	41
III.5.1. Polissage.....	41
A- Acier doux A9.....	41
B- Acier inoxydable.....	42
III.5.2. Dégraissage décapage.....	42
III.6.Nature et conditions de dépôt.....	43
III. 7. Elaboration des revêtements Sol-Gel en vue de la protection des aciers.....	44
III.8. Techniques de caractérisation.....	46
III.8.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	46
III.8.1.1.Instrumentation.....	48
III.8.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	49
III.8.2.1. Principe de l'appareil.....	49
III.8.2.2. Explication de la courbe DSC.....	50
III.8.2.2.1. La température de transition vitreuse (T_g).....	50
III.8.2.2.2.La cristallisation.....	51
III.8.2.2.3. La fusion.....	51
III.9. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	52
III.9.1. Principe.....	52
III.10.Caractérisation par la méthode électrochimique.....	53
III.10.1. Méthodes électrochimiques.....	53
III.10.1.1. Dispositif.....	53
III.10.1.2. Cellule électrochimique.....	53
III.11.Conclusion.....	54
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1. Introduction.....	55
IV.2.Caractéristique physique.....	55
IV.2.1. Etude du temps de gélification.....	55
IV.3. Aspect des gels obtenus.....	56
IV.4. Séchage et vieillissement des gels.....	56
IV.5. Caractéristiques physiques.....	57
IV.5.1.La densité.....	57
IV.5.2. Retrait au séchage.....	57
IV.6. Détermination de la masse des revêtements.....	58
IV.7. Caractérisation par spectroscopie infrarouge IRTF.....	58
VI.8. Analyse calorimétriques différentielle (DSC) et Thermogravimétrique (ATG).....	60
IV.9. Etude électrochimique.....	61
IV.9.1. Courbes de polarisation.....	62
A- Acier inoxydable.....	62
B- Acier doux A9.....	63
IV.10. Conclusion.....	64
Conclusion générale.....	65
Références bibliographique.....	66
Annexe.....	

Sommaire

Liste des figures

Figure		Page
Figure I.1 :	Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.....	4
Figure I.2 :	Représentation schématique d'une pile de corrosion.....	5
Figure I.3 :	Amorçage (a) et propagation (b) d'une pique.....	6
Figure I.4 :	Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl.....	6
Figure I.5 :	Fissures de corrosion sous contrainte(CSC).....	8
Figure I.6 :	Principe de la protection cathodique.....	11
Figure I.7 :	Principe de la protection anodique d'un métal passivable: déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à: $E_{pass} < E < E_{pit}$	12
Figure I.8 :	Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide.....	15
Figure I.9 :	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	16
Figure II.1 :	Schéma illustrant les réactions interfaciales entre le revêtement issu de la voie sol-gel et le substrat métallique.....	20
Figure II.2 :	Schématisation des étapes de formation du gel.....	23
Figure II.3 :	Effet de l'environnement du silicium sur la cinétique de réaction.....	24
Figure II.4 :	Mode de polymérisation en fonction du pH, phénomène d'agrégation (A) et croissance des particules (B) pour la silice.....	25
Figure II.5 :	Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.....	27
Figure II.6 :	Représentation des phénomènes de synérèse : a) condensation entre groupements réactifs proches, b) condensation entre groupements réactifs initialement éloignés.....	29
Figure II.7 :	Phénomène de dissolution/reprécipitation de la silice.....	29
Figure II.8 :	Schématisation du rayon de courbure d'un ménisque en fonction de l'angle de mouillage.....	31
Figure II.9 :	Schéma de principe du dip-coating.....	32
Figure II.10 :	Schéma du film humide lors du retrait d'une plaque immergée dans un sol.....	33
Figure II.11 :	Réalisation d'un dépôt par spin-coating.....	35

Figure II.12 :	Schémas de couches actives et passives avant blessure a) et après blessure b).....	37
Figure III.1 :	Structure moléculaire et le spectre IRTF du BMIMBF ₄	39
Figure III.2 :	La polisseuse (Struers Dap-V).....	41
Figure III.3 :	Etapas de l'opération de polissage.....	42
Figure III.4 :	Acier inoxydable C0400-08.....	42
Figure III.5 :	Etapas de dégraissage et décapage des Acier A9 et C0400-8.....	43
Figure III.6 :	Méthode de dépôt des sols sur les deux substrats.....	44
Figure III.7 :	Les étapes nécessaires pour préparer un xérogel.....	45
Figure III.8 :	Modes vibrationnels.....	47
Figure III.9 :	Spectre infrarouge d'une surface de silice de pyrohydrolyse (S= 325 m ² .g ⁻¹).....	48
Figure III.10 :	Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	48
Figure III.11 :	Appareil DSC STA 449 F3 NETZSCH.....	49
Figure III.12 :	Schéma de principe d'un appareil de DSC.....	50
Figure III.13 :	Localisation de la T _g par DSC.....	50
Figure III.14 :	Courbe de cristallisation d'un polymère par DSC.....	51
Figure III.15 :	Courbe de fusion d'un polymère par DSC.....	52
Figure III.16 :	Potentiostat/galvanostat.....	53
Figure III.17 :	Cellule électrochimique.....	54
Figures IV.1 :	Aspect du xérogel avant et après séchage.....	57
Figures IV.2 :	Spectre IRTF des échantillons A : TMOS/Ethanol/HCl, B : TMOS/Ethanol/HCl/ Aérosil, C : TMOS/Ethanol/HCl/BMIMBF ₄	59
Figures IV.3 :	Thermogrammes de l'échantillon B (TMOS/AérosilOX200).....	60
Figures IV.4 :	Thermogrammes de l'échantillon (TMOS/LI).....	61
Figures IV.5 :	Courbes de polarisation cathodique et anodique en milieu NaCl 3,5% de l'acier inoxydable C0400-08 :A : TMOS/Ethanol/HCl, B : TMOS/Ethanol/HCl/ Aérosil, C : TMOS/Ethanol/HCl/BMIMBF ₄	62
Figures IV.6 :	Courbes de polarisation dynamique des dépôts sol-gel dans une solution de NaCl 3,5 % à température ambiante, A : TMOS/Ethanol/HCl, B : TMOS/Ethanol/HCl/ Aérosil, C : TMOS/Ethanol/HCl/BMI IMBF ₄	63
Figures IV.7 :	acierA9 avant et après dépôt.....	64

Liste des tableaux

Tableau	page
Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion.....	3
Tableau II.1 : Classification des solvants utilisés dans le procédé sol gel.....	26
Tableau III.1 : Données physico-chimiques spéciales concernant l'aérosil.....	39
Tableau III.2 : Teneurs en pourcentage des constituants de l'acier (A9)	40
Tableau III.3 : Teneurs en pourcentage des constituants de l'acier inoxydable C0400-08.....	41
Tableau IV.1 : L'ensemble des quantités des réactifs utilisés et le temps de gélification.....	55
Tableau IV.2 : Aspect des gels obtenus.....	56
Tableau IV.3 : Densité au séchage des xérogels.....	57
Tableau IV.4 : Retrait au séchage des xérogels.....	57
Tableaux IV.5 : Masse de xérogel déposée sur substrat (Acier).....	58
Tableau IV.6 : Valeurs des potentiels de corrosion (E_{corr}) et des densités de courant de corrosion (i_{corr}) obtenues à partir des courbes de polarisation (Figure IV.5).....	63
Tableau IV.7 : Valeurs des potentiels de corrosion (E_{corr}) et de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) obtenues à partir des courbes de polarisation (Figure IV.6).....	64

Liste des abréviations

Sol-gel : Solution gélification.

ISO : International Organization for Standardization.

E_{pass} : Potentiel de passivation.

E_{pit} : Potentiel de dépassivation ou dépiqûration.

TMOS : Tétraméthoxysilane.

BMIMBF₄ : Butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate.

LI : Liquide ionique.

IRTF : Infrarouge à transformé de Fourier.

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

T_g : Température de transition vitreuse.

ET : Electrode de travail.

ECS : Electrode de référence.

EC : Electrode auxiliaire.

Introduction générale

L'utilisation de revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion des métaux est une alternative aux traitements aux chromates, largement étudiée aujourd'hui. Le procédé sol-gel consiste à déposer sur le métal une couche qui joue le rôle de barrière physique vis-à-vis de l'environnement. Les espèces corrosives atteignent ainsi la surface du métal moins rapidement et en quantité moins importante.

L'acier inoxydable est utilisé pour différentes pièces structurales critiques telles que l'application orthodontique. Cet acier, connu pour sa résistance abrasive élevée et ses bonnes propriétés anticorrosives ; peut encore être amélioré en terme de résistance à la corrosion dans certains environnements sévères (alcool, tabac, milieu salin...).

Dans le cas de l'acier au carbone, pour lequel la corrosion est relativement importante, les revêtements sol-gel ne présentent pas une protection très efficace. L'introduction d'inhibiteurs de corrosion tels que les liquides ioniques (LI) et les particules nanométriques, permet de renforcer la protection à long terme du revêtement. Hang et coll. ont étudié l'encapsulation d'inhibiteurs organiques de la corrosion dans la montmorillonite [Han, 07], ce qui nous a conduit à utiliser le LI, Butyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate (BMIMBF₄) comme inhibiteur de corrosion et l'aérosil OX 200 comme charge dans un revêtement sol-gel à base de tétraméthoxysilane (TMOS).

Ainsi, ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion et les méthodes de protection appliquées.

Le deuxième chapitre s'intéresse à des généralités sur le procédé sol-gel ainsi que les dépôts appliqués par cette méthode à la protection anticorrosion des métaux.

Le troisième chapitre décrit les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail et les modes opératoires de synthèse des xérogels et des revêtements.

Le quatrième chapitre se focalise sur les résultats de synthèse des xérogels et le choix des sols destinés aux revêtements. Ce chapitre permet ainsi de montrer l'influence de l'inhibiteur de corrosion et des particules nanométriques sur la corrosion de l'acier doux et de l'acier inoxydable.

La conclusion générale permettra de faire la synthèse de tous les résultats importants obtenus au cours de ce travail.

I.1. Introduction

De nombreuses études menées dans différentes industries chimiques afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion pour mieux les protéger [Land, 93].

Parallèlement aux études de corrosion, plusieurs méthodes de protection sont applicables selon le milieu agressif qui ont tous l'objectif de ralentir la vitesse de corrosion.

La diminution de l'agressivité du milieu par adjonction d'inhibiteurs connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage [Bent, 06].

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion et les méthodes de protection appliquées.

I.2. Généralité sur la corrosion

I.2.1. Définition de la corrosion

La définition de la corrosion établie par la norme internationale ISO 8044 [AFNO, 00]. Montre qu'il s'agit d'une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou de système technique constitué par les deux facteurs [AFNO, 00].

Comme tous autres phénomènes, les phénomènes de corrosion obéissent à des lois thermodynamiques où le métal a tendance à retourner à son état d'origine, c'est-à-dire le retour du métal aux formes plus stables sous lesquelles il existe dans la nature Ceci provient de fait qu'à l'exception des métaux nobles (or, platine) qui se trouvent à l'état natif, la majorité des métaux se trouvent sur terre à l'état minérale des oxydes, sulfures, carbonates et silicates [Varg, 79].

I.2.2. Les facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1).

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant de temps
Concentration du réactif	Composition de l'alliage	Etat de surface	Vieillessement
Teneur en oxygène	Procédés d'élaboration	Forme des pièces	Tension mécanique
pH du milieu	Impuretés	Emploi d'inhibiteur	Modification des revêtements protecteurs
Température	Traitement thermique	Procédés d'assemblage	
Pression	Traitement mécanique		

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux paramètres, la température et le pH. Ils ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [Boum, 17].

➤ *Effet de la température*

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans le quelle se trouve le matériau [Boum, 17].

➤ *Effet de l'acidité*

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction de pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [Boum, 17].

➤ *Régime hydrodynamique*

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixes les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [Popo, 03].

➤ *La salinité*

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu.

I.2.3. Les formes de corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend quelques nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée.

I.2.3.1. Corrosion uniforme (généralisée)

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [Kher, 08]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.



Figure I.1 : Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [Habc, 13].

I.2.3.2. Corrosion localisé

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [Habc, 13].

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de la surface d'un matériau.

I.2.3.3. Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

C'est l'une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (figure I.2). Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques et thermodynamiques à l'interface [Habc, 13].

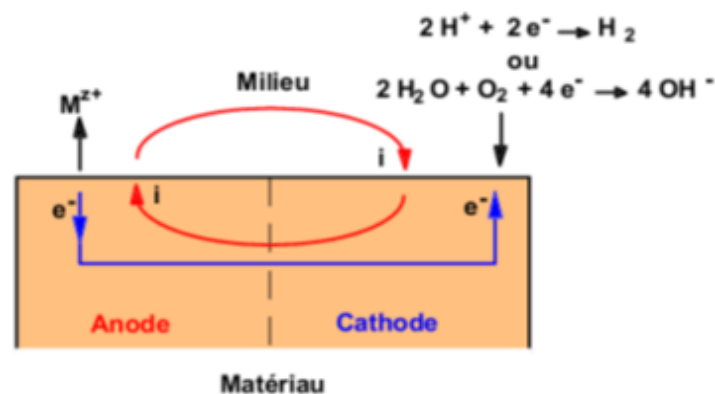


Figure I.2 : Représentation schématique d'une pile de corrosion [Habc, 13].

I.2.3.4. Corrosion par piqûre

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- . La quantité de métal corrodé est très faible, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface [Elba, 00].

On distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre (figure I.3), l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [Elba, 00].

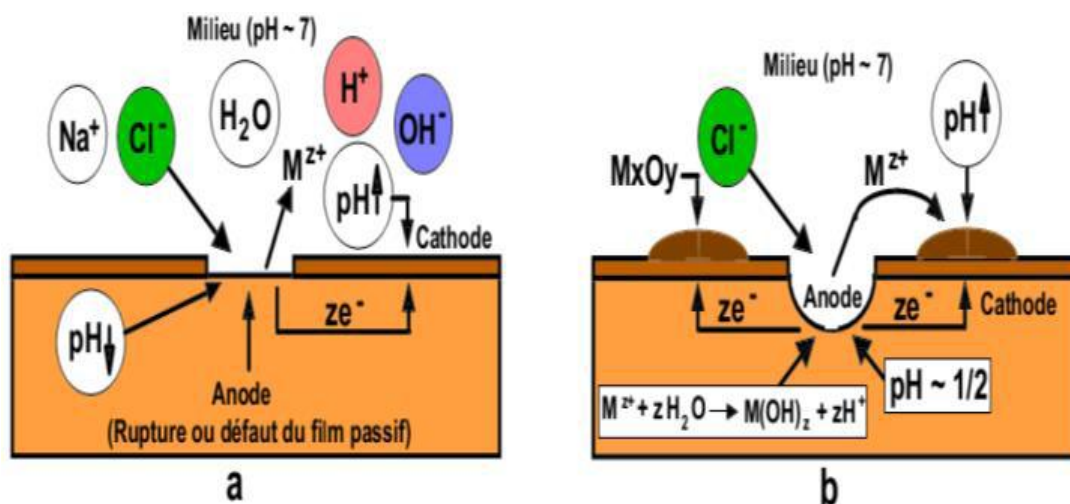


Figure I.3 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une pique [Habc, 13].

I.2.3.5. La Corrosion intergranulaire

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal (figure I.4).

Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales) [Oula, 13].

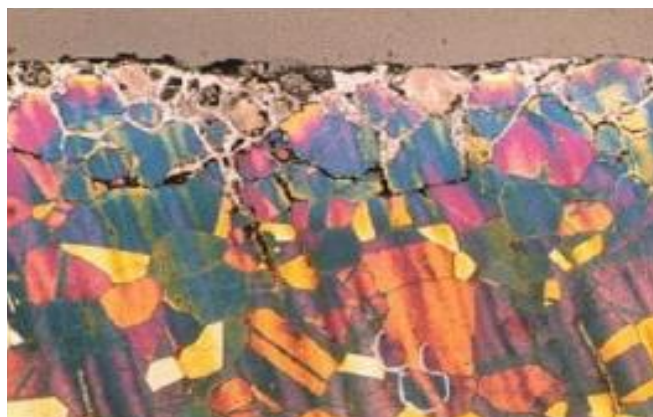


Figure I.4 : Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl [Habc, 13].

I.2.3.6. Corrosion sélective

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'il est insoupçonnable, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance [Oula, 13].

I.2.3.7. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dus à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus [Oula, 13].

I.2.3.8. Corrosion filiforme

Ce type de corrosion est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par de filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20 et 30 °C. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme. La présence d'ions agressifs tels que Cl, SO₄, CO₃ favorise l'initiation de cette corrosion en développant une acidification locale. D'après les mesures du potentiel et du pH, le fil de corrosion filiforme est composé d'une tête contenant une solution aqueuse acide et d'une queue alcaline contenant les produits de corrosion. Les conditions alcalines favorisent le décollement du revêtement.

I.2.3.9. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

Le processus se déroule en deux phases successives, à savoir une initiation et une de propagation.

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température [Oula, 13].



Figure I.5 : Fissures de corrosion sous contrainte(CSC) [Habc, 13].

I.3. Les modes de corrosion

Le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus :

I.3.1. Corrosion chimique

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut cependant citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium...etc [Robe ,99].

I.3.2. Corrosion électrochimique

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact.

➤ Mécanisme de la corrosion électrochimique

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation du métal à l'anode, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution à la cathode, conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par la réaction :



Où *Red* désigne l'espèce réduite et Ox^{n+} l'oxydant associé.

La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion.

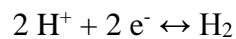
En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons H^+ (milieu désaéré, la concentration en O_2 dissous étant considérée négligeable devant celle en ions H^+) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de réduction de O_2 dissous supérieur à celui des ions H^+). Ainsi, dans ces différents milieux, les réactions ayant lieu :

- Réaction d'oxydation d'un métal M en ses ions M^{n+}

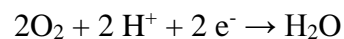


- Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion :

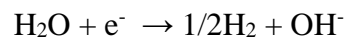
En milieu acide et désaéré :



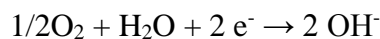
En milieu acide et aéré :



En milieu neutre ou basique et désaéré :



En milieu neutre ou basique et aéré :



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



I.3.3. Corrosion biologique

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2 , sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion [Robe, 99].

I.4. Moyens de lutte contre la corrosion

La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement [Houd, 14].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptées, contrainte en fonction des applications...), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibition de la corrosion) [Bent, 06].

I.4.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau.

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants : [Anno, 13]

- Domaine d'utilisation,
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques,
- Traitements sélectionnés,
- Prix et disponibilité des matériaux.

a. Protection par la géométrie des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons ici quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter [Khou, 08].

b. Elimination des zones humides

De façon générale, la corrosion atmosphérique ne se produit qu'en présence d'humidité. En prévoyant un drainage plus ou moins parfait, on évite une accumulation d'humidité d'où le risque de corrosion [Anno, 13].

I.4.2. Protection cathodique

Elle consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité. Elle est réalisable soit par anode sacrificielle (réactive) ou bien par courant imposé. La protection par anode sacrificielle consiste à coupler au métal à protéger un métal moins noble qui joue le rôle de l'anode.

Dans la protection par courant imposé, un courant passe entre une cathode constituée du métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal précieux...).

L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à un potentiel pour lequel la réaction anodique ne peut pas avoir lieu.

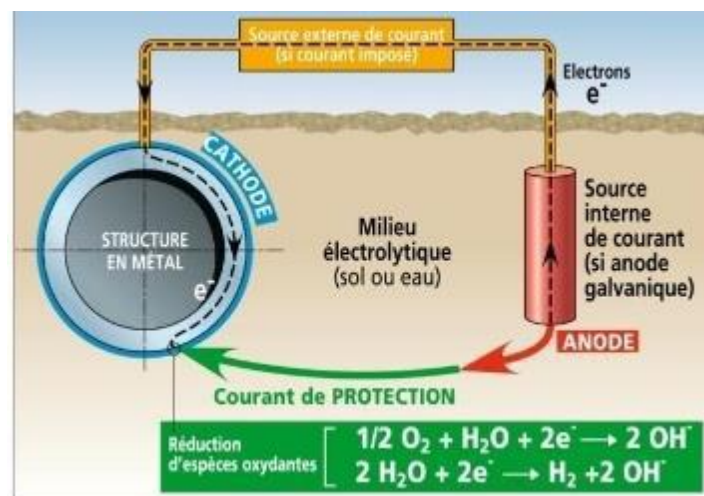
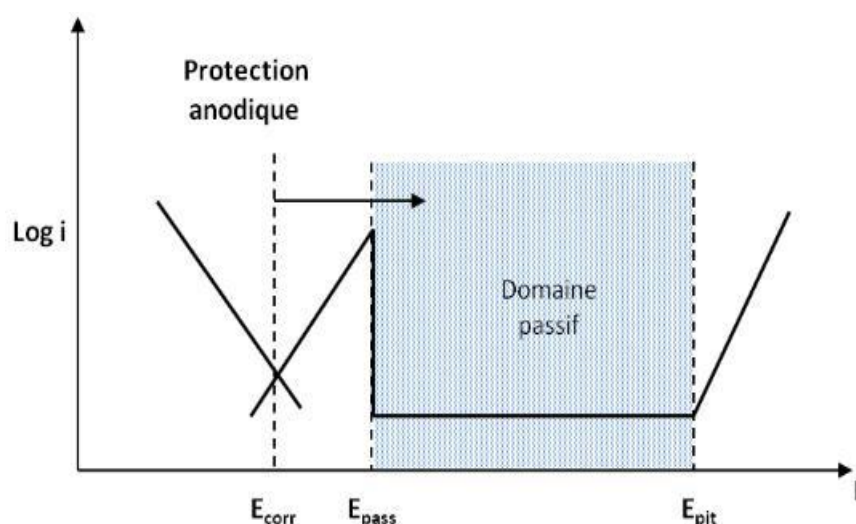


Figure I.6 : Principe de la protection cathodique.

I.4.3. Protection anodique

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{\text{corr}} < E_p$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à i_{passif}). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [Land, 93].



E_{pass} : potentiel de passivation; E_{pit} : potentiel de dépassivation ou dépiqûration

Figure I.7 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable: déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à: $E_{\text{pass}} < E < E_{\text{pit}}$.

I.4.4. Protection par revêtements

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique.

Les revêtements peuvent être organiques, ces derniers forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ou bien inorganiques qui sont le plus couramment employés pour protéger le métal notamment contre la corrosion atmosphérique, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [Hann, 18].

I.5. Inhibition de la corrosion

I.5.1. Définition

Un inhibiteur est « un composé chimique qui, additionné à faible teneurs au milieu corrosif, ralentit voire stoppe le processus de corrosion d'un métal se trouvant au contact de ce milieu ».

I.5.2. Propriétés

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ;

- Etre stable en présence d'autres constituants ;
- Etre stable dans le domaine de températures utilisé ;
- Etre efficace à faible concentration ;
- Etre efficace dans les conditions d'utilisation ;
- Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser ;

Etre compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement [Maga, 11].

I.5.3. Conditions d'utilisation

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion tel que :
- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire).

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection tel que : protection supplémentaire d'un alliage a haute résistance à la corrosion, ou dans l'industrie des peintures additionné à un revêtement de surface (peinture, graisse, huile, etc.) sur des métaux assurant leur protection anticorrosion [Maga, 11].

I.6. Les classes d'inhibiteurs

Plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs sont disponibles. Elles se distinguent les unes des autres de différentes façons [Land, 93].

I.6.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

a. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques ont un très bon avenir en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, au dépend des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité évidentes.

Le mécanisme d'inhibition de ces composés organiques est lié à la formation d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche la solution d'arriver au métal.

Il existe un nombre important des composés organiques capables d'être employés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule du départ possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice. Toutefois, la vente d'un produit dépendant dans une grande mesure de son prix de revient, on se tourne souvent vers les sous-produits de l'industrie pétrolière [Fiaud, 02].

Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore. L'augmentation de la température peut limiter énormément l'utilisation des molécules organiques comme inhibiteurs à cause de leur instabilité à haute température.

b. Les inhibiteurs minéraux

Les composés minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu quasi-neutre, en milieu alcalin et très rarement en milieu acide. Ces produits se dissocient en solution et ce sont plutôt leurs produits de dissociation c.-à-d. les anions et les cations qui assurent les phénomènes d'inhibition.

Les principaux cations inhibiteurs sont Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} comme les chromates, les molybdates, [Meif, 11].

I.6.2. Classement selon le mécanisme d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'agissent pas de la même façon. Un même composé aura souvent un mécanisme d'action qui dépendra du système de corrosion (métal/solution).

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage proche de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut se débarrasser de l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur assez grande. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas.

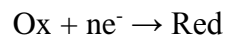
a. Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

- Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



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



Si l'inhibiteur diminue la vitesse de la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé *inhibiteur anodique*.

S'il ralentit par contre la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton

H^{+} en milieu acide), il est appelé *inhibiteur cathodique* (figure I.8).

Les *inhibiteurs mixtes* agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique.

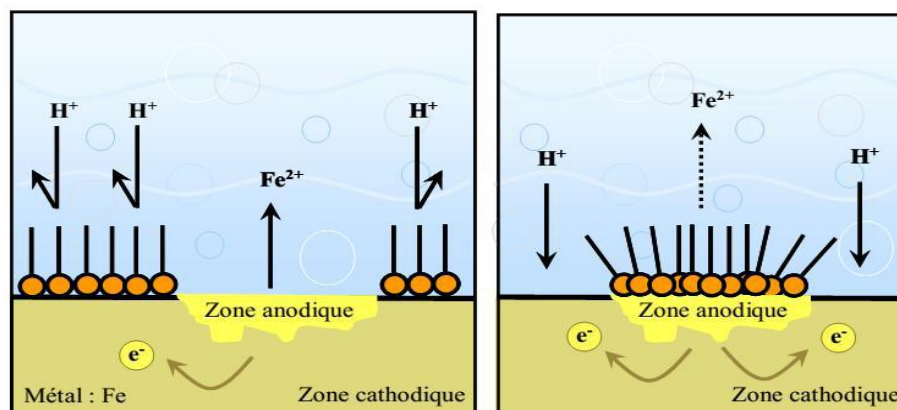


Figure I.8 : Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide.

b. Mécanismes d'action interfaciale

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les classe en tenant compte de leur mode de fixation sur le substrat métallique. Ainsi on distingue :

- Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" qui apparaissent en milieu acide (film mono ou bidimensionnel).
- Les inhibiteurs dits "d'interphase" qui apparaissent en milieu alcalin (films tridimensionnels).

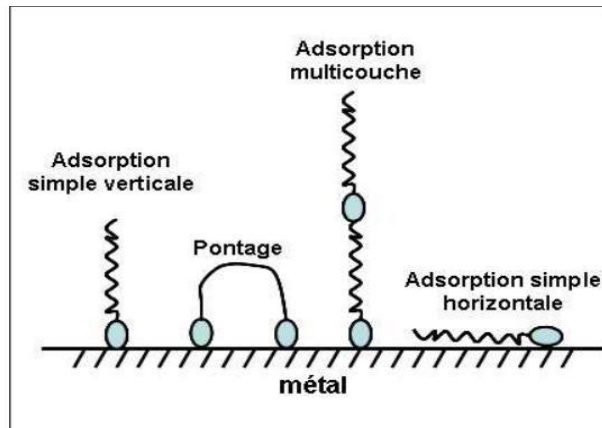


Figure I.9 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I.6.3. Classement selon le domaine d'application

On distingue :

- Les inhibiteurs en milieu acide. Ils sont utilisés pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.
- Les inhibiteurs en milieux neutres qui servent surtout à protéger les circuits de refroidissement.
- Les inhibiteurs en milieu organique (dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence).
- Les inhibiteurs en phases gazeuses qui sont généralement utilisés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport (exemple : amines).

I.7. Protection anticorrosion conventionnelle

I.7.1. Introduction

Une protection anticorrosion est constituée par la création d'un revêtement sur le métal à protéger dont le rôle est de créer un effet de barrière électrochimique entre le métal et le milieu environnant [Meif, 11]. Ce revêtement doit présenter les différentes caractéristiques suivantes :

- Isolation électrique élevée.
- Etanchéité à l'eau ainsi qu'à la vapeur d'eau.
- Bonne résistance aux chocs.
- Bonne adhérence.
- Dureté comparable au substrat à revêtir.

I.7.2. Les traitements de conversion chimique

Un traitement de conversion est une opération qui consiste à former un composé très mince, par réaction chimique entre le métal de base et un bain de traitement dit de conversion. Le composé ainsi formé présente une très bonne cohésion avec le substrat. Son rôle est d'augmenter la tenue à la corrosion du substrat traité, mais aussi dans la plupart des cas de préparer la surface à une mise en peinture ultérieure.

I.7.2.1. Phosphatation amorphe ou « au fer »

Ce traitement qui s'applique sur acier est de moins en moins utilisé. Le bain se compose d'acide phosphorique, de phosphates alcalins, et d'un oxydant ou accélérateur qui peut être par exemple un chlorate, un molybdate, un bromate, un sulfonâtes méta-nitrobenzène.

Ce traitement présente un comportement relativement médiocre en corrosion, en revanche, les propriétés d'adhésion et de flexibilité de ces couches sont excellentes et retardent les ruptures d'adhésion dues à la réduction cathodique de l'oxygène [Meif, 11].

I.7.3. Les dépôts électrolytiques

Les dépôts électrolytiques ont pour base le principe de l'électrolyse utilisée pour appliquer au moyen d'un courant électrique un dépôt métallique à la surface d'un objet métallique ; le méta là déposer étant initialement sous forme de cations en solution dans un solvant qui est généralement aqueux. Deux principes existent :

- La protection barrière cathodique
- La protection sacrificielle

I.7.3.1. Le chromage

Cette technique qui offre une protection barrière pour usages industriels où l'on tire parti d'une ou plusieurs propriétés suivantes :

- Faible coefficient de frottement
- Propriétés anti-adhérentes
- Résistance à l'usure et haute dureté
- Résistance à la corrosion
- Qualité de résistances aux charges

Ce procédé consiste à déposer électrolytiquement une couche de chrome sur la surface de l'acier préalablement nettoyé. Le bain de chromage est constitué de l'anhydride chromique CrO_3 dans un milieu électrolytique généralement sulfurique [Camb, 12].

I.8.3.2. Le zingage électrolytique

Le zingage électrolytique est un procédé simple d'utilisation et économiquement compétitif, il offre une protection de type sacrificielle au substrat métallique. Il est réalisé par électrolyse d'une solution aqueuse généralement acidifiée contenant des sels métalliques (Zn^{2+} , Na^{+} ...) et non métalliques avec des densités de courants comprises généralement entre 10 et 200 $A.dm^{-2}$ [Camb, 12].

I.8. Protection par voie Sol-Gel

Le procédé sol-gel peut être décrit comme une polymérisation inorganique qui fait appel à des précurseurs moléculaires en solution dans un solvant (eau et/ou alcool) que l'on transforme progressivement en réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation analogues à celles que l'on utilise dans le domaine des polymères organiques. Ce processus permet l'obtention de film ou couche mince protectrice [Camb, 12].

De plus en plus de travaux pour la protection anticorrosion active par voie sol-gel utilisent des nano-réservoirs chargés en cérium dans le but de contrôler la libération et la diffusion de l'inhibiteur lors du processus de corrosion. Ces nano-réservoirs dopés en cérium peuvent se présenter sous la forme de zircone de boehmite ou bien encore de nanoparticules de titane [Camb, 12].

Comme notre travail se base sur l'utilisation de la technique sol-gel pour la protection contre la corrosion, le chapitre 2 sera consacré à une étude plus détaillée sur ce processus.

I.9. Conclusion

Vu l'importance du problème de corrosion plusieurs travaux ont été consacré à ce fléau. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à une étude bibliographique sur ce phénomène, sur les méthodes de protection conventionnelle et d'actualité appliquées.

L'une des méthodes appliquées ces dernières années est le revêtement sol-gel que nous détaillerons dans le chapitre 2.

II.1.Introduction

La première polymérisation sol-gel a été décrite par Ebelmen, en 1845 au sujet de la conversion en verre solide de l'acide silicique en présence d'air humide [Ebel,45]. Malgré cela, ce n'est qu'un siècle plus tard que l'industrie verrière reprit cette idée pour en faire un procédé d'élaboration dit par « voie sol-gel » et que le premier brevet sol-gel fut déposé en 1939 [Liva,00]. La voie sol-gel est une méthode de synthèse mais également un procédé de dépôt en phase liquide.

Depuis plusieurs années, la communauté scientifique travaillant sur la technique de dépôt par voie sol-gel est impliquée dans des problématiques de durabilité des matériaux. Des travaux montrent les potentialités intéressantes de cette technique pour des applications anticorrosion et font émerger des solutions prometteuses pour le remplacement des couches de conversion chromatisées. Ce procédé permet d'élaborer des revêtements hybrides ou céramiques sous forme de couches minces. Dans les procédés développés pour l'anticorrosion, les sols sont le plus souvent constitués de précurseurs de type alcoxydes de silicium, zirconium, . . . fonctionnalisés ou non. Ce sol peut être déposé par dip-coating ou spray-coating sur différents substrats pour former un film mince qui, au cours du processus d'hydrolyse et de condensation, se transforme en gel [Brin,90].

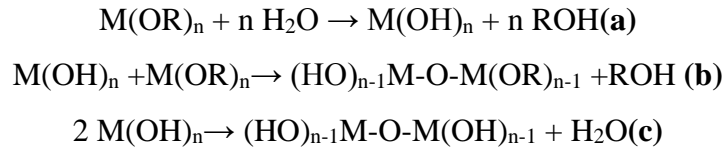
II.2.Principe

Le terme sol-gel provient de l'abréviation solution-gélification, c'est-à-dire le passage d'une solution liquide appelée sol à un réseau solide continu emprisonnant une phase liquide (solvant) appelée gel. Le passage de l'état liquide à l'état solide est appelé transition sol-gel. C'est un procédé mettant en œuvre des températures réduites par rapport aux procédés concurrents (de la température ambiante à quelques centaines de °C) qui lui vaut le nom de procédé de « chimie douce ». La voie sol-gel permet la synthèse de verres, de céramiques mais également de composés hybrides organo-minéraux à partir de précurseurs en solution. Pour cela, il est possible d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, dont nous parlerons à la fin de ce chapitre

Les précurseurs de dépôt d'oxydes sont très souvent des alcoxydes de formule $M(OR)_n$. Si le plus utilisé est l'alcoxyde de silicium, l'espèce M peut également représenter un métal tel que l'aluminium, le titane, le vanadium ou le zirconium et R un groupement alkyle $-C_nH_{2n+1}$.

Les réactions de polymérisation à la base du procédé sont initiées par la présence d'eau.

Elles peuvent schématiquement se décomposer en deux étapes simultanées et compétitives dont la première est une réaction d'hydrolyse qui a pour but de promouvoir des fonctions hydroxyles M-OH réactives(a). La deuxième étape est une réaction de condensation mettant en jeu l'alcoxyde(b) ou seulement les espèces hydrolysées(c).



La solution ainsi obtenue, appelée sol, est constituée de colloïdes dispersés dans une phase liquide. Il se forme ainsi progressivement un réseau constitué de chaînes M-O-M et M-(OH)-M qui fait augmenter la viscosité du milieu et conduit à la gélification du système c'est à dire à la formation d'un réseau solide d'oxyde emprisonnant le solvant [Camb,12].

L'avantage majeur du procédé sol-gel est la distribution homogène des éléments présents dans le sol qui est conservée lors de la transition sol/gel. Dans les formulations de sol, il peut être associé plusieurs cations métalliques (Si, Zr, Al, Ti...) qui vont constituer par la suite un réseau d'oxyde mixte. Dans le cas de dépôts sur des substrats métalliques, des réactions identiques se produisent à l'interface entre le sol et la surface du métal, entraînant la formation de liaisons chimiques covalentes qui assurent l'ancrage chimique au substrat, comme illustré sur la figure II.1.

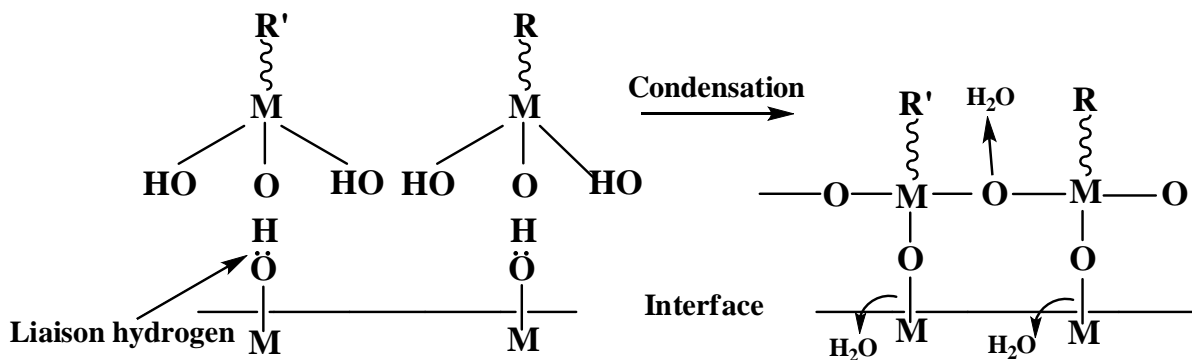


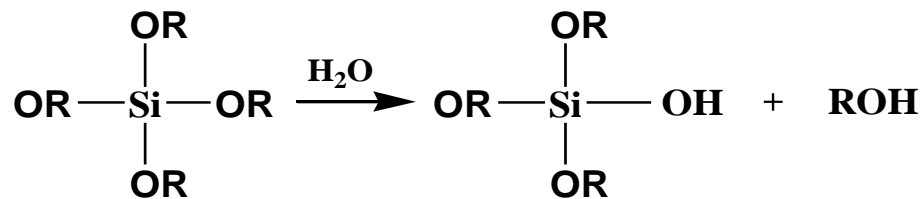
Figure II.1 : Schéma illustrant les réactions interfaciales entre le revêtement issu de la voie sol-gel et le substrat métallique [Camb,12]

La cinétique de transition de l'état de sol vers celui de gel et les propriétés qui en découlent sont, dans ce cas, fonction de la nature des précurseurs présents et des conditions expérimentales qui contrôlent la gélification (température, pH, solvant...).

II.3.Elaboration des gels

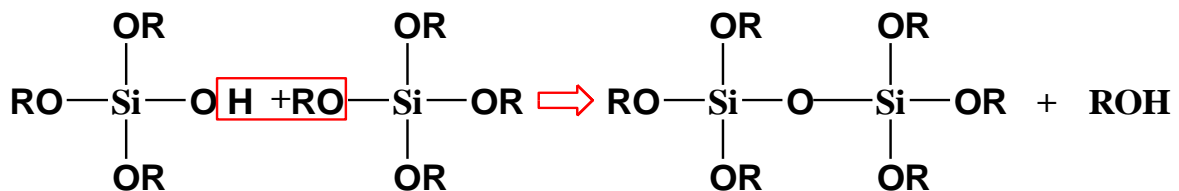
La préparation des gels fait intervenir des réactions de polymérisation inorganiques. Deux étapes interviennent dans la réaction :

1- Hydrolyse de l'alcoxyde (exemple avec M=Si)

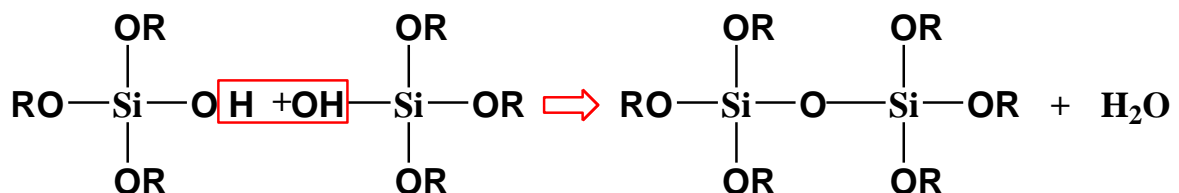


2 - condensation avec élimination de molécules d'alcool ou de molécule d'eau

a- *Alcoxolation* qui correspond à une substitution nucléophile et sera donc gouverné par les mêmes principes que l'hydrolyse [Coll, 08].



b- *Oxolation* est très semblable à l'alcoxolation, mais le groupement partant est une molécule d'eau [Coll, 08]



Cette condensation se poursuit jusqu'à la disparition totale des groupements OH ou OR au profit des pontages métal - oxygène - métal et conduit à une structure continue tridimensionnelle comportant encore des groupements hydroxyles terminaux.

Les gels obtenus par cette voie permettent la préparation de nouveaux matériaux amorphes ou cristallins, avec une large diversité dans la mise en forme, une meilleure pureté et une grande homogénéité [Brin,90 ; Phali,87].

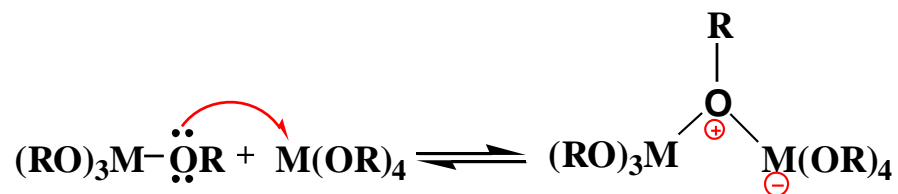
Quand la coordination du métal n'est pas satisfaite sous sa forme alcoxyde ($n-z$ différent de 0, ou n est le nombre maximum de coordination de l'atome métallique dans l'oxyde et z son état d'oxydation). Dans ce cas et à condition que l'encombrement stérique dû aux ligands le permette, un pont M-OX-M peut être formé. Là aussi, deux mécanismes entre en concurrence : l'alcoolation et l'olation [Coll, 08].

Il s'agit d'une simple addition nucléophile entre un groupement OR (alcoolation) ou OH (olation) chargé négativement et un centre métallique chargé positivement.

c-Alcoolation Elle ne nécessite pas de d'hydrolyse pour se faire :



Certains ligands OR terminaux (liés à un seul centre métallique) peuvent servir de pont entre les centres métalliques.

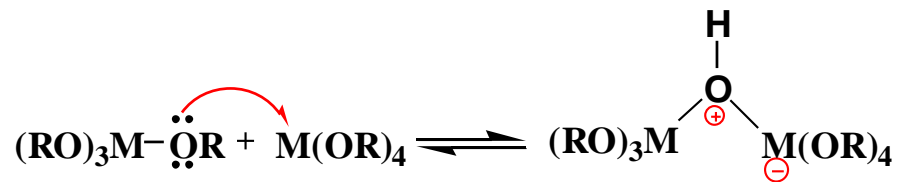


C'est l'alcoolation qui induit la complexité moléculaire des espèces au cours de la polymérisation par formation d'oligomères avant ajout d'eau. Avant que ne commence l'étape d'hydrolyse, il est en général difficile de former des molécules de fortes masses, cette réaction étant fortement sensible à l'encombrement stérique du système.

d-L'olation est très proche de l'alcoolation mais elle nécessite une hydrolyse préalable d'un alcoxyde métallique :



Elle suit le même mécanisme que l'alcoolation sauf que le pont formé est un pont hydroxyle [Coll, 08]



II.4. La transition sol-gel

Sous l'effet des réactions d'hydrolyse et de polycondensation, les monomères s'agrègent pour former des particules puis des amas de particules et enfin des agrégats (Figure II.2). Par poursuite de réactions, ces entités se lient en des chaînes ramifiées pour aboutir à un macro agrégat.

Cette évolution structurale, s'accompagne de modifications du comportement rhéologique de la solution. En effet, sa viscosité augmente lentement et tend vers l'obtention d'un gel à t_g « temps nécessaire à l'obtention du gel aux conditions considérées. » [Pohl,85]. Le mot gel n'a de signification qu'au niveau macroscopique, où il apparaît comme un solide, bien que contenant encore une grande quantité de liquide interstitiel. Au niveau moléculaire rien ne change [Coll,08].

Le maillage du gel reste très lâche juste après le point de gel, et les espèces non liées au gel peuvent toujours diffuser et réagir (polymérisation, dépolymérisation et greffage au réseau). Puis le gel vieillit, par greffages successifs son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement. Cette période peut durer plusieurs t_{gel} . On peut parfois observer une « synérèse » (c'est à dire une expulsion du solvant) [Coll,08].

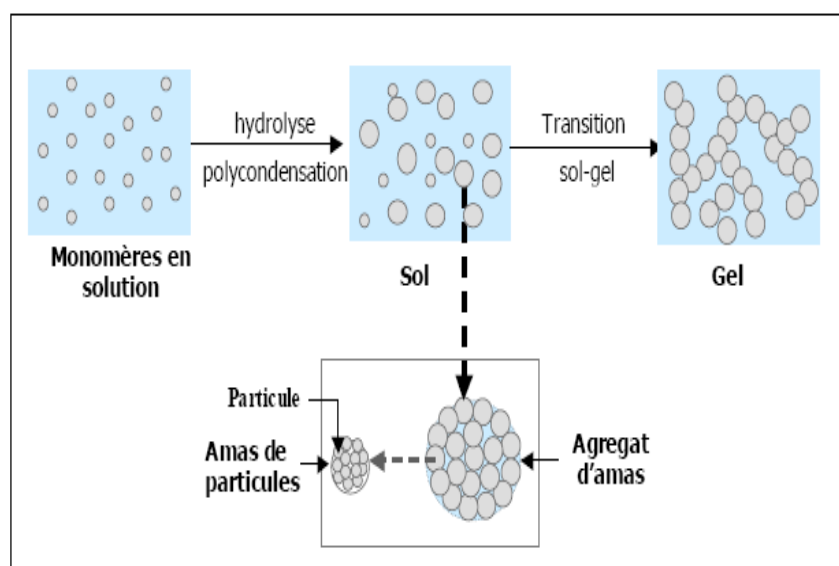


Figure II.2 : Schématisation des étapes de formation du gel

II.5. Influence des paramètres expérimentaux

La gélification d'un sol dépend de plusieurs autres paramètres tels que la taille du groupement R, le rapport molaire $r=H_2O/Si$, la concentration en alcoxyde, le pH, la température et la nature du solvant de synthèse...

II.5.1. Influence des réactions sur la formation du gel

Jusque-là, nous avons présenté l'hydrolyse et la condensation de manière séparée, alors qu'en réalité les deux réactions ont lieu simultanément. L'environnement du métal évolue donc au cours de l'avancement des réactions, et les intermédiaires réactionnels seront différents suivant l'électronégativité du métal. Il faut donc prendre en compte l'effet inductif des ligands sur l'environnement électronique du silicium. En catalyse acide, la cinétique de réaction sera augmentée si la densité électronique augmente sur le métal et inversement en catalyse basique [Brin,90].

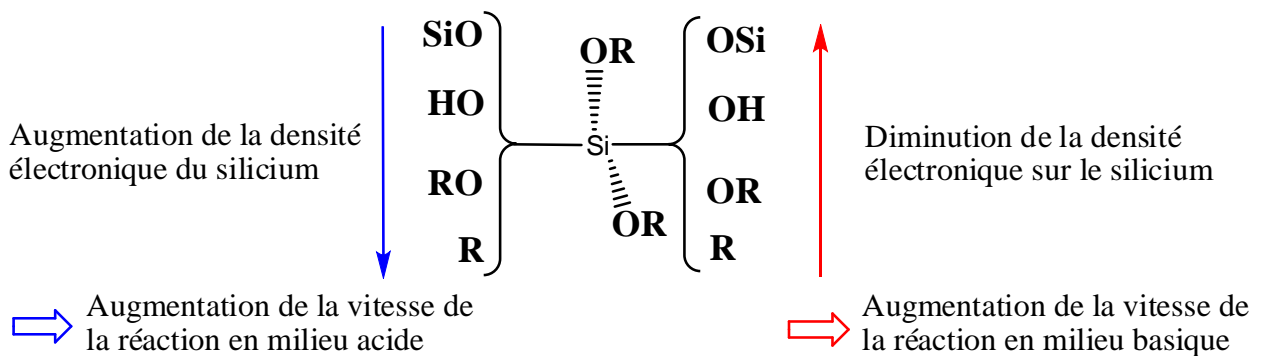


Figure II.3 : Effet de l'environnement du silicium sur la cinétique de réaction [Coll, 08].

La Figure II.3 compile les effets des principaux ligands sur la densité électronique du silicium. On peut remarquer qu'en milieu acide, la cinétique de réaction ralentira peu à peu, car les départs de ligands RO puis la condensation (formation de ligands SiO), auront tendance à diminuer la vitesse de réaction. Cela aura pour effet de privilégier l'obtention de longues chaînes polymériques. Au contraire, dans le cas d'une catalyse basique des réactions, la cinétique augmentera au fil des réactions d'hydrolyse et de condensation qu'aura subies la molécule. Dans ce cas, des réseaux fortement ramifiés seront privilégiés.

Donc on peut dire qu'en fonction pH, la morphologie du gel pourra être différente, allant de chaînes linéaires (gel polymérique) à un réseau tridimensionnel hautement ramifié (gel colloïdal) [Brin,90]

Cela dépendra de la prépondérance d'une des deux réactions sur l'autre, et de l'influence des phénomènes physiques comme le résume la figure II.4 pour le cas de la silice.

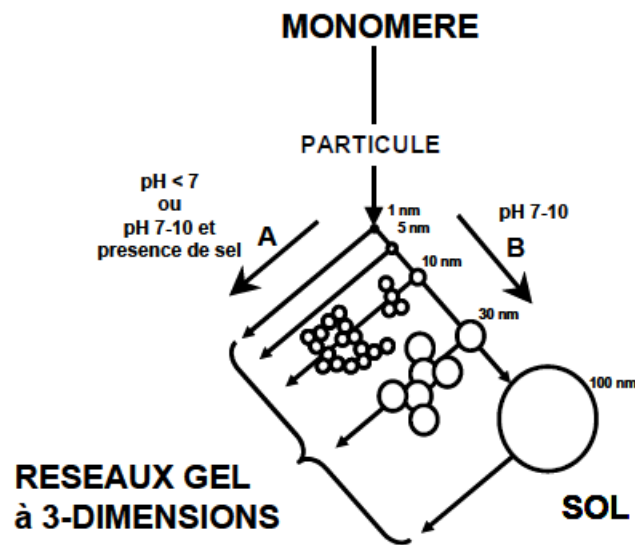


Figure II.4 : Mode de polymérisation en fonction du pH, phénomène d'agrégation (A) et croissance des particules (B) pour la silice [Brin, 90]

Le pH n'est pas le seul paramètre qui modifie la cinétique des réactions mises en jeu dans le procédé sol-gel, et par conséquent, la morphologie des gels obtenus. En effet :

II.5.2. Nature du groupement organique

La ramification du groupement organique influe sur le temps de gélification. En effet, l'encombrement stérique diminue la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation. En d'autres termes, plus la chaîne organique est longue et substituée, plus le temps de gélification sera important [Brin, 90].

II.5.3. Influence de la quantité d'eau

L'augmentation du rapport r favorise les réactions d'hydrolyse et ainsi influe sur la structure finale du gel. En effet, l'hydrolyse plus importante des groupements $\text{Si}(\text{OR})_4$ mène à une structure de gel plus colloïdale [Brin, 90].

II.5.4. Influence de la quantité d'alcoxyde de silicium

La concentration en précurseur dans le sol agit significativement sur les mécanismes réactionnels gérant le processus sol-gel et notamment les réactions de polycondensation. En effet, l'augmentation de la concentration de précurseurs permet d'accroître la probabilité de rencontre des espèces réactives et favorise ainsi les réactions de polymérisation. La conséquence directe est également une diminution du temps de gel.

II.5.5. Influence de la température

Une élévation de la température accélère la gélification : la cinétique des réactions d'hydrolyse et condensation est augmentée. Colby montre que, pour un rapport r suffisant, les réactions de condensation sont favorisées [Colb,86].

II.5.6. Nature du solvant

Les alcoxydes de silicium n'étant pas miscibles avec l'eau, un solvant (assurant un mélange ternaire) est nécessaire afin de solubiliser les espèces réactives. Le choix du solvant dépend de deux paramètres : sa polarité et son comportement protique (présence d'un hydrogène labile). D'une façon générale, les solvants polaires alcooliques sont utilisés pour solubiliser les alcoxydes de silicium [Brin,90]. En effet, les solvants protiques, libérant un proton labile, favorisent les réactions d'estérification, d'alcoolyse et d'hydrolyse décrites précédemment. Au contraire, les solvants aprotiques ne participent pas à ces réactions et sont considérés comme inertes vis-à-vis du procédé sol-gel. Les solvants utilisés dans le procédé sol-gel sont classés de la façon suivante :

Tableau II.1 : Classification des solvants utilisés dans le procédé sol gel

Solvants polaires protiques	Solvants polaires aprotiques	Solvants aprotiques
Méthanol	Acétone	Dioxane
Ethanol	Acétonitrile	Benzène
Eau	Diméthylformamide	Hexane

Dans un milieu majoritairement aqueux le pH est un paramètre important. Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters) [Camb,12].

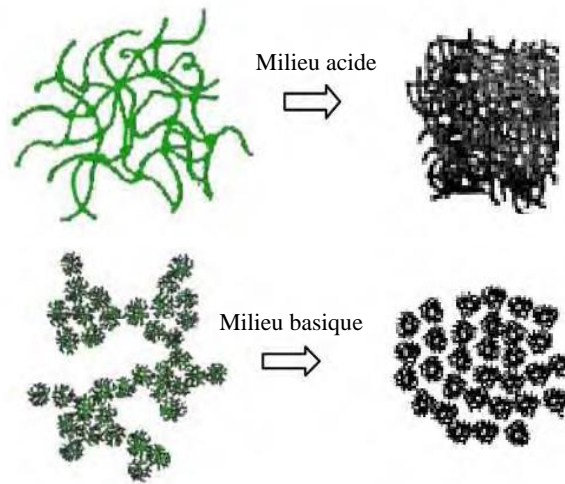


Figure II.5: Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse [Camb,12].

II.6. Les différents systèmes

On peut distinguer les gels temporaires des gels permanents. Les premiers proviennent de l'enchevêtrement topologique de polymères à concentration élevée, et peuvent être gonflés à l'aide de solvant. Pour ceux-ci, une structure de type solide n'est définie qu'aux échelles de temps inférieures à la durée de vie moyenne d'un enchevêtrement. A l'inverse, de véritables liaisons sont à l'origine des gels permanents, lesquels sont classés selon la force de cette liaison. On qualifie de gels physiques ceux qui sont réversibles du fait d'une énergie de liaison proche de l'énergie thermique (dipôle-dipôle, Van der Waals ou liaison H...) et de gels chimiques ceux que des liaisons covalentes rendent irréversibles. Il est à noter que les liaisons des gels physiques s'organisent souvent en zones (barreaux, hélices, domaines microcristallins, ...) alors que les jonctions des gels chimiques sont en général réalisées de façon décorrélée [Brin, 90].

II.7. Gélification

La gélification est un événement spectaculaire, quand une solution perd soudainement sa fluidité et prend l'aspect d'un solide élastique. L'œil est trompé, cependant, par ce qui semble être un processus " de gélification ". Le point de gel représente le moment où le dernier lien est formé

dans la chaîne des liaisons qui constitue le faisceau en rotation (spinner). Le réseau retient l'écoulement du liquide des pores, et l'évolution chimique du système est pratiquement inchangée [Brin,90].

II.7.1. Temps de gélification

Iler [Iler,79] le définit comme étant le temps pour lequel le ménisque reste horizontal après retournement du tube. En fait, cette expérience correspond à l'application d'une contrainte sur la solution ou le gel, et à l'observation d'un écoulement ou non de celui-ci. Les expériences étudiant les phénomènes d'écoulement à contraintes ou déformations imposées correspondent au domaine de la rhéologie (rhéos vient du grec écoulement). Ce retournement du tube applique une contrainte au matériau qui n'est pas toujours constante suivant l'expérimentateur. Pour éviter cette anomalie, les spécialistes de la rhéologie ont longtemps débattu afin de déterminer un point caractéristique sur les courbes rhéologiques correspondant au temps de gélification. Ils ont alors défini ce temps comme étant le temps pour lequel les modules visqueux et élastiques sont parallèles lors d'un balayage en fréquence. Ce temps correspond au moment où un agrégat infini se forme dans le système, c'est-à-dire, qu'il existe un chemin continu à travers cet agrégat d'un bord à l'autre du récipient. La détermination de ce temps rhéologique caractéristique est un peu lourde à mettre en œuvre, c'est pourquoi nous avons préféré dans un premier temps mesurer le temps de gélification en utilisant la méthode dite de retournement du tube. Cette démarche a été validée par une publication de Argen et al [Arge,98], qui ont comparé la détermination des temps de gélification par la méthode visuelle de retournement et la détermination des points caractéristiques rhéologiques. Leurs résultats montraient des différences de valeurs mais pas de différence d'évolution [Iler,79].

II.8. Vieillessement des gels

Au moment de la transition sol-gel, le gel contient encore des groupes MOH voisins qui peuvent condenser entre eux (Figure II.5). Cette réticulation s'accompagne d'une contraction du réseau solide et d'une expulsion du liquide interstitiel c'est le phénomène de la synérèse

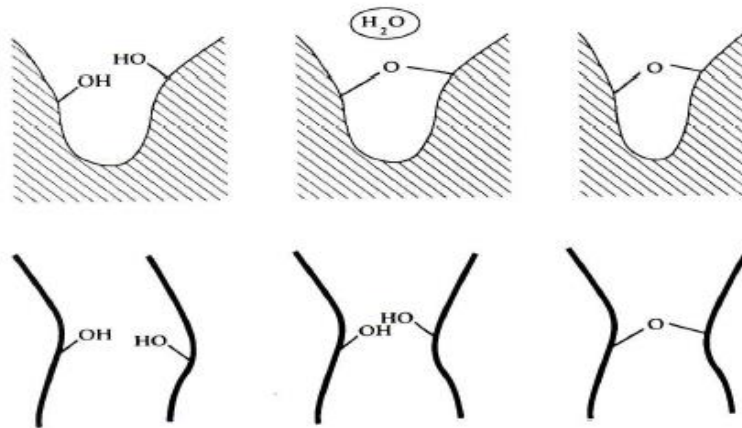


Figure II.6 : Représentation des phénomènes de synérèse : a) condensation entre groupements réactifs proches, b) condensation entre groupements réactifs initialement éloignés

En plus des réactions de condensation et de synérèse un autre phénomène apparaît appelé le mûrissement d'Ostwald, il s'agit d'une dissolution de la silice et de reprécipitation de cette dernière au niveau des contacts interparticulaires (Figure II.7).

C'est cette reprécipitation qui participe à une augmentation des caractéristiques mécaniques du gel. L'état d'équilibre du système dépend de la solubilité de la silice qui est elle-même fortement dépendante de la température, du pH, de la concentration en eau et en alcool ainsi que de la présence de certains ions en solution [Pail, 97].

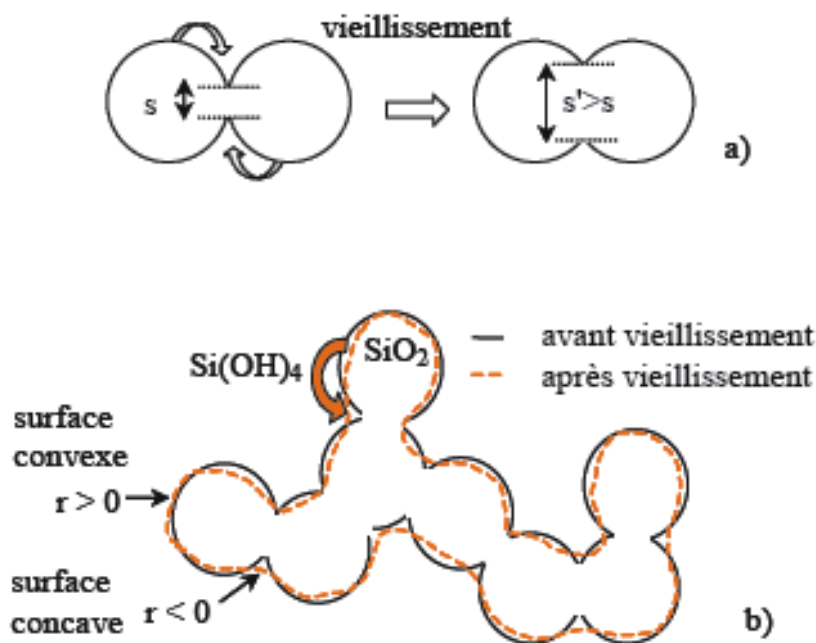


Figure II.7 : Phénomène de dissolution/reprécipitation de la silice [Pail, 97]

II.9. Le séchage

Cette opération consiste à éliminer l'eau (ou le solvant) contenue dans les pores du solide et éventuellement l'eau physisorbée [Lepa,00].

Le procédé de séchage est complexe et coûteux si on souhaite obtenir un aérogel. Pour l'obtention d'un xérogel, un séchage classique (séchage évaporatif) est suffisant mais le risque d'avoir des fissurations n'est pas négligeable. Cet inconvénient peut être contourné par le type de solvant utilisé dans la formulation et par la teneur en solvant dans la phase gazeuse. D'une manière générale, le séchage évaporatif risque de densifier le gel et même de le fissurer, notamment à cause de l'apparition de fortes tensions capillaires résultant de la présence d'une interface liquide-gaz. L'apparition de cette interface peut être annihilée en suivant un séchage par sublimation (cryodessiccation) ou un séchage dans les conditions supercritiques du solvant interstitiel (séchage supercritique). Les gels se présentent sous la forme d'un réseau solide tridimensionnel nanoporeux délimitant des pores remplis de solvant. Une difficulté de la phase de séchage est l'extraction du solvant par de l'air sans modifier la porosité nanostructurée des gels. Le séchage supercritique permet d'obtenir un matériau sec de faible conductivité thermique.

Dans le présent travail nous avons choisi le séchage évaporatif.

II.9.1. Séchage évaporatif

La méthode de séchage « naturelle » est le séchage évaporatif en atmosphère contrôlée (réduite). Le gel sec obtenu dans ces conditions est appelé un « xérogel ».

Lors de l'évaporation du solvant interstitiel, une interface liquide-vapeur apparaît au niveau de la surface d'évaporation. Cela génère des tensions capillaires qui s'exercent sur le réseau solide. Plus le diamètre des pores est petit, plus ces forces capillaires sont violentes et peuvent même détruire les pores eux-mêmes. Ces tensions sont données par l'équation de Laplace-Young :

$$P_{cap} = \frac{2\gamma_{LV}}{r_m} = \frac{4\gamma_{LV}(\cos\theta)}{d_p}$$

γ_{LV} : tension de surface de liquide ($N.m^{-2}$).

r_m : rayon du ménisque (m).

d_p : diamètre du pore considéré comme cylindrique (m).

θ : angle de mouillage (rad).

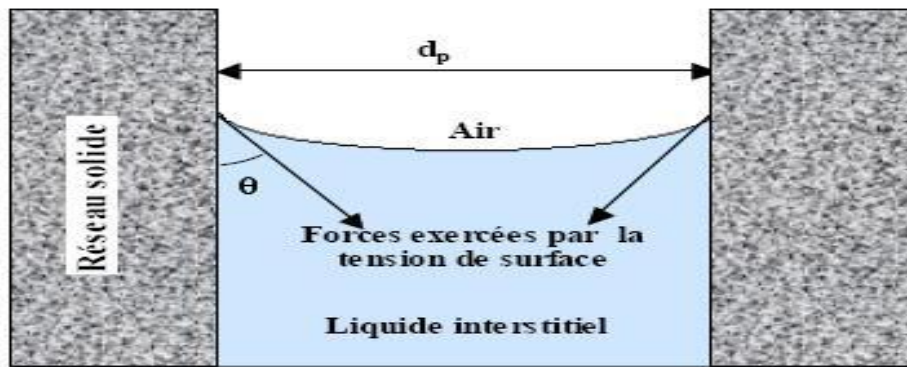


Figure II.8 : Schématisation du rayon de courbure d'un ménisque en fonction de l'angle de mouillage

Au début du séchage évaporatif, le ménisque liquide-vapeur est à la surface du gel. Il se produit alors une migration capillaire du solvant vers la surface où la pression capillaire est plus importante. Le gel, qui est flexible [Brin,90] subit une densification correspondant au volume de solvant évaporé. Les chaînes moléculaires qui formaient le réseau solide se rapprochent et si des groupes condensables (hydroxyle...) sont présents en surface, des fortes liaisons peuvent se former et rendre ainsi la « densification » irréversible [Lepa, 00].

Outre les risques de destruction des pores, des fissures peuvent apparaître au cours de ce type de séchage. Deux mécanismes sont à l'origine de ces fissures :

- Contraintes mécaniques

La vitesse d'évaporation peut amener des contraintes mécaniques importantes. En effet, pour maintenir le ménisque liquide-vapeur à la surface du gel, un flux de solvant égal au flux de solvant évaporé doit s'écouler à travers la structure poreuse.

A cause de la très faible perméabilité des gels, la diffusion du solvant est retardée entre le cœur et la surface du matériau.

- Relaxation

Au cours de l'évaporation du solvant à la surface du gel, le réseau solide se densifie. La rigidité et donc la résistance à la compression de cette « croûte » augmentent jusqu'à compenser les tensions capillaires. A ce moment, il existe des pores vides qui ne se sont pas effondrés et qui peuvent servir de goulot d'évacuation (rapide) pour les solvants emprisonnés au cœur du gel. La couche externe du gel se trouve alors relaxée et les risques de fissuration sont alors importants.

II.10. Les techniques de dépositions de couches minces par voie sol-gel

II.10.1. Les méthodes de dépôt

La polyvalence du procédé sol-gel permet, à partir du sol encore liquide, d'envisager diverses mises en forme pour le matériau final, parmi lesquelles des films de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur. Il existe trois principaux types de procédés utilisés pour former des films minces, à savoir le dépôt par centrifugation (spin-coating), pulvérisation (spray-coating) ou trempage-retrait (dip-coating). Nous nous intéresserons essentiellement au trempage-retrait, car il permet, nous le verrons par la suite, de contrôler l'épaisseur des films [Camb, 12].

II.10.2. Le dip-coating

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante (Figure II.9). Ce procédé peut être décrit en cinq étapes : l'immersion, le début de sortie du substrat, le dépôt du liquide et début de l'écoulement, l'écoulement et l'évaporation. Lorsque le solvant de synthèse est l'alcool ou un mélange alcool / eau, la phase d'évaporation commence dès le début du retrait et se poursuit lors des étapes ultérieures régulières. Figure ci-dessous :

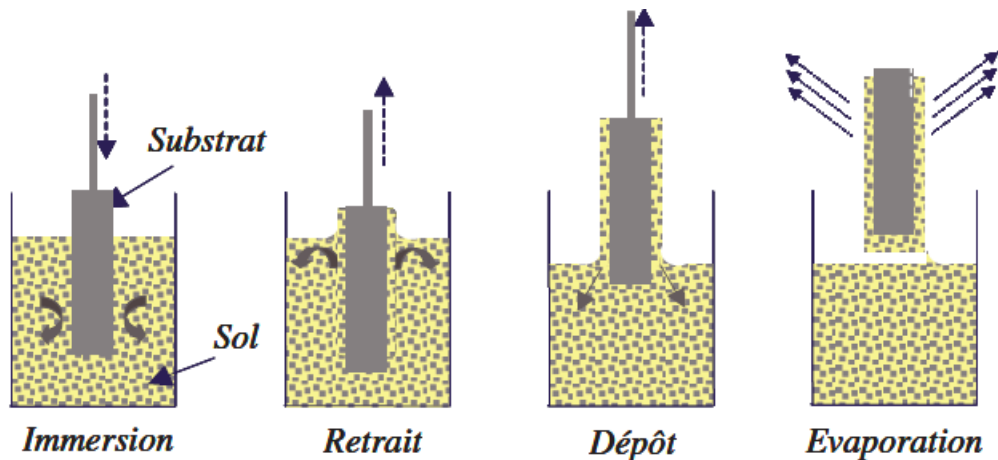
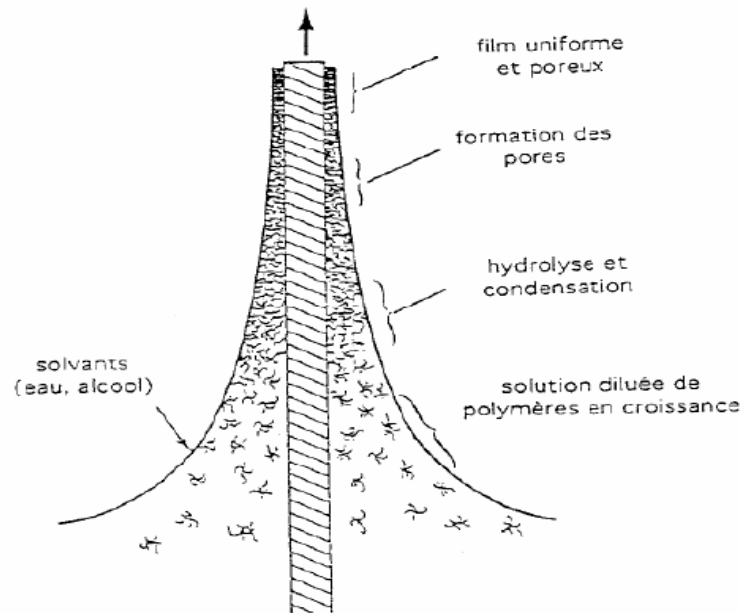


Figure II.9 : Schéma de principe du dip-coating

Brinker et Scherer [Brin,90] ont étudié les mécanismes physiques intervenant dans un dépôt par dip-coating. La figure II.9 en rappelle les principaux aspects. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le bain. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux

et la pesanteur. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé. Quatre forces principales régissent l'équilibre du point de stagnation (S) :

- La force d'entraînement (ou force visqueuse) d'une couche superficielle de liquide par le substrat qui est proportionnelle à la viscosité η du sol et à la vitesse de retrait U .
- La force de pesanteur proportionnelle à la masse volumique, ρ , du sol.
- La résultante des forces de tension superficielle γ dans la partie concave du ménisque.
- Le gradient de tension superficielle.



FigureII.10 :Schéma du film humide lors du retrait d'une plaque immergée dans un sol

[Brin,90]

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux. L'épaisseur des couches résulte de six forces :

- La viscosité du sol,
- La pression,
- La force de traction,
- La force de gravitation,
- La résultante des forces de tension superficielle,
- Le gradient de tension de surface.

Il est possible, en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée (h). En présence d'un liquide Newtonien de viscosité (η) élevée et d'une vitesse de tirage du substrat (v_0) importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur (h) du film déposé est donnée par la relation :

$$h = 0,8[\eta V_0/\rho g]^{1/2}$$

Où ρ est la densité, g la constante de gravité [Brin,90].

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), on tient classiquement compte de la tension de surface γ_{lv} , [Brin,90] :

$$h = 0,94(\eta v)^{2/3}/\gamma_{lv}^{1/6}(\rho g)^{1/2}$$

Il suffit donc de diminuer la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus faible épaisseur du film déposé. Cette variation de la vitesse peut être éventuellement couplée à une dilution de la solution pour diminuer la concentration et ainsi, abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Industriellement pour de grandes surfaces planes, il est possible d'opérer le dip coating en continu par le procédé du coil-coating (aussi appelé roll-coating). Dans la pratique industrielle, il est effectivement observé que plus la vitesse de tirage est rapide, plus l'épaisseur est élevée.

II.10.3. Le dépôt de vernis sol-gel par "spin-coating"

Ce procédé est simple et son principe le destine particulièrement à de petites pièces ayant une symétrie de révolution : la pièce est fixée sur un support rotatif à vitesse contrôlable, une goutte du vernis liquide à étaler est déposée au centre de la pièce dont on accélère la vitesse de rotation jusqu'à obtenir, par centrifugation, le recouvrement par un film uniforme.

Il peut être adapté facilement à la fabrication en petite série et devrait permettre, grâce à une durée de mise en œuvre très courte, de déposer des vernis moins stables et plus complexes qu'avec le procédé "dip-coating". Il est aussi utilisé pour le vernissage de la face concave dans les laboratoires de surfaçage d'Essilor aux Etats-Unis, à cause de sa simplicité et de sa rapidité de mise en œuvre (la polymérisation y est souvent effectuée par quelques minutes d'exposition à un rayonnement ultraviolet). Cependant, les performances anti-abrasion des revêtements ainsi déposés sont souvent médiocres (Figure II.11). Illustration d'un revêtement sol-gel « anti-griffe » réalisé par spin-coating sur des verres (organiques) à usage ophtalmiques [Camb, 12].

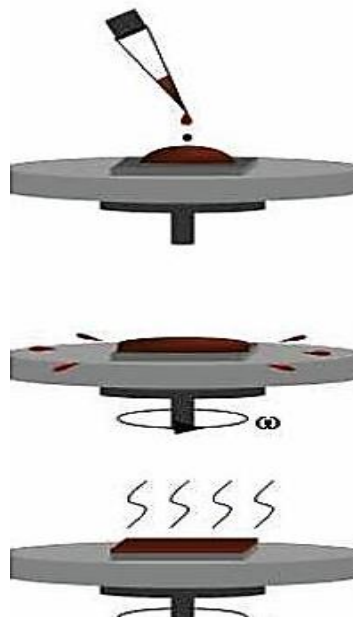


Figure II.11 : Réalisation d'un dépôt par spin-coating

II.11. Les dépôts sol-gel appliqués à la protection anticorrosion des métaux

Les dépôts sol-gel trouvent des applications dans divers domaines : dans l'optique [Camb, 12]. Ces voies sont également largement explorées dans le domaine de la protection contre la corrosion. Depuis peu, des revêtements sol-gel hybrides constituant une couche d'adhérence pour le dépôt de peinture sont développés industriellement [Meif, 11]. S'ils peuvent constituer aussi à eux seuls de véritables couches barrières permettant d'assurer une protection anticorrosion passive, de récents travaux sont consacrés à l'étude de revêtements participant à une protection active grâce à l'incorporation dans le dépôt de composés inhibiteurs de corrosion.

II.11.1. Les dépôts d'oxydes métalliques

Dans de nombreux travaux portant sur la protection des aciers inoxydables austénitiques les précurseurs de silanes sont souvent utilisés tels que le TEOS (tétraéthoxysilane), le MTEOS (méthyltriéthoxysilane). Certains auteurs rapportent que les revêtements de SiO_2 améliorent la résistance à la corrosion et à l'oxydation en raison de leur stabilité thermique et chimique élevées. Liang [Lian, 01] a montré qu'un dépôt qui contient les éléments Si, O et Fe forme une zone de transition entre le substrat et la couche SiO_2 . Les échantillons ont été testés électrochimiquement dans des solutions de H_2SO_4 et NaCl (3,5% massique) en traçant les courbes de polarisation ($i=f(E)$). Pour ces études, il a été constaté un anoblissement du potentiel de corrosion ainsi qu'une diminution du courant de corrosion d'un facteur 100 par rapport au

substrat nu. Ceci montre qu'une couche de SiO₂ d'épaisseur d'environ 100 nm augmente les performances anticorrosion des aciers inoxydables.

II.11.2. Les dépôts sol-gel hybrides Organique/Inorganique

Les dépôts entièrement inorganiques peuvent assurer une bonne protection des substrats en acier. Toutefois ces dépôts présentent aussi des inconvénients [Meif, 11]. En effet, les dépôts d'oxydes épais (>1µm) sont difficiles à obtenir sans fissures car de hautes températures (400-800°C) sont souvent requises pour que les matériaux mis en œuvre puissent atteindre leur état cristallographique stable [Elba, 00]. Pour repousser les limites des dépôts sol-gel inorganiques purs, en termes de fragilité et de traitement thermique, beaucoup de travaux ont été effectués pour introduire un composant organique dans le procédé sol-gel inorganique et former ainsi des dépôts sol-gel hybrides. Dans la décennie passée, les matériaux hybrides se sont avérés être particulièrement intéressants. En effet, certains auteurs ont montré l'intérêt d'ajouter des composés organiques pour former des matériaux organiques et inorganiques de meilleure élasticité et formabilité [Meif, 11].

II.11.3. Incorporation des inhibiteurs de corrosion dans les revêtements hybrides

L'élaboration de revêtements hybrides par voie sol-gel sur substrat métallique apporte une protection de type barrière physique qui limite les réactions entre le métal recouvert et son environnement extérieur. Cependant, lorsqu'une rayure ou un autre défaut apparaît sur le film barrière, le métal n'est plus protégé de la corrosion [Meif, 11]. Afin de pallier ce problème critique pouvant entraîner une corrosion par piqûre, il est d'usage d'incorporer dans le revêtement hybride des inhibiteurs de corrosion susceptibles de provoquer un phénomène de cicatrisation (Figure II.12). Pour cela, il est nécessaire que l'inhibiteur soit introduit dans le sol de départ sans perturber les réactions d'hydrolyse et de condensation conduisant à la formation du revêtement, qu'il reste sous sa forme active et qu'il soit libéré facilement en cas d'altération du revêtement [Meif, 11].

Étant donné leur plus grande stabilité dans les milieux de dépôt par voie sol-gel, la plupart des études recensées portent sur l'ajout d'inhibiteurs de corrosion inorganiques.

Cependant, l'incorporation d'inhibiteurs organiques a été étudiée mais dans une moindre mesure en raison de leurs tailles moléculaires plus importantes, facteur déstabilisant du réseau sol-gel [Quin, 07].

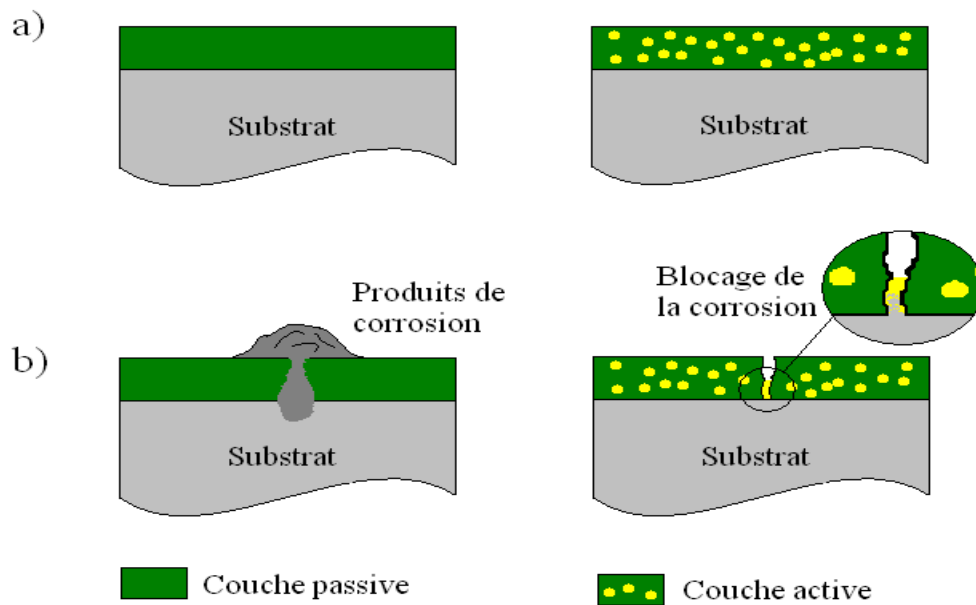


Figure II.12 : Schémas de couches actives et passives avant blessure a) et après blessure b) [Meif, 11].

II .12. Conclusion

Le terme sol-gel provient de l'abréviation solution-gélification, c'est-à-dire le passage d'une solution liquide appelée sol à un réseau solide continu emprisonnant une phase liquide (solvant) appelée gel. Le sol est obtenu en mélangeant des précurseurs avec de l'eau et un solvant (généralement de l'alcool). Ces précurseurs peuvent être de différentes natures.

La polyvalence du procédé sol-gel permet, à partir du sol encore liquide, d'envisager diverses mises en forme pour le matériau final, parmi lesquelles des films de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur ces films font partie des moyens de lutte contre la corrosion.

III.1. Introduction

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des revêtements sol-gel avec et sans liquide ionique et en présence de particules nanométriques. Les méthodes d'analyse calorimétriques et gravimétrique des dépôts permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

III.2. Méthodes expérimentales

Pour déterminer l'efficacité des revêtements nous avons utilisé les méthodes suivantes :

- Détermination de la masse déposée.
- Caractérisation et mise en valeur des xérogel monolithes et revêtements.
- Méthode électrochimique.

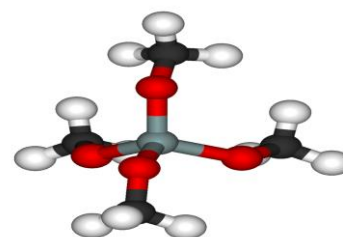
La méthode gravimétrique présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et non coûteuse, ne nécessitant pas un appareillage, mais ne permet ni l'approche des mécanismes mis en jeu ni la détermination de l'épaisseur du film. Son principe repose sur la mesure de la prise de masse sur la surface du métal, pendant un temps d'immersion dans le sol à déposer [Camb, 12].

Pour mieux caractériser les dépôts nous avons commencé par synthétiser des monolithes sur lesquels des analyses par spectroscopie infrarouge, calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG) ont été réalisées. Cette étude préliminaire nous a permis de mieux choisir les bonnes compositions destinées aux dépôts

III.3. Réactifs et solvants utilisés

III.3.1. Tétraméthoxysilane (TMOS) : comme précurseur, de formule brute $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Nous avons utilisé un TMOS produit par la société Merck-Schuchardt avec une pureté > à 98 %. Ses propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

- Masse volumique apparente en g/cm^3 : $\rho = 1,032$
- Masse molaire en g : $M_m = 152,22$
- $\text{pH} = 5$
- Le TMOS est bien soluble dans l'alcool



III.3.2. L'Aérosil OX200

L'aérosil est une silice amorphe ultrafine obtenue par hydrolyse dans une flamme d'un chlorosilane. En contrôlant les paramètres de production, il est possible de fabriquer différentes qualités qui se distinguent par la taille de leurs particules, ainsi que par leur surface spécifique. La grandeur moyenne des particules primaires se situe entre 7 et 40 nm et la surface spécifique correspondante varie entre 50 et 380 m²/g (200 m²/g Aérosil OX 200).

Tableau III.1 : Données physico-chimiques spéciales concernant l'Aérosil :

Indice de réfraction	1.46
Hydrosolubilité (pH 7, 25°C)	150 mg/l
Poids spécifique	2.2 g/cm ³
Capacité thermique, C _P de l'Aérosil OX 200	10°C: 0.79 J/gK ; 50°C:0.85 J/gK
Coefficient d'adsorption molaire pour des groupes de silanol libre (3650 cm ⁻¹) cm ² /mol	(4.4 ± 0.4) x 10 ⁵
température de stabilité d'aérosil hydrophile	850°C

III.3.3. Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF₄)

- Densité apparente en g /cm³ : ρ=1.21
- Masse molaire en g /mol : M= 226
- Pureté : > 97 %
- Structure moléculaire : C₈H₁₅BF₄N₂

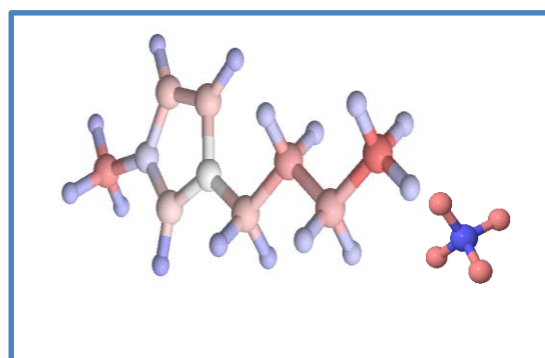
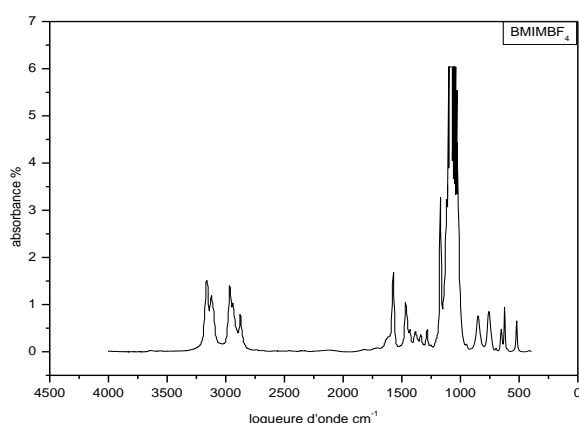


Figure III.1 : Structure moléculaire et spectre IRTF du BMIMBF₄

III.3.4. L'acide chlorhydrique (HCl)

- Masse molaire en g/mol : 36,46
- pKa : -6,3
- T° ébullition en °C : 48
- Solubilité en g·l⁻¹ : 700 (eau)
- Masse volumique en g·cm⁻³ : 1,19 (solution à 37 %)
- Viscosité dynamique en mPa.s à 25 °C : 1,53

III.3.5. L'éthanol (C₂H₅OH) : comme solvant : ses propriétés physico-chimiques sont :

- Densité apparente en g/cm³ : $\rho = 0,79$
- Masse molaire en g/mol : $M_m = 32,04$
- Pression critique en bar : $P_c = 79,3$
- Extra pure (éthanol absolu)
- Température critique en °C : $T_c = 240$
- Nous avons utilisé un éthanol produit par la société sigma-Aldrich.

III.4. Matériaux

Le phénomène de corrosion correspond à la dégradation d'un métal, ou d'un alliage métallique, par des réactifs gazeux ou en solution. À l'échelle de la planète, chaque seconde, cinq tonnes d'acier sont oxydées en rouille, mélange complexe d'oxydes et d'hydroxydes de fer plus ou moins hydratés. La corrosion est un fléau industriel. On estime en effet que 20 % de la production mondiale d'acier sont perdus chaque année sous forme de rouille. La corrosion de l'acier est favorisée lorsque l'atmosphère est humide et contient des espèces ioniques dissoutes [Habc, 13].

Les deux types d'acier que nous avons retenu dans notre étude sont :

A- Acier doux (A9) : Ce type d'acier est utilisé dans des industries sous forme de tôles noires pour fabriquer des tubes ou tôles galvanisées pour les industries électroménagères.

Sa composition chimique élémentaire en pourcentage massique est indiquée dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.2 : Teneurs en pourcentage des constituants de l'acier (A9) :

Composants	Acier	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	Cr	Ni	Fe
Pourcentage	A9	0,1	0,29	0,04	0,004	0,005	0,07	0,034	0,007	0,011	99,439

B- L'acier inoxydable : c'est un acier austénitique au chrome-nickel. Il est très résistant à la corrosion grâce à la présence du chrome, très ductile et peut être conservé à température ambiante grâce à des éléments d'alliage appropriés dont le plus connu est le nickel [Ortho, 18]. Sa composition chimique élémentaire en pourcentage massique est indiquée dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.3 : Teneurs en pourcentage des constituants de l'acier inoxydable C0400-08 :

Composants	Acier	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Al	Cu	V
Pourcentage	C0400-08	71.2	17.5	8.4	0.7	1.2	0.4	0.3	0.2	0.1

III.5. Préparation des échantillons

III.5.1. Polissage

A. Acier doux A9

Les étapes de préparation sont :

- Couper des plaques de dimension (2x1) cm².
- Polissage au papier abrasif (carbure de silicium) à granulométrie décroissante allant de 80 à 2000, en vue de l'obtention d'un aspect miroir.



Figure III.2 : La polisseuse (Struers Dap-V).

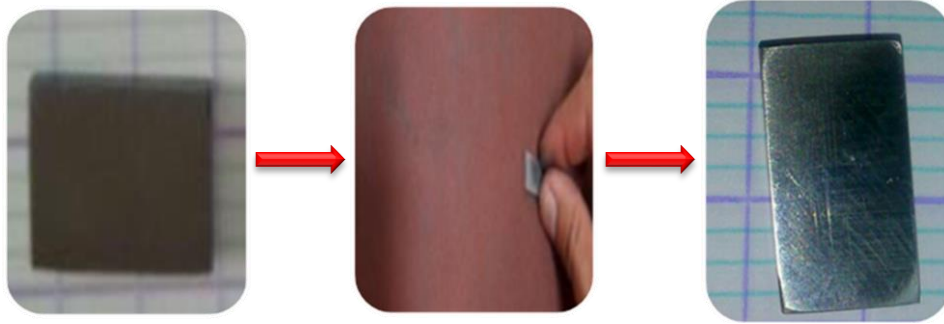


Figure III.3 : Etapes de l'opération de polissage.

B. Acier inoxydable

Dans le présent travail nous avons utilisé des fils en acier inoxydable (figure III.4) ne nécessitant pas de polissage cette acier est étiré au diamant pour obtenir des surfaces lisse et une haute résistance à l'abrasion. Convient à toutes les applications orthodontiques [Ortho, 18].



Figure III.4 : Acier inoxydable C0400-08 [Ortho, 18].

III.5.2. Dégraissage décapage

Après polissage et avant le dépôt des revêtements par trempage-retrait, il est nécessaire d'effectuer une préparation de surface de l'acier. Une gamme de dégraissage-décapage permettra, d'homogénéiser et activer sa surface afin d'accroître sa réactivité, sa mouillabilité et l'ancrage du sol au moment du retrait.

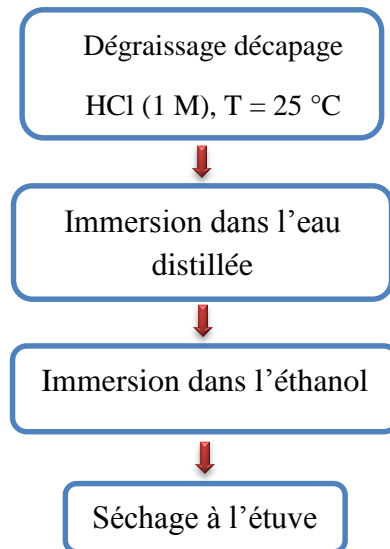


Figure III.5 : Etapes de dégraissage décapage des Acier A9 et C0400-08.

III.6. Nature et conditions de dépôt

La technique de trempage-retrait (dip-coating) est l'un des procédés de dépôt utilisés pour la mise en forme de revêtements sol-gel. Malheureusement dans notre cas le dépôt manuel ne permet pas le contrôle des vitesses d'immersion et de retrait. Nous avons imposé un temps de séjour prolongé, afin de favoriser les réactions chimiques entre l'échantillon immergé et la solution.

Afin de limiter l'évaporation incontrôlée des solvants, les dépôts sont réalisés par trempage-retrait dans des flacons fermés (Figure III.6) et les échantillons y sont maintenus pendant 30 mn. Après immersion, l'échantillon est retiré du sol est laissé sous atmosphère d'éthanol pour les étapes de vieillissement et de séchage.

La profondeur immergée dans le sol est de 1 cm pour les deux aciers, ce qui permet de calculer les surfaces couvertes par le revêtement sol-gel.

Le même mode opératoire a été réalisé pour les deux types d'acier

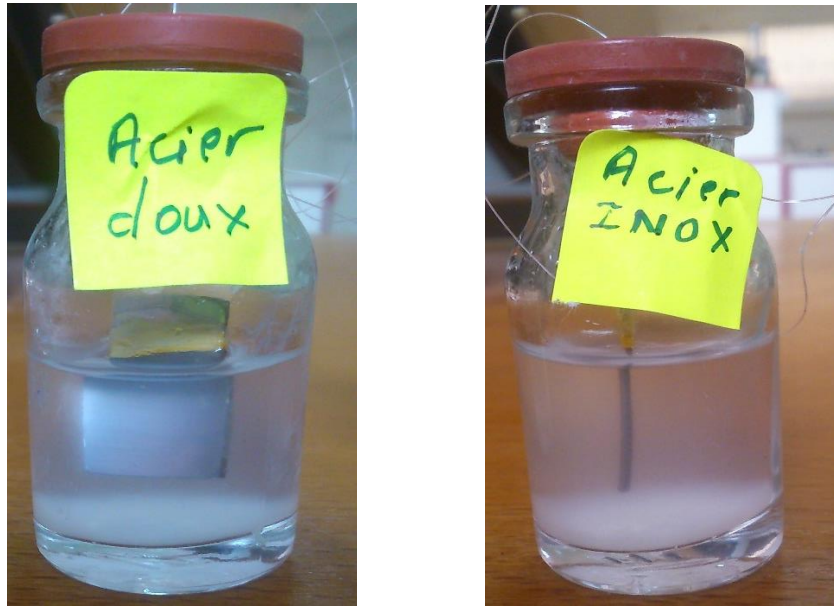


Figure III.6 : Méthode de dépôt des sols sur les deux substrats.

III.7. Elaboration des revêtements Sol-Gel en vue de la protection des aciers

Le procédé sol-gel en phase majoritairement aqueuse, permet de mettre en œuvre un film transparent qui possède l'avantage de pouvoir être appliqué sur une large gamme de substrats (métalliques et polymères), notamment par la technique de dip-coating.

La méthode sol-gel mise en œuvre pour le présent travail consiste à synthétiser des sols à base de :

- A : TMOS/Ethanol/HCl.
- B : TMOS/Ethanol/HCl/ Aérosil.
- C : TMOS/Ethanol/HCl/Liquide ionique (BMIMBF₄).
- D : TMOS/Ethanol/NaOH.

Pour la majorité des synthèses citées dans la littérature [Karo, 09], le catalyseur est l'acide formique, d'un côté cette méthode de synthèse ne nécessite pas l'ajout d'eau et d'un autre côté le produit secondaire de la réaction est le méthanol qui s'évapore facilement, contrairement à la voie hydrolytique ou il faut ensuite évaporer l'eau, ou l'échanger avec un autre solvant.

Dans notre cas le choix de l'acide chlorhydrique en milieu hydrolytique revient au faible retrait des échantillons obtenus, contrairement à la voie non hydrolytique dont l'inconvénient remarqué est leur retrait important [Beng, 15].

Une deuxième synthèse a été réalisée dans les mêmes conditions mais en milieu basique (NaOH) pour mettre en évidence l'effet du catalyseur sur les caractéristiques des monolithes est par la suite du dépôt.

La comparaison des deux catalyseurs (voir chapitre 4) a montré que la synthèse en milieu acide est la plus appropriée pour le dépôt du point de vue :

- Temps de gélification suffisamment long pour nous permettre de faire le dépôt.
- Un retrait faible favorisant l'adhérence du film sol-gel

Le liquide ionique BMIMBF₄ a été utilisé pour son effet d'inhibiteur de corrosion [Beng, 15].

L'aérosil OX 200 a été choisi comme charge constituant un obstacle physique qui limite la corrosion [Kari, 10].

Les gels obtenus sont des disques transparents sans aucune fissure. Toutes ces étapes ont été effectuées à 17 ± 2 °C. La composition des sols est la même pour les xérogels monolithique et pour les xérogels film déposé sur acier

Les gels ont donc été préparés par un processus d'hydrolyse comme indiqué sur l'organigramme suivant :

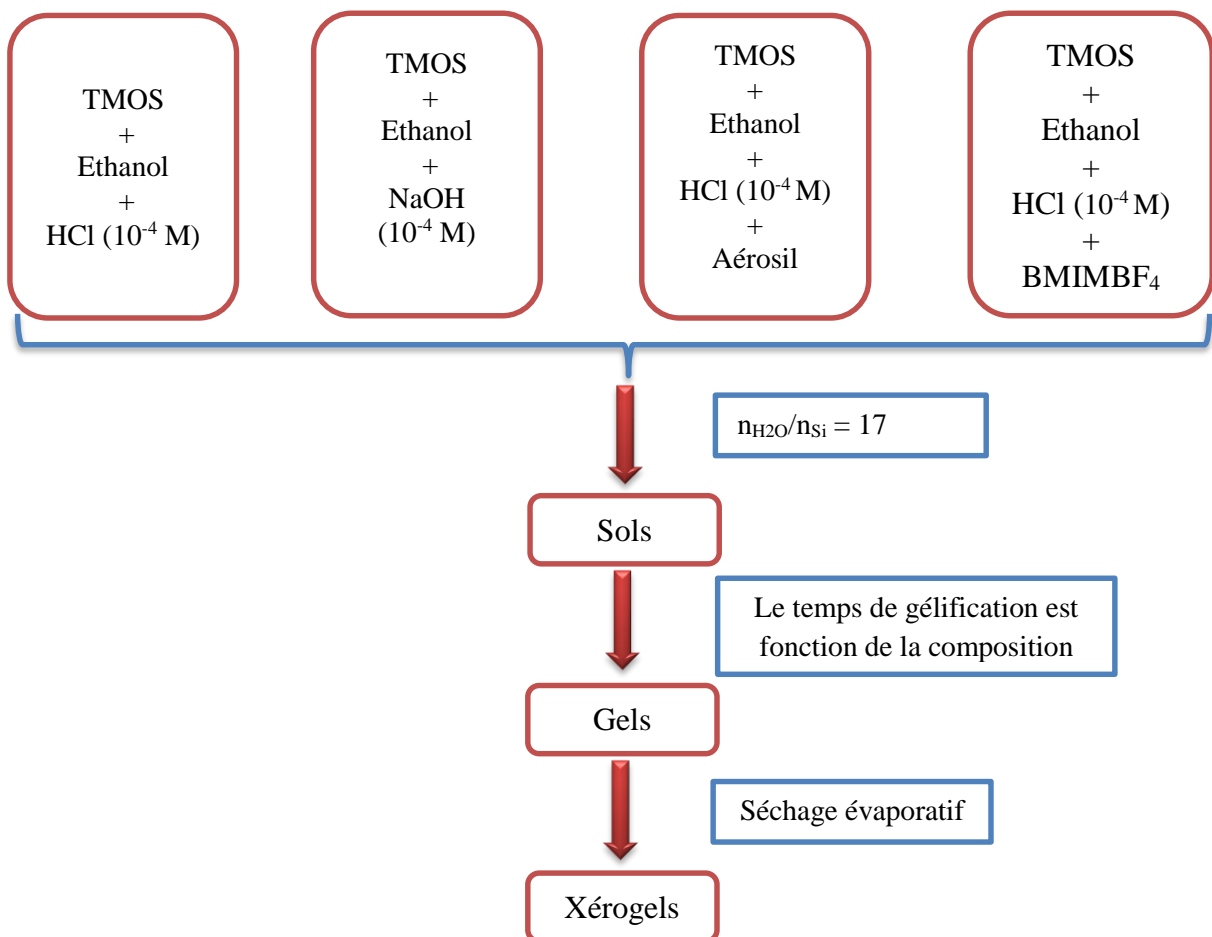


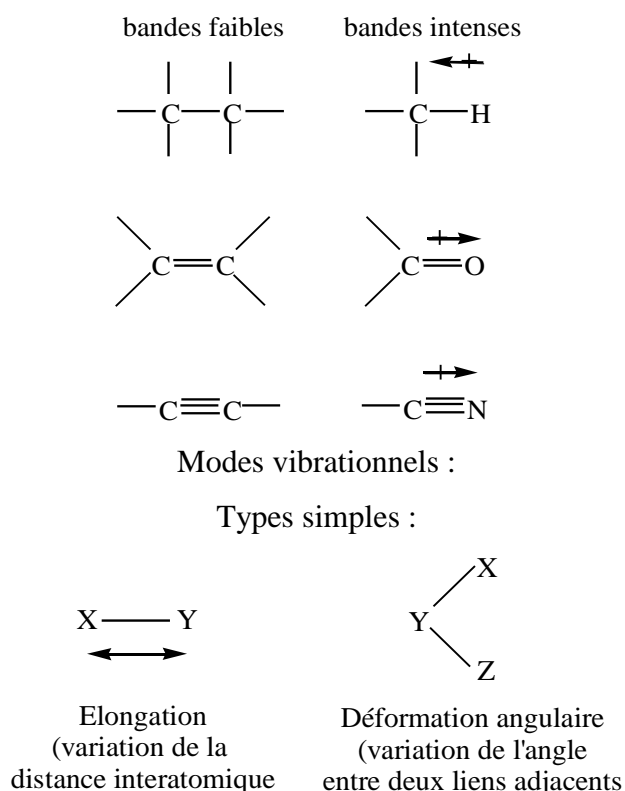
Figure III .7 : Les étapes de préparation d'un xérogel.

III.8. Techniques de caractérisation

III.8.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier transforme infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

De nombreuses molécules organiques ou inorganiques possèdent des modes de vibrations moléculaires dans le domaine infrarouge allant de 200 cm^{-1} à 6000 cm^{-1} . Les modes de vibrations des molécules sont généralement de deux types : vibration d'allongement (symétrique et asymétrique) ou vibration de déformation. Parmi celles-ci, seules sont observées en infrarouge celles qui entraînent des variations périodiques du moment dipolaire de la molécule. Par conséquent, la vibration de liens polarisés donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes de liens non polarisés seront peu ou pas visibles [Chav, 92].



Les groupes d'atomes où au moins deux atomes sont identiques ont deux modes d'élongation et deux modes de déformation angulaire c.-à-d. symétrique et asymétrique. De plus, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan.

Exemple : Modes vibrationnels du groupement méthylène (CH_2) [Chav, 92].

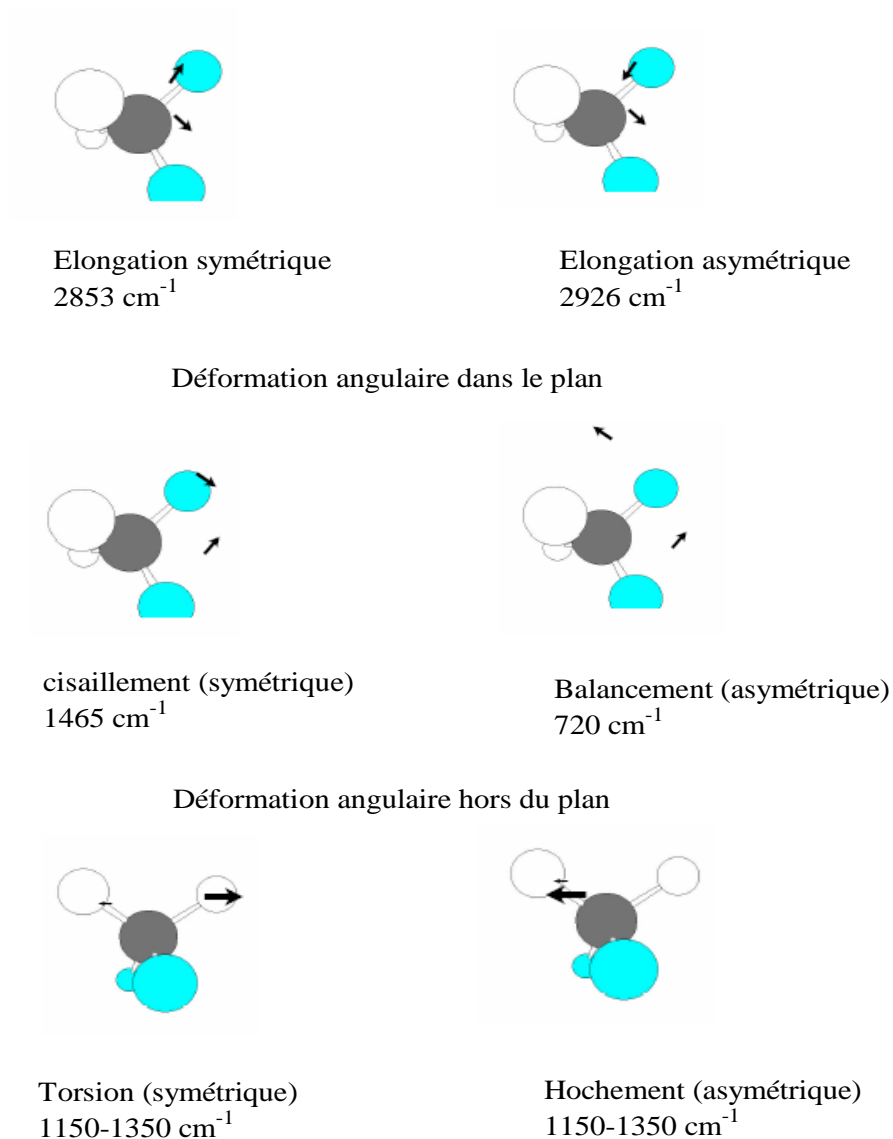


Figure III.8: Modes vibrationnels.

La spectroscopie est la technique la plus couramment utilisée pour analyser les surfaces de silice. Elle peut être employée par exemples pour caractériser les surfaces non modifiées (étude de l'adsorption à la surface de la silice, influence du traitement thermique et de la réhydroxylation ou modifiées par greffage de silanes. La figure 9 présente le spectre infrarouge typique d'une silice de pyrhydrolyse. Les bandes d'adsorption correspondant aux groupements hydroxyles sont toutes comprises entre 3000 et 3750 cm^{-1} . Le pic assez étroit aux alentours de 3750 cm^{-1} est attribué aux silanols libres (isolés et géminés), tandis que les silanols vicinaux et l'eau physisorbée se caractérisent par une large bande d'adsorption entre 3000 et 3750 cm^{-1} .

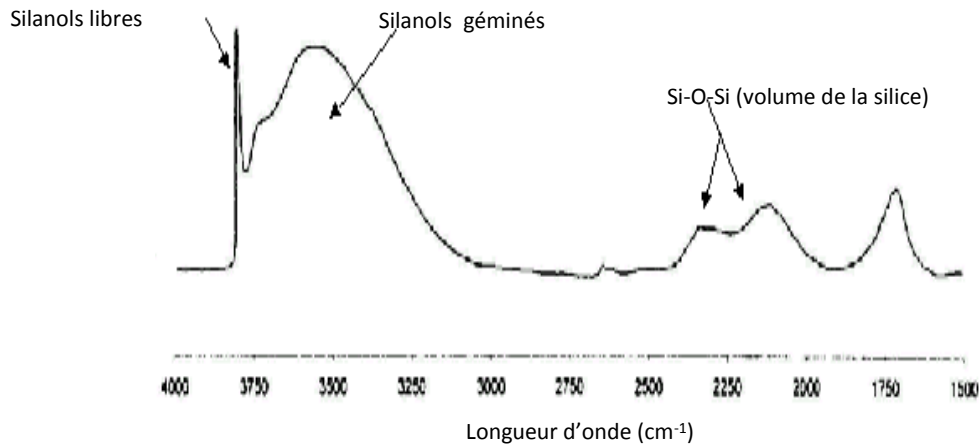


Figure III.9 : Spectre infrarouge d'une surface de silice de pyrohydrolyse ($S= 325 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [Greg,67].

III.8.1.1. Instrumentation

Pour observer les bandes d'absorption correspondant aux composés présents dans nos xérogels nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier, de type Perkin Elmer « Spectrum one » (figure III.10).

Les échantillons sont préparés selon deux méthodes dépendant de leur nature, solide ou liquide :

- Dans le cas des échantillons sous forme de poudre, nous réalisons des pastilles en ajoutant à environ 300 mg de KBr, un prélèvement d'environ 1 mg de l'échantillon ($\approx 0,3\%$). Cette technique peut néanmoins engendrer un phénomène de diffusion plus important pour les valeurs élevées du nombre d'onde si la pastille n'est pas parfaitement transparente.
- Pour les échantillons liquides (TMOS, Ethanol), nous prélevons une goutte que nous plaçons entre deux plaques de KBr.



Figure III.10 : Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

III.8.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) est une technique permettant d'étudier les transitions thermiques des matériaux, On peut ainsi détecter la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion (Figure III.11).

L'analyse par DSC permet de déterminer les températures des transformations (fusion T_f , cristallisation T_c , et transition vitreuse T_g , le taux de cristallinité X_c et l'épaisseur des cristallites L_c . La transition vitreuse est une transformation du second ordre, elle se détermine donc par un changement de pente de la courbe (énergie/température) en marquant un épaulement endothermique, Il faut noter que pour certain matériau lorsque la cristallinité est élevée, la détermination de T_g devient complexe [Runt, 80].

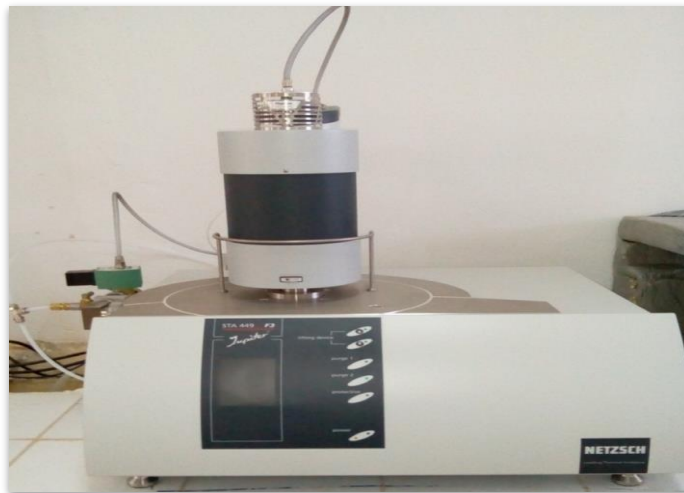


Figure III.11 : Appareil DSC STA 449 F3 NETZSCH.

III.8.2.1. Principe de l'appareil

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux matériaux lorsqu'ils sont chauffés, Cette technique sert à étudier les transitions thermiques, Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand on le chauffe, La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples, Le matériau est chauffé dans un dispositif que l'on retrouve sur le schéma ci-dessous :

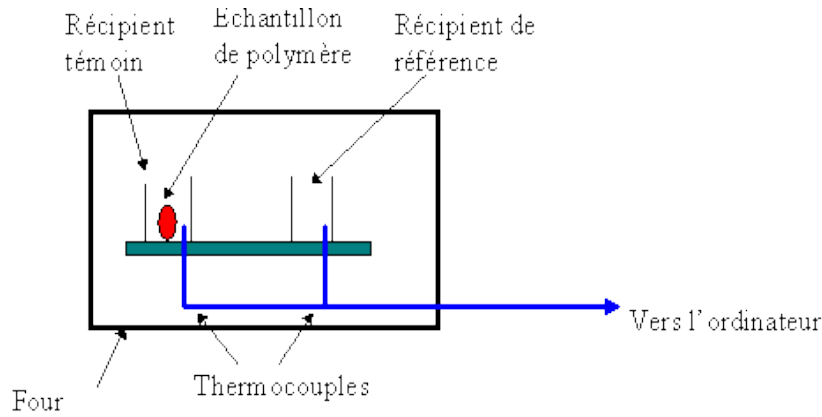


Figure III.12: Schéma de principe d'un appareil de DSC.

Il y a deux récipients, Dans l'un des deux, le récipient témoin, nous mettons notre échantillon de polymère, L'autre, que nous laissons vide, est le récipient de référence, Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à une vitesse comme $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$, Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur, L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence, et les convertit en flux de chaleur [Boua, 72].

III.8.2.2. Explication de la courbe DSC

III.8.2.2.1. La température de transition vitreuse (T_g)

Regardons à titre d'exemple ce qui se produit lorsque nous chauffons un polymère. Après une certaine température, le tracé se décalera soudainement vers le bas, comme ceci :

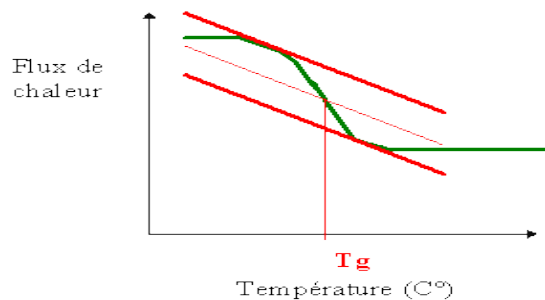


Figure III.13: Localisation de la T_g par DSC.

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur du polymère augmente, Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse et comme nous le savons, les polymères ont une capacité de chaleur plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse, grâce à ce changement de capacité de chaleur

ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse d'un polymère.

On remarque que le changement ne se produit pas instantanément, mais il a lieu sur une plage de températures, Cela rend la détermination exacte de (T_g) plutôt difficile, mais nous utilisons la méthode bien connue des tangentes pour déterminer (T_g), (Figure III.13).

III.8.2.2.2. La cristallisation

Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères sont très mobiles, Ils s'agitent et se tortillent, ne restent jamais en position très longtemps, Quand les polymères atteignent la bonne température, ils ont gagné assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux.

Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer, Cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température.

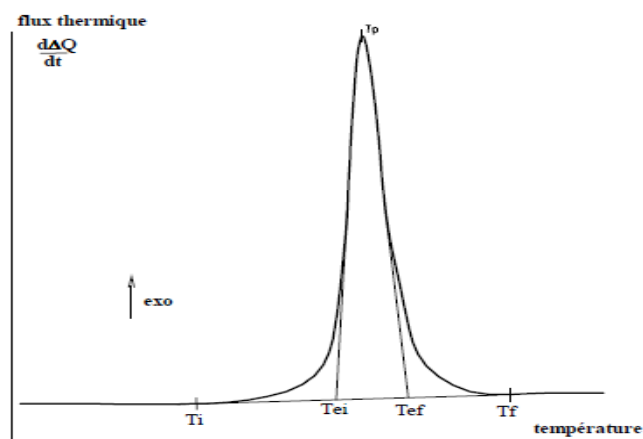


Figure III.14 : Courbe de cristallisation d'un polymère par DSC.

La température au point le plus haut est appelée température de cristallisation du polymère (T_c), Il est également possible de mesurer l'aire du " pic ", qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du polymère.

III.8.2.2.3. La fusion

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement, Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation (T_c), nous atteindrons peut être une autre transition thermique appelée

fusion, Quand nous atteignons la température de fusion du polymère (T_f), ces cristaux de polymère commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent, Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement.

Quand on atteint la température (T_f), il est grand temps de reprendre ce qui a été donné, Il existe une chaleur latente de fusion aussi bien qu'une chaleur latente de cristallisation, Quand les cristaux de polymère fondent, ils ont besoin d'absorber de la chaleur, La fusion est une transformation du premier ordre, Cela signifie que lorsque l'on atteint la température de fusion, la température du polymère ne s'élèvera pas tant que tous les cristaux n'aient pas fondus, Cette absorption de chaleur pendant la fusion (baisse de température au niveau du thermocouple du récipient témoin) apparaît sous la forme d'un grand creux sur notre courbe de DSC.

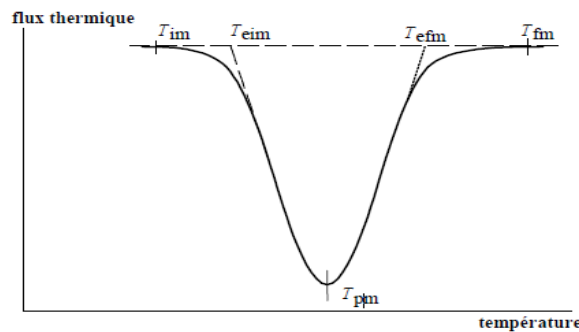


Figure III.15: Courbe de fusion d'un polymère par DSC [Wund, 80].

Ainsi, nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant l'aire de cette crête, La température la plus basse du creux est appelée température de fonte du polymère, (T_f) ; puisque nous devons donner de l'énergie au polymère pour le faire fondre, la fusion est une transition endothermique.

III.9. Analyse thermogravimétrique (ATG)

III.9.1. Principe

La plupart des phénomènes physiques, chimique ou physico-chimique se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température, La thermogravimétrie est donc basée sur une pesée de la masse de l'échantillon, La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps, On dispose de trois variables, la masse m , le temps t et la

température T. Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps (ce qui est le cas ici) [Boua, 72].

III.10. Caractérisation par la méthode électrochimique

III.10.1. Méthodes électrochimiques

Cette méthode est basée sur le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer le courant de corrosion. Les courbes de polarisation sont obtenues par la méthode potentiocinétique.

III.10.1.1. Dispositif

L'analyse électrochimique a été effectuée au niveau du laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des matériaux de l'université de Guelma en utilisant un Potentiostat/galvanostat de type 273A EG et PAR de la société Princeton Applied Research (PAR), ce qui permet d'imposer ou varier un potentiel sur l'électrode de travail qui représente l'acier doux A9 (Acier inoxydable) et donc la mesure du courant circulant entre l'électrode de travail et le contre-courant, associé avec un microordinateur et piloter par le logiciel Voltalab.



Figure III.16 : Potentiostat/galvanostat.

III.10.1.2. Cellule électrochimique

Dans la présente étude on utilise la cellule électrochimique en verre pyrex à trois électrodes de capacité de 50 ml de forme cylindrique, permettant de placer d'une façon fixe et reproductible les différentes électrodes.

Le dispositif électrochimique utilisé est représenté sur la figure III.16, la cellule électrochimique à trois électrodes : une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. Le courant passe entre l'électrode de travail et la contre-électrode, la référence servant à contrôler le potentiel. L'électrode de travail est l'électrode contenant le composé à caractériser. L'électrode de référence est l'ECS saturé.

- ***Electrode de travail (ET)***

Pour réaliser l'analyse électrochimique on utilise une électrode de travail en acier (A9) d'une forme rectangulaire de surface active (1cm²) pour cela l'autre côté de la plaque en acier est recouverte d'un téflon thermodurcissable à l'exception de la surface active.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles.

- ***Electrode de référence (ECS).***

L'électrode de référence la plus souvent utilisée au laboratoire est (ECS). Elle est immergée dans une allonge qui communique avec l'électrolyte de la cellule.

- ***Electrode auxiliaire (EC)***

Assure le passage du courant électrique dans la solution et sa mesure. Elle est usuellement en platine.

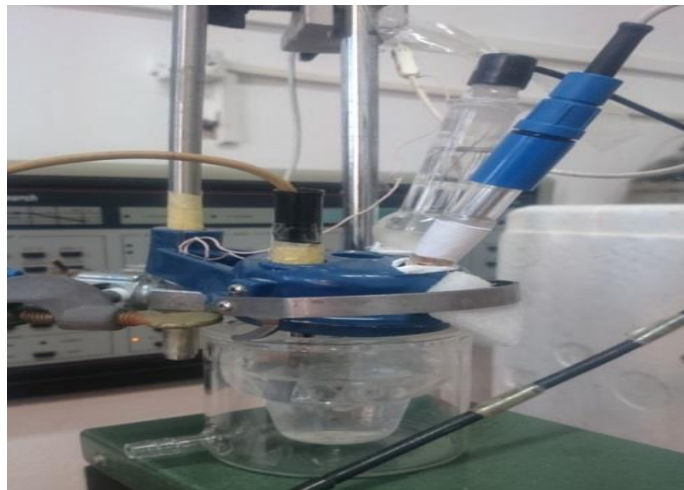


Figure III.17: Cellule électrochimique

III.11. Conclusion

C'est à l'aide des différents procédés expérimentaux présentés dans ce chapitre qu'on est arrivé à évaluer l'effet des différentes compositions sur l'efficacité des dépôts.

IV.1. Introduction

La technique de trempage-retrait (dip-coating) est l'un des procédés de dépôt, utilisés pour la mise en forme de revêtements sol-gel.

La présente étude s'intéresse dans un premier temps à la synthèse et la caractérisation de xérogel simple à base de TMOS, de xérogel composite TMOS/Aérosil, d'ionogels silice/BMIMBF₄ et l'application de ces xérogels en tant que revêtement anticorrosion.

Des caractérisations par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF, calorimétriques différentielle (DSC), Thermogravimétrie (TG) et caractérisation électrochimique, ont été réalisées sur les xérogels déposés sur deux substrats différents : Acier doux A9 et acier inoxydable C0400-08.

IV.2. Caractéristiques physiques

IV.2.1. Etude du temps de gélification

Comme le montre le tableau IV.1, la gélification varie en fonction du type de catalyseur (HCl ou NaOH), la gélification est plus lente en milieu acide qu'en milieu basique.

Dans la totalité des échantillons on a conservé le même rapport molaire H₂O/TMOS pour plus de crédibilité des résultats.

Tableau IV.1 : l'ensemble des quantités des réactifs utilisés et le temps de gélification

Echan	n _{H2O} /n _{TMOS}	Aérosil (g)	BMIMBF ₄ (ml)	TMOS (ml)	Ethanol (ml)	HCl (ml)	NaOH (ml)	Temps de gélification	pH
A	17	-	-	1,5	0,5	3	-	1 nuit	4,6
D	17	-	-	1,5	0,5	-	3	4 min	6,5
C	17	-	0,3	1,5	0,2*	3	-	3h	5,2
B	17	0,0125	-	1,5	0,5	3	-	50 min	6
E	17	-	0,3	1,5	0,2*	-	3	instantanée	6,8
F	17	0,0125	-	1,5	0,5	-	3	instantanée	6,8

* Le volume d'éthanol est remplacé par un volume équivalent de LI.

L'introduction de liquide ionique ou de particules nanométriques (Aérosil OX 200) en milieu acide, a tendance à diminuer le temps de gélification d'une nuit à 50 minutes cela est justifié par la variation du pH.

Un pH trop acide augmente le temps de gélification et inversement [Brin, 90].






La gélification pour les échantillons E et F (milieu basique) est instantanée ce qui ne permet pas leur utilisation comme dépôt sol-gel.

IV.3. Aspect des gels obtenus

Pour tous les échantillons, en présence de tétraméthoxysilane TMOS, quel que soit la composition les gels obtenus en milieu acide sont des disques transparents sans fissures et sans retrait visible.

Pour la synthèse en milieu basique, les échantillons sont fissurés et présentent un retrait plus important.

Tableau IV.2 : Aspect des gels obtenus.

Moule + sol	Compositions des sols	Aspects des gels
	A : TMOS/Ethanol/HCl.	
	B : TMOS/Ethanol/HCl/ Aérosil.	
	C : TMOS/Ethanol/HCl/Liquide ionique (BMIMBF ₄).	
	D : TMOS/Ethanol/NaOH.	

IV.4. Séchage et vieillissement des gels

La période de gélification des sols peut s'étendre de 4 minutes à plusieurs heures selon le milieu de synthèse. Pour ce type de gels le séchage se fait à la température ambiante pendant 15 jours puis dans l'étuve à 60°C pendant deux jours. L'aspect des gels obtenus est représenté dans la figure suivant :



Figure IV.1 : Aspect du xérogel avant et après séchage.

IV.5. Caractéristiques physiques

IV.5.1. La densité

Tableau IV. 3 : Densité au séchage des xérogels.

Echantillons	A	B	C	D
Diamètre (mm)	7,5	8	8,55	8
Epaisseur (mm)	3,5	3,5	3,6	3,6
Masse (g)	0,55	0,613	0,732	0,58
Densité g/mm ³	1,53	1,24	1,29	1,55

La densité des gels A, B et C est plus faible par rapport au gel obtenu en milieu basique D.

La densité du gel en milieu BMIMBF₄ est plus élevée que celle du gel en aérosil OX 200 cela peut être expliqué par le fait que le BMIMBF₄ qui est un LI hydrophile est très difficile à extraire des gels de silice en TMOS d'où une augmentation de la densité par emprisonnement du LI dans les pores du ionogel.

Toutefois, les deux gels composites ont les densités les plus faibles.

IV.5.2. Retrait au séchage

Tableau IV. 4 : Retrait au séchage des xérogels.

Echantillons	A	B	C	D
Diamètre avant séchage	14	14	15	15.8
Diamètre après séchage	7.45	8	8,55	8
Retrait %	47	42	45	50

Le retrait varie dans le même sens que la densité, plus la densité est importante plus le retrait augmente.

Les gels synthétisés en milieu acide ont une structure microporeuse alors que les gels basiques sont mésoporeux, cette mésoporosité est la cause principale d'un retrait plus important [Brin, 90].

En résumé on peut dire que le retrait est proportionnel à la porosité [Brin, 90].

IV.5.3. Détermination de la masse des revêtements

Les gels présentant un temps de gélification supérieur au temps de trempage-retrait soit 30 mn, ainsi qu'un retrait faible ont été sélectionnés pour développer un revêtement sol-gel anticorrosion.

Les masses des dépôts par unité de surface trempée, exprimées en g/cm^2 sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableaux IV.5: Masse de xérogel déposée sur substrat (Acier).

Substrats	Revêtements	Masse de dépôt (g/cm^2)
Acier A9	A	0,0674
	B	0,0148
	C	0,0216
Acier C0400-08	A	0,0009
	B	0,0025
	C	0,0005

Les variations de la masse de revêtement (Tableaux IV.3) soulignent une tendance de l'état de surface des aciers utilisés à augmenter le poids de la couche, plus la surface est lisse plus le revêtement est fin. A titre d'exemple la masse déposée sur le substrat A9/A (0,0674) est plus importante que celle sur l'acier C0400-08/C (0,0005).

IV.6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge IRTF

Les spectres infrarouges sont obtenus au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de type Perkin Elmer « Spectrum one ». Les spectres sont enregistrés en mode transmission dans le domaine des nombres d'onde de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} et avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Les échantillons sont préparés en réalisant des pastilles en ajoutant à environ 300 mg de KBr, un prélèvement d'environ 1 mg de l'échantillon ($\approx 0,3\%$).

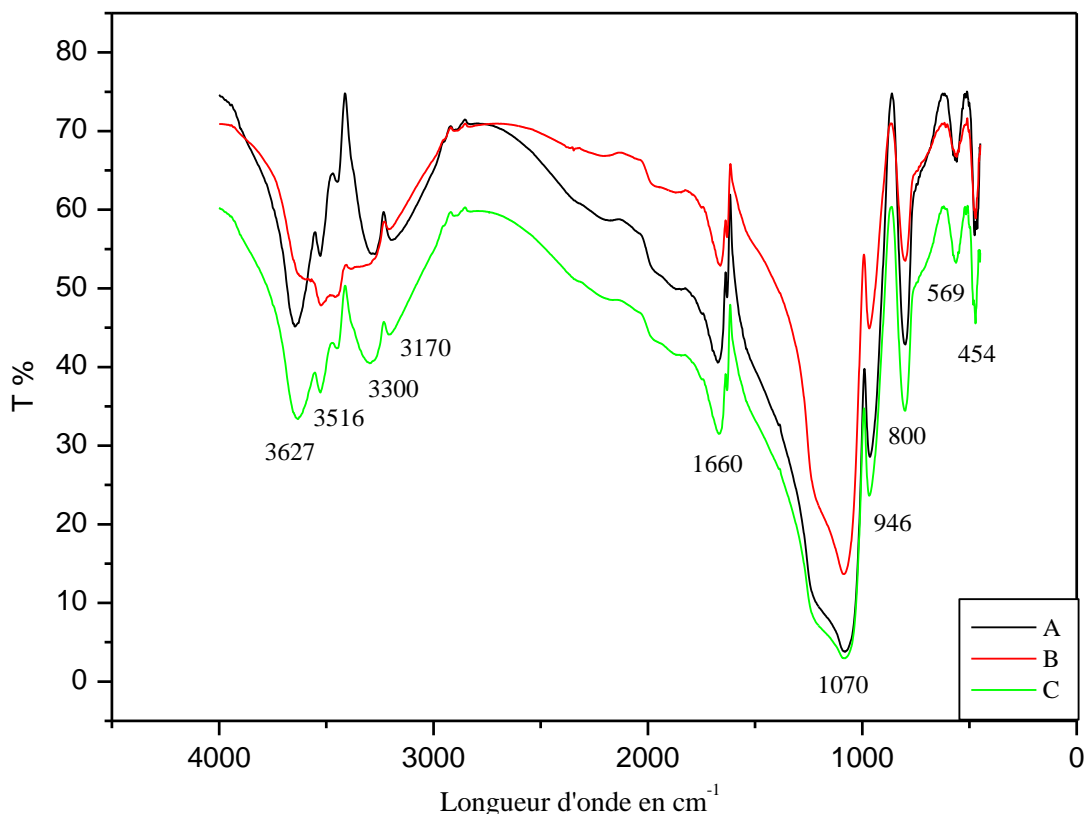


Figure IV.2 : Spectre IRTF des échantillons A : TMOS/Ethanol/HCl, B : TMOS/Ethanol/HCl/Aérosil, C : TMOS/Ethanol/HCl/BMIMBF₄.

Les spectres des échantillons préparés dans différents milieux sont donnés dans la Figure IV.2.

Les spectres de gels de silice présentent plusieurs régions de fréquence :

A. 4000 cm⁻¹ - 3000 cm⁻¹ : Dans cet intervalle, les bandes sont principalement dues aux liaisons ou aux combinaisons des vibrations de Si-OH ou H₂O [Orce, 86 ; Alme, 90]. La large bande d'absorption se compose généralement de superposition de modes de liaisons suivantes [Orce, 86]:

- 3627 cm⁻¹ - correspond à la paire de groupements Si-OH extérieurs mutuellement liés par des liaisons d'hydrogène ou des liaisons Si-OH internes ;
- 3516 cm⁻¹ - assignés aux groupements de silanols lié à une molécule d'eau par des liaisons d'hydrogène ;
- 3500 cm⁻¹ - 3000 cm⁻¹ : correspond aux liaisons d'hydrogène de la molécule d'eau liées entre elles et aux groupements Si-OH.

B. 3000 cm⁻¹ - 1350 cm⁻¹ : Dans cette gamme, les bandes sont assignées aux liaisons et aux combinaisons des vibrations des résidus organiques, de la molécule d'eau et du réseau SiO₂ [Orce, 86 ; Alme, 90]

- 1669 cm⁻¹ correspondent à la combinaison des vibrations du réseau SiO₂.

C. 1300 cm^{-1} - 400 cm^{-1} : Cette région est associée aux combinaisons des vibrations du réseau de silice [Orce, 86 ; Alme, 90].

- 1260 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} - correspondent aux vibrations d'allongements asymétriques des pont Si-O-Si;

- 900 cm^{-1} - 980 cm^{-1} - assignés à la vibration d'allongement des groupements silanols libres sur la surface du solide amorphe ;

- 800 cm^{-1} - 820 cm^{-1} - correspondent aux vibrations d'allongement symétriques des liaisons Si-O-Si appartenant aux structures d'anneau ;

- 450 cm^{-1} - 460 cm^{-1} liés à la vibration de la liaison Si-O-Si.

IV.7. Analyse calorimétriques différentielle (DSC) et Thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermique différentielle (DSC) et thermogravimétrie ont été simultanément mesurées au moyen d'un appareil de type STA 449 F3 NETZSCH. Les échantillons ont été placés dans de petits creusets en Alumine avec l'air comme référence. Les expériences ont été effectuées entre 30 et 1200 °C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous Azote.

Les courbes obtenues pour tous les xérogels, quel que soit le milieu réactionnel sont représentées ci-dessous (*Figure IV.3 et Figure IV.4*).

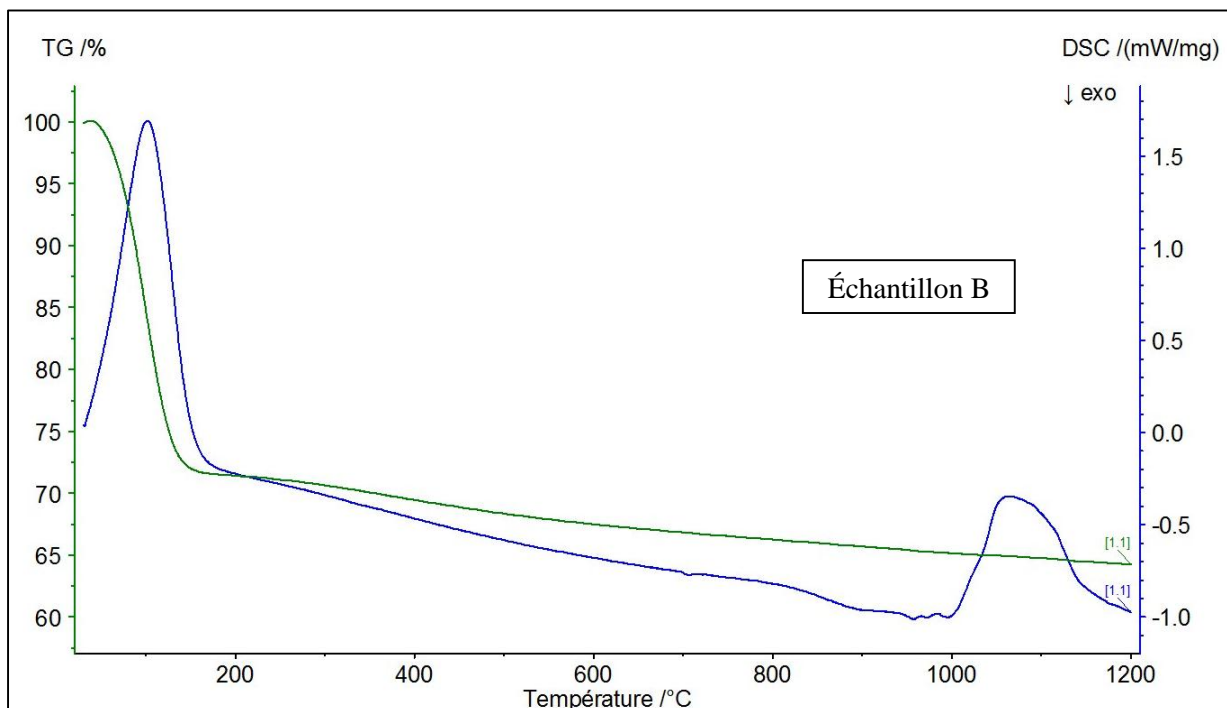


Figure IV.3 : Thermogrammes de l'échantillon B (TMOS/AerosilOX200).

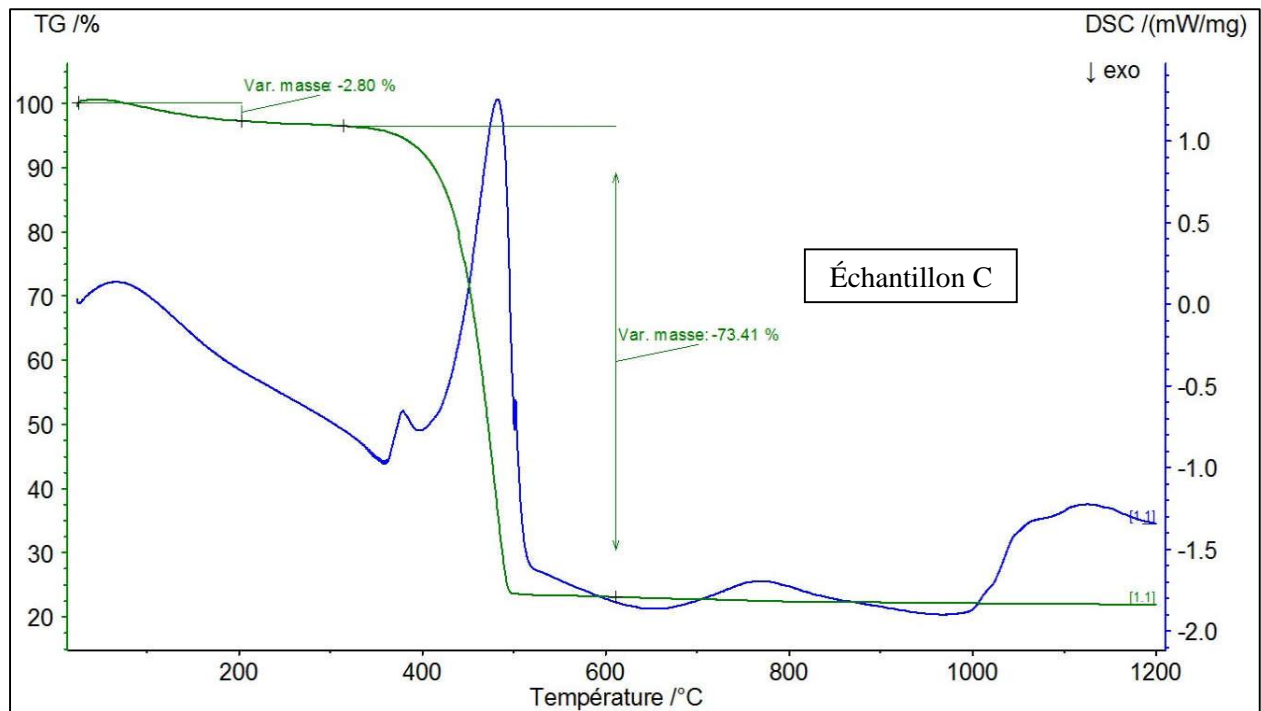


Figure IV.4: Thermogrammes de l'échantillon (TMOS/LI).

Pour le xérogel (revêtement) B, les courbes d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et de la thermogravimétrie (TG) montrent un premier pic endothermique très intense autour de 120°C qui correspond à l'évacuation de l'eau adsorbée sur la surface des gels.

Contrairement à B, l'échantillon C montre un premier pic endothermique de faible intensité qui correspond à l'évacuation de l'eau adsorbée. Sur le même thermogramme et d'après l'étude faite par analyse calorimétrique différentielle sur les LI [Bonh, 96], une tension de vapeur significative ou une décomposition thermique des LI est observée à 400 °C ce qui nous permet d'affirmer que le deuxième phénomène endothermique autour de 400 °C sur les trois thermogrammes peut être attribué à la décomposition des liquides ioniques.

Sur les deux thermogrammes on constate un deuxième pic entre 1000 et 1200 °C qui correspond à une transformation de phase de la silice.

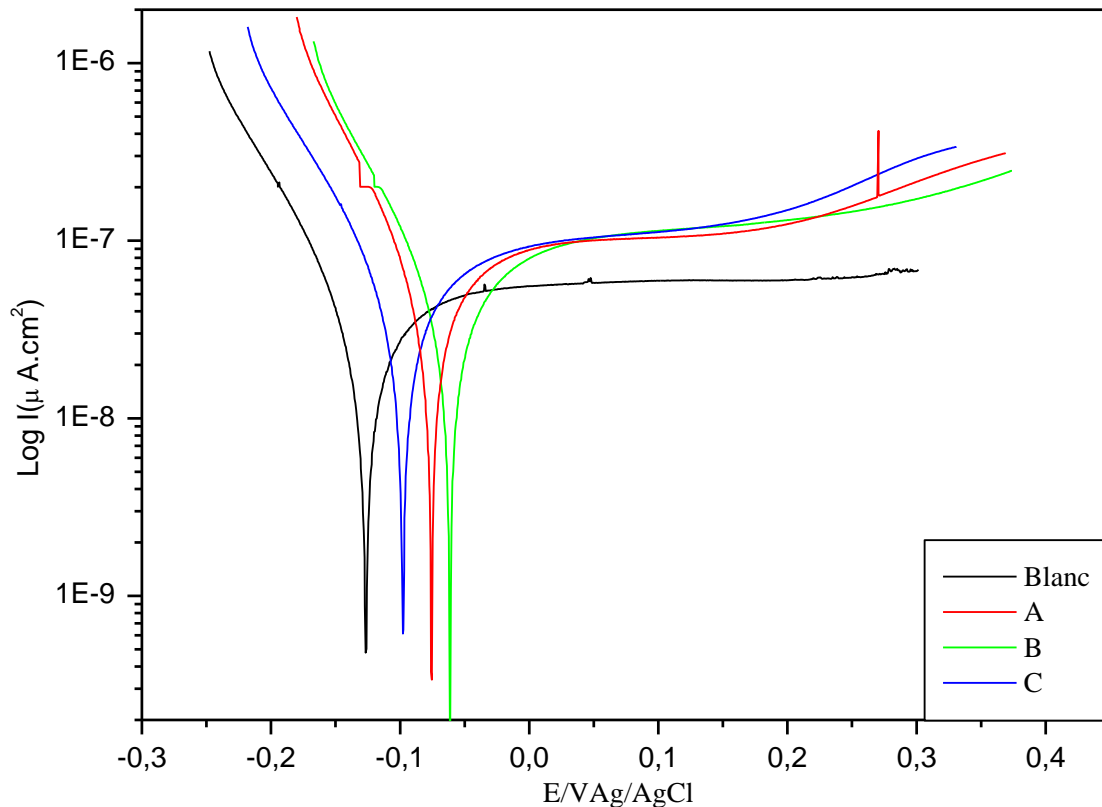
IV.8. Etude électrochimique

Les tests de corrosion ont été effectués afin de comparer les effets du revêtement sol-gel à base de TMOS seul, en présence de BMIMBF₄ et de l'aérosil OX 200 sur la résistance à la corrosion de l'acier A9 et de l'acier C0400-08. Les tracés des courbes de polarisation ont été réalisés pour les trois compositions A, B et C. Durant le test de corrosion, les revêtements ont été immergés dans une solution de NaCl 3,5% à la température ambiante. Les courbes de polarisation obtenues

(Figure IV.5) ont été enregistrées à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . La méthode des droites de Tafel a été utilisée pour calculer les paramètres de corrosion : potentiel de corrosion (E_{corr}) et densité de courant de corrosion (i_{corr}).

IV.8.1. Courbes de polarisation

A- Acier inoxydable



Figures IV.5 : Courbes de polarisation cathodique et anodique en milieu NaCl 3,5% de l'acier inoxydable C0400-08 : A : TMOS/Ethanol/HCl, B : TMOS/Ethanol/HCl/ Aérosil, C : TMOS/Ethanol/HCl/BMIMBF₄.

Pour l'acier inoxydable, il a été constaté un anoblissement du potentiel de corrosion par rapport au substrat nu. Ceci montre qu'une couche de SiO_2 augmente les performances anticorrosion de cet acier.

Sur la figure IV.5 on remarque que l'augmentation de la quantité de silice par introduction de particule nanométrique (Aérosil OX 200, B) a pour effet le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs les plus positives.

Sur le tableau IV.4 on remarque aussi que malgré l'effet inhibiteur de corrosion du LI, l'introduction de l'aérosil et son effet barrière donne un anoblissement meilleur.

Tableau IV.6 : Valeurs des potentiels de corrosion (E_{corr}) et des densités de courant de corrosion (i_{corr}) obtenues à partir des courbes de polarisation (Figure. IV.5).

C0400-08	Blanc	A	B	C
E_{corr}(V)	-0,13503	-0,087	-0,07245	-0,10685
i_{corr} (Acm⁻²)	1,7155 E-8	3,6425 E-8	3,4714 E-8	3,4285 E-8

B- Acier doux A9

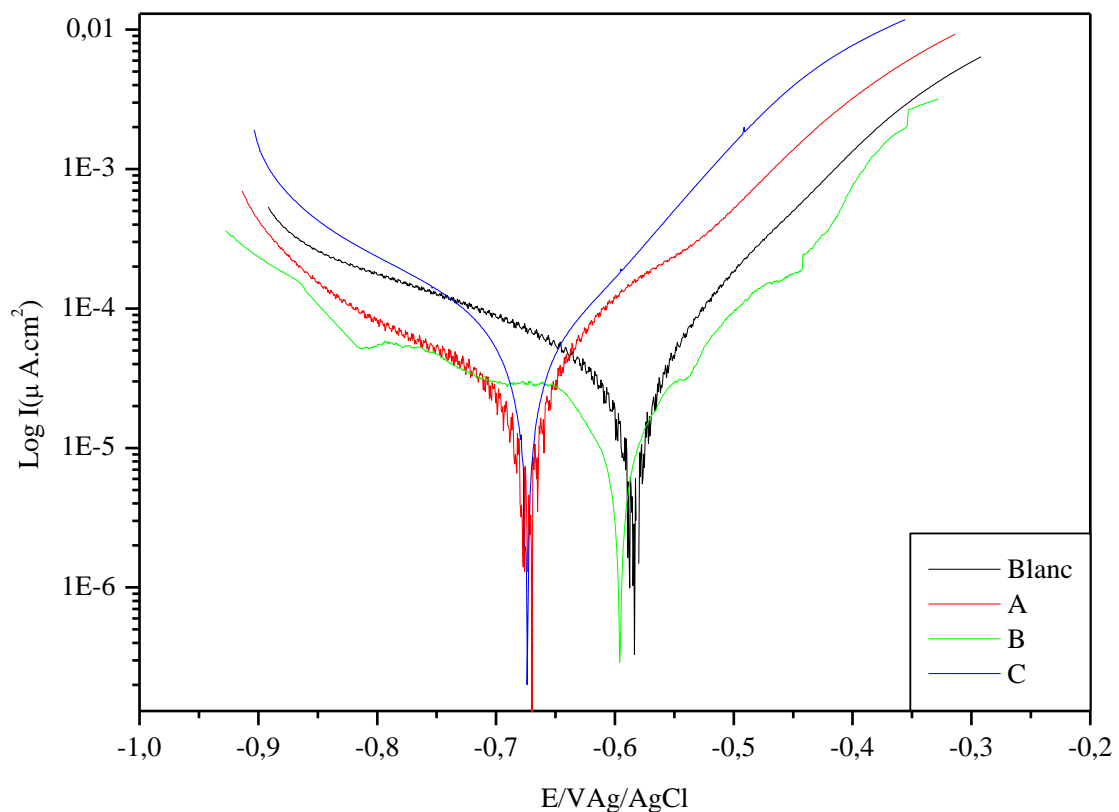


Figure IV.6: Courbes de polarisation dynamique des dépôts sol-gel dans une solution de NaCl 3,5 % à température ambiante, A : TMOS/Ethanol/HCl, B : TMOS/Ethanol/HCl/ Aérosil, C : TMOS/Ethanol/HCl/BMIMBF₄.

L'état de surface de l'acier A9 a fait que le dépôt obtenu n'est pas homogène figure IV.7. Les valeurs des potentiels de corrosion (E_{corr}) et de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) sont présentées dans le tableau IV.4. Ils indiquent que les revêtements obtenus à partir des compositions contenant TMOS/aérosil (B) résistent mieux à la corrosion que ceux obtenus à partir des sols du TMOS/LI (C) et du TMOS seul (A).

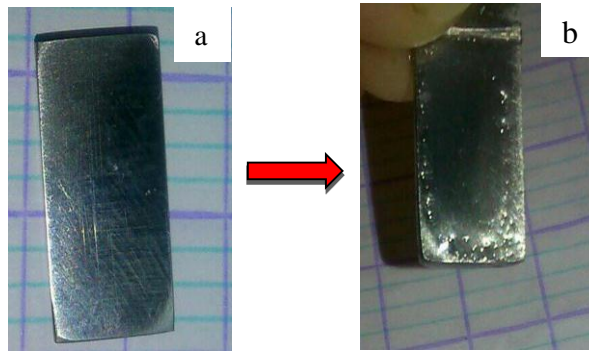


Figure IV.7 : Acier A9 avant et après dépôt.

Sur le tableau IV.7 on remarque que par exemple pour l'échantillon B on a obtenu un gain de résistance à la corrosion de 54 %.

Tableau IV. 7 : Valeurs des potentiels de corrosion (E_{corr}) et de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) obtenues à partir des courbes de polarisation (Figure IV.6).

A9	Blanc	A	B	C
E_{corr} (V)	-0,5433	-0,668	-0,5608	-0,6695
i_{corr} (Acm ⁻²)	2,0960 E-5	1,7378 E-5	0,96623 E-5	2,7874 E-5

IV.9. Conclusion

En conclusion, on peut dire que le revêtement B sur les deux substrats acier inoxydable et acier doux a donné un effet meilleur contre la corrosion.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de synthétiser, via le procédé sol-gel des xérogels simples et composites dont les compositions sont les suivantes :

A : TMOS/Ethanol/HCl.

B : TMOS/Ethanol/HCl/ Aérosil.

C : TMOS/Ethanol/HCl/Liquide ionique (BMIMBF₄).

D : TMOS/Ethanol/NaOH.

Ensuite développer à partir de ces sols un revêtement pour la protection anticorrosion de l'acier doux A9, et de l'acier inoxydable C0400-08 en vue de remplacer les procédés anticorrosion actuels essentiellement à base de chrome hexavalent.

Dans cette optique, nous avons choisi d'explorer les potentialités du procédé sol-gel associé à la technique de dépôt par dip-coating.

Le liquide ionique BMIMBF₄ a été utilisé pour son effet d'inhibiteur de corrosion.

L'aérosil OX 200 a été choisi comme charge constituant un obstacle physique qui limite la corrosion.

Avant chaque dépôt nous avons préparé de manière efficace la surface du substrat pour s'affranchir des impuretés, et oxydes présents en surface par décapage et dégraissage des substrats.

Les résultats de la synthèse ont montré que :

- L'introduction de liquide ionique ou de particules nanométrique (Aérosil OX 200) en milieu acide, à tendance à diminuer le temps de gélification d'une nuit à 50 minutes.
- Pour les gels basiques la gélification est instantanée.
- La densité des gels A, B et C est plus faible par rapport au gel obtenu en milieu basique D (1,55 g/cm³).
- La densité du gel en milieux BMIMBF₄ est plus élevée que celle du gel en aérosil OX 200 soit respectivement 1,29 et 1,24 g/cm³.
- Les gels basiques étant mésoporeux, présentent un retrait plus important que les gels acides.

L'analyse par spectroscopie IRTF à prouver que les xérogels (revêtements) sont majoritairement constitué de groupement siloxane Si-O-Si et de silanol Si-OH.

La DSC révèle quant à elle une stabilité du matériau synthétisé jusqu'à 1200 °C

Pour l'analyse électrochimique et durant le test de corrosion les revêtements ont été immergés dans une solution de NaCl 3,5% à la température ambiante. Les courbes de polarisation prouve que :

- Pour l'acier inoxydable C0400-08, il a été constaté un anoblissement du potentiel de corrosion par rapport au substrat nu. Ceci montre qu'une couche de SiO₂ augmente les performances anticorrosion de cet acier.
- L'augmentation de la quantité de silice par introduction de particule nanométrique (Aérosil OX 200, échantillon B) a pour effet le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs les plus positives.
- Malgré l'effet inhibiteur de corrosion du LI, l'introduction de l'aérosil et son effet barrière donne un anoblissement meilleur.
- Pour l'acier A9 les revêtements obtenus à partir du TMOS/aérosil (B) résistent mieux à la corrosion que ceux obtenus à partir des sols du TMOS/LI (C) et du TMOS seul (A).
- Pour l'échantillon B sur substrat A9 on a obtenu un gain de résistance à la corrosion de 54 %.

Le revêtement B sur les deux substrats acier inoxydable et acier doux a donné un effet meilleur contre la corrosion.

Références bibliographiques

- [AFNO, 00] AFNOR «Corrosion des métaux et alliages : terme principaux et définition »NF EN ISO8044, Paris, AFNOR(2000).
- [Agre, 98] P. Agren, J.B. Rosenholm, "Phase behavior and structural changes in tetraethylorthosilicate-derived gels in the presence of polyethylene glycol, studied by rheological techniques and visual observations, *J. Colloid and Interface Science*, 1998, 204, 45-52.
- [Almei, 90] R.M. Almeida, C.G. Pantano, *J. Applied Physics*, 1990, 68, 4225.
- [Anno, 13] M. Annou, Mémoire magister « Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (Ni-Al₂O₃) », Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2013.
- [Beng, 15] N. Bengourna, thèse « Synthèse, caractérisation et modélisation des aérogels desilice et des ionogels de silice /Emimac » Université 8 Mai 1945 Guelma, 2015.
- [Bent, 06] F. Bentiss, « hétérocycles penta atomiques : synthèses organiques, études des propriétés inhibitrice de la corrosion et des propriétés complexantes », Habilitation à diriger des recherches (HDR), Université de Lille, 2006.
- [Boua, 72] R. Bouaziz, A.P. Rollet, *L'analyse thermique tome 1 : Les changements de phase*, Gauthier-Villars, 1972, 62.
- [Boum, 17] F. Boumegue, D. Iabbassen, Mémoire de fin d'études « Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie » Université A. MIRA – Bejaia, 2017.
- [Bras, 09] G. Brasse, C. Restoin, J-L. Auguste, S. Hautreux, J-M. Blondy, A. lecomte, F. Sandoz, C. Pedrido, *Opt. Mater.* 2009, 31, 765–768.
- [Brin, 90] C.J. Brinker, G.W. Sherer, *Sol-Gel Science, the physics and chemistry of Sol-Gel processing*, Academic press, San diego, 1990.
- [Camb, 12] J.B. Cambon, thèse « Elaboration et caractérisation de revêtements anti-corrosion par voie sol gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD », Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2012.
- [Chav, 92] M. Chavanne, A. Jullien, G. J. Beaudou, E. Flamand, *Chimie organique expérimentale*, 1992, 358.
- [Colb, 86] M.W. Colby, A. Osaka, and J.D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids* 82, 1986, 37.
- [Coll, 08] Cahier Technologique sol-gel. De F. Collignon - Centre de Recherche Technologiques en Chimie-CERTECH .26 Février 2008.
- [Elba, 00] H. Elbakouri, Mémoire pour l'obtention du Diplôme d'étude supérieures en enseignement supérieur « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique », Université Mohammed 1 – Oujda Maroc, 2000.
- [Fiau, 02] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, *Inhibiteurs de corrosion, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)*, Hermès Science Publications, Paris, 2002, 245.
- [Greg, 67] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area, and porosity*, Academic press, London, 1967.
- [Grun, 07] M. Grundwürmer, O. Nuyken, M. Meyer, J. Wehr, N. Schupp, *Wear* 41, 2007, 318-329.
- [Habc, 13] A. Habchi, Mémoire master académique, « Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu H₂ SO₄ 20% », Université Kasdi Merbah Ouargla, 2013.

- [Hann, 18] L. Hannachi ; W. Dafri, Mémoire de fin d'études « Les Liquides Ioniques Inhibiteurs De Corrosion Efficace Sur l'acier A9 Dans Un Milieu Acide : Une Approche Ecologique » Université 8 Mai 1945 Guelma, 2018.
- [Hoss, 10] S.M. Hosseinalipour, A. Ershad-langroudi, Amir Nemati Hayati, A.M. Nabizade-Haghighi, Prog. Org. Coat., 67 ,2010 , 371-374.
- [Houd, 14] B. Houda, Mémoire magister « Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destines aux appareils à pression »Université Skikda,2014.
- [Iler, 79] R.K. Iler, The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry, John Wiley & Sons, New York, 1979, p.866.
- [Jia, 00] W. Jia, H. Liu, S.P. Felofilov, R. Meltzer, J. Jiao, J. AlloysCompd. 311, 2000, 11.
- [Kari, 10] Karine Joncoux-Chabrol, thèse « Synthés Et Fonctionnalisation De Phyllosilicates De Type Talc :Applications A Des Revêtements Sol-Gel Pour La Protection Contre La corrosion » Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010 .
- [Karo, 09] A.Karout, A.C.Pierre, J. Sol-Gel. SciTechnol. 49, 2009, 364.
- [Kher, 08] S. Kherraf, Mémoire de magister « comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs » Université de Skikda, 2008.
- [Khou, 08] F. Khoukhi, « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz) », Mémoire de magister, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, 2008.
- [Land, 93] D. Landolt « corrosion et chimie de surface des métaux » presse polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne ,1993.
- [Lee, 94] G.R. Lee, J.A. Crayston, J. Mater. Chem. 7, 1994, 1093.
- [Lepa, 00] J.F. Lepage, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J.P. Frank, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly , G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. Van Landeghem, Catalyse de contact conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels, Technip, 112.
- [Lian, 01] H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu, S. Wang, J. Mater. Sci. Lett. 20 ,2001, 1081.
- [Liva, 00] J. Livage, Revue VERRE, 6, 2000, 5.
- [Lópe, 08] D. A. López, N. C. Rosero-Navarro, J. Ballarre, A. Durán, M. Aparicio, S. Ceré, Surf. Coat. Tech, 202, 2008, 2194-2201.
- [Maga, 11] Magaly Henriquez Gonzalez, thèse « Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂ » l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011.
- [Meif, 11] Vincent Meiffren, thèse « Développement de nouveaux revêtements anti-corrosion sur alliages dezinc par des voies sol-gel en milieu aqueux ou faiblement solvanté », Université De Toulouse, 2011.
- [Nath, 73] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, 1973.
- [Ohta, 94] B. Ohtani, K. Iwai, S.-I. Nishimoto, T. Inui, J. Electrochem. Soc. 141, 1994, 2439.
- [Orce, 86] G. Orcel, J. Phalippou, L.L. Hench, J. Non-Crystalline Solids, 88, 1986, 114.
- [Ortho, 18] Orthodonticsproduct Catalogue, Wire and wireforms. 14^{ème} édition Anglaise 2018.
- [Oula, 13] A. Oulabbas, Mémoire de magister « nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement », université de Souk-ahras, 2012-2013.
- [Pail, 97] F Paille, Thèse « Xérogels de silice dopés par des nanocristaux de CdS. Elaboration, caractérisation structurale et propriétés optiques », Juin 1997.
- [Phali, 87] J. Phalipou , Une nouvelle voie de synthèse d'oxyde: application aux verres, L'industrie céramique, 813, 1987, 131 -138.

- [Pohl, 85] E. R. Pohl, F.D. Osterholtz, Molecular Characterisation of Composites Interfaces, Kruna G. Ishida H. Plenum, New York, 1985.
- [Popo, 03] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives » Corros. Sci. 45,2003, 33.
- [Quin, 07] M. Quinet, B. Neveu, V. Moutarlier, P. Audebert, L. Ricq, Prog. Org. Coat. 58 ,2007, 46-53.
- [Robe, 99] Robert Perin, Jean Pierre CCHARFF, «Chimie industrielle », 2^{ème} édition, 1999,240
- [Runt, 80] J. Runt et I.R. Harrison;’’Thermal analysis of polymers ‘’Methods of experimental physics,16 (B), Polymer Crystal Structure and Morphology, Fava R.A, Academic Press New York, 1980.
- [Varg, 79] C.VARGEL «le comportement de l’aluminium et de ses alliages» DUNOD Technique,1979, 25-105.
- [Wund, 80] B.Wunderlich, ‘’Macromolecular physics, volume 3 :Crystal melting’’ ,Academicpress, New York,1980.

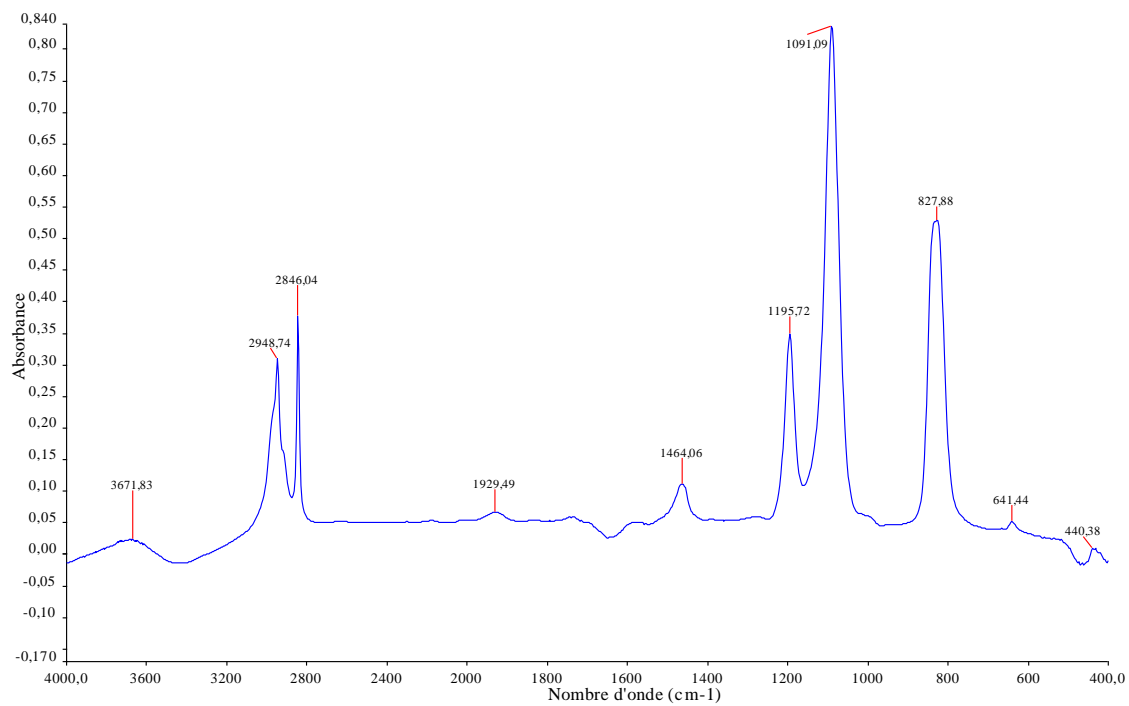
Annexe I

Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques

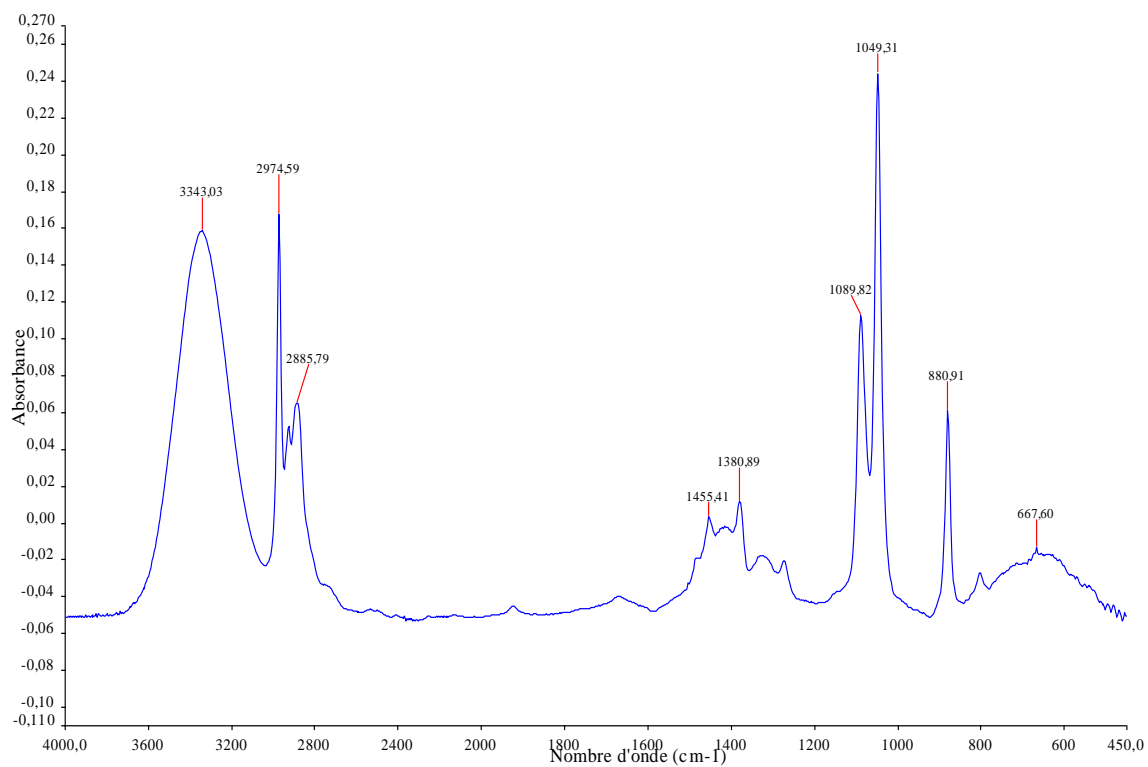
Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x <i>stretching</i>	2950-2850
	CH _x <i>déformation</i>	1500-1400
Insaturé	CH _x <i>stretching</i>	3050-3000
	C=C <i>stretching</i>	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique <i>bending</i>	800-750
Alcool	OH <i>stretching</i>	3400 (large)
	C-O <i>stretching</i>	1050-1250
	OH <i>déformation</i>	(1 ^{aire} < 2 ^{aire} < 3 ^{aire} < Phénol)
Cétone	C=O <i>stretching</i>	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O <i>stretching</i>	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O <i>stretching</i>	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH <i>déformation</i>	950-900
Sel de l'acide	COO ⁻ <i>stretching antisymétrique</i>	1615-1650
	COO ⁻ <i>stretching symétrique</i>	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH <i>stretching</i>	3400-3300 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	NH <i>déformation</i>	1650-1550 (1 ^{aire} > 2 ^{aire} > Arom.)
	C-N <i>stretching</i>	1350-1250 (1 ^{aire} < 2 ^{aire} < Arom.)
Amide	NH <i>stretching</i>	3350-3070 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	C=O	1680-1630
	NH <i>déformation</i>	1650-1515 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	C-N <i>stretching</i>	1180-1040 (1 ^{aire} < 2 ^{aire})
Nitrile	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S <i>stretching</i>	740-690
	SO ₂	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

Annexe II

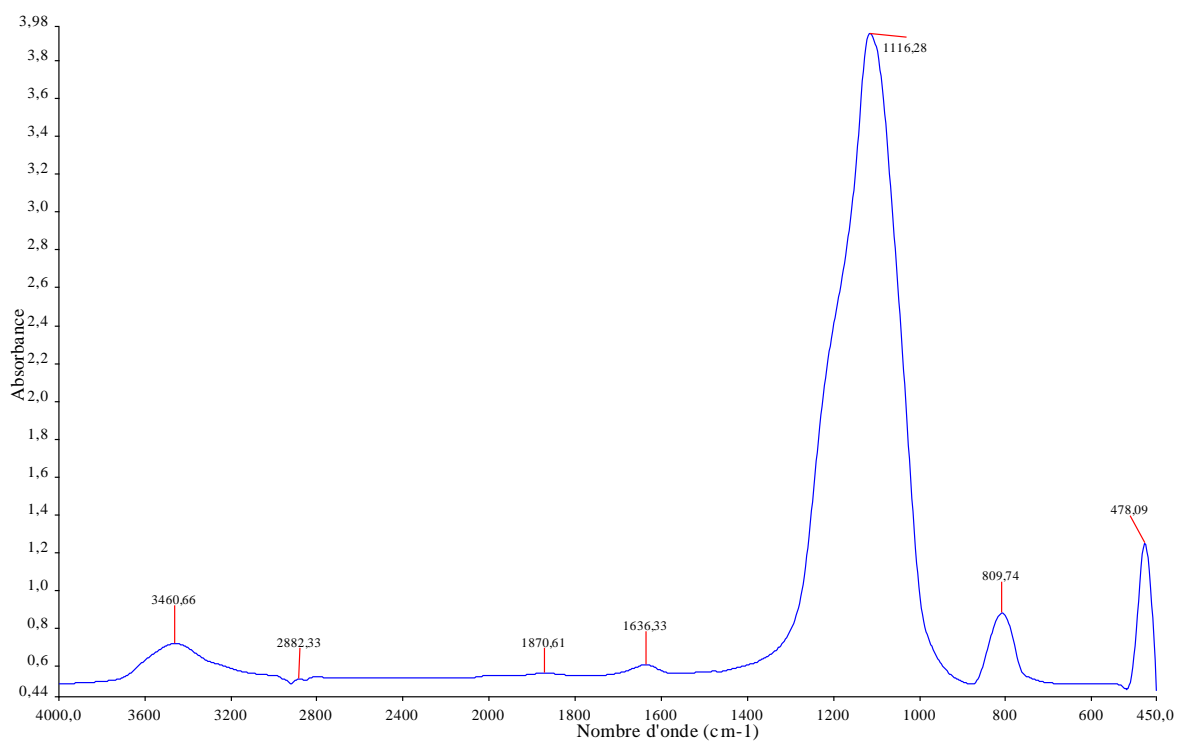
Spectres et thermogramme des réactifs de base



Spectre infrarouge du Tetraethoxysilane TMOS



Spectre infrarouge de l'éthanol



Spectre infrarouge de l'Aérosol OX 200

Résumé

La voie sol-gel est une méthode de synthèse mais également un procédé de dépôt en phase liquide.

L'objectif de ce travail est de synthétiser, via le procédé sol-gel des xérogels simples et composite à base de TMOS, LI et aérosil OX200. Ensuite développer à partir de ces sols un revêtement pour la protection anticorrosion de l'acier doux A9, et de l'acier inoxydable C0400-08 par la méthode dites dip-coating.

Les dépôts ont été caractérisés par spectroscopie IRTF, DSC, ATG et caractérisation électrochimique.

Les résultats ont montré que le milieu acide est le plus adéquat pour les revêtements et que le dépôt TMOS/Aérosil OX200 sur les deux substrats acier inoxydable et acier doux a donné un effet meilleur contre la corrosion.

Mots clés : Sol-gel, Trempage-retrait, TMOS, Aérosil OX 200, Liquides ioniques, IRTF, DSC, ATG.

Abstract

The sol-gel technique is a synthesis method, but also a process to deposit liquid phase.

The objective of this work is synthesis via the sol-gel process of simple and composite xerogels based on TMOS, LI and aerosil OX200. Then develop from these sols a coating for the corrosion protection of A9 mild steel and C0400-08 stainless steel according to the dip-coating method.

The coatings were characterized by spectroscopy FTIR, DSC, ATG and electrochemical characterization.

The results showed that the acid medium is the most suitable for coatings and that the TMOS / Aerosil OX200 coating on both stainless steel and mild steel substrates gave a better effect against corrosion.

Keywords: Sol-gel, Dip-coating, TMOS, Aérosil OX 200, Ionique Liquids, IRTF, DSC, ATG.