Les Entretiens de Toulouse
Rencontres Aérospatiales

RESCOLL
Centre Technologique

La rupture technologique des Sol-Gel pour la protection anticorrosion

Florent Deliane (RESCOLL)

Philippe BELLEVILLE (CEA)

Mercredi 18 avril 2012

Plan

- Présentation de RESCOLL
- La corrosion
- Le procédé sol-gel comme solution
- Un exemple de solution anticorrosion intégrant la synthèse d'un matériau par procédé Sol-Gel
- Conclusion

Rescoll en quelques lignes

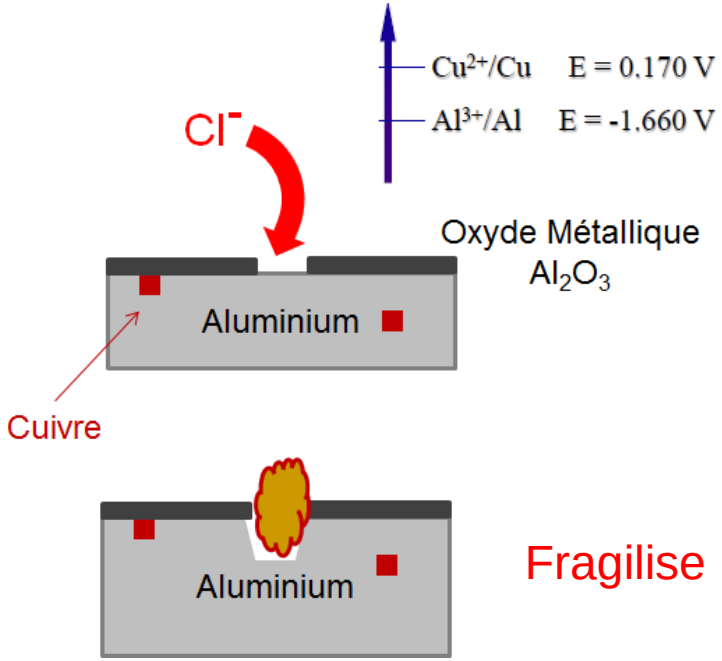
- Centre technologique spécialisé dans les matériaux non-métalliques et plus particulièrement les polymères
- 3 services :
  - Analyse (physico-chimique, thermique, thermomécanique, mécanique, comportement au feu).
  - Recherche et Développement.
  - Formation (collage - diplomante, Traitement de surface) habilitée par l'European Welding Foundation.
- Compétences :
  - Assemblage par collage.
  - Transfert Thermique/ comportement au feu.
  - Polymère conducteur.
  - Matériaux avancés (compostites, formulation).
  - Surface/ revêtement.
  - Chimie Durable (matériau éco-conçu, ACV, démontabilité d'assemblage collé)

Rescoll en quelques lignes

- 45 personnes permanentes dont 3 thèses CIFRE.
- 32 personnes dédiées à la technique.
- 4 millions € de CA en 2011.
- Plus de 1300 m² de laboratoire.
- Implantation à Pessac et à Lyon.
- Accrédité ISO 9001 et COFRAC (ISO 17025:2005 – essais sur plastiques et composites à matrice organique).
- Certifié NADCAP.

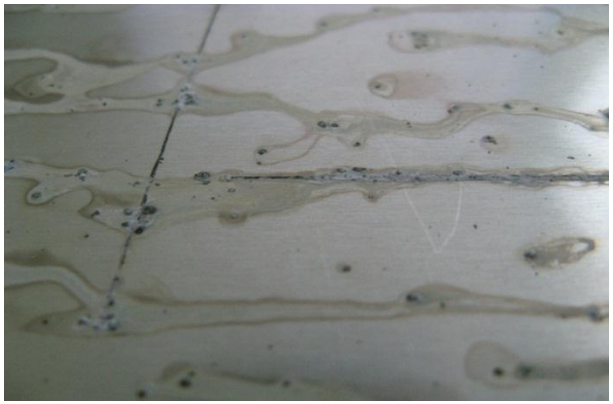
Corrosion : Phénomène

- Mécanisme de corrosion (exemple de l'aluminium)



- Ensemble de réactions d'oxydo-réduction dues à des différences de potentiels électrochimiques
- Adsorption des ions halogénures (Cl^-)
- Oxydation de l'aluminium
- Réduction de l'aluminium via la présence d'oxygène issue de l'eau en $Al(OH)_3$
- Apparition de piqûre de corrosion

Fragilise le métal



Exemple de plaque d'aluminium corrodée mise en vieillissement au brouillard salin

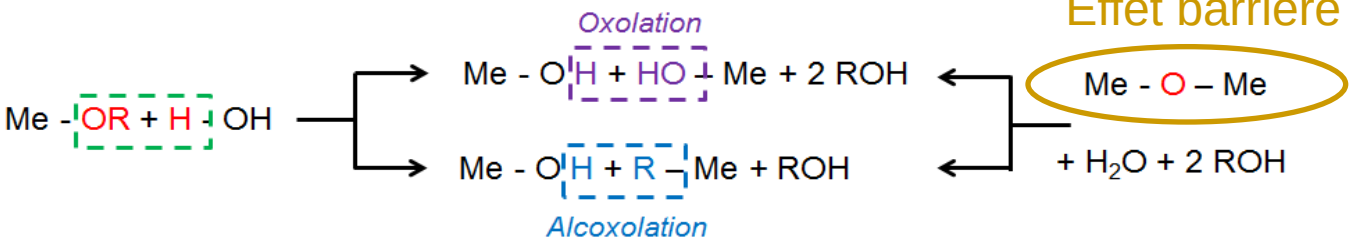
Corrosion: Problématique actuelle

- A ce jour, utilisation de traitement par anodisation ou conversion ou de peinture à base de Chrome Cr(VI)
- Chrome Hexavalent Cr(VI) : Composé Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique
- Les réglementations (REACH, RoHS…) visent à limiter son utilisation
- Trouver de nouvelles solutions
- Intérêt de la synthèse de matériau par voie Sol-Gel

Sol-Gel
Intérêt pour la protection à la corrosion

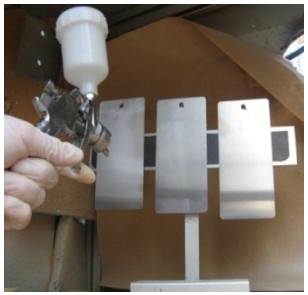
- Transformation d'un « sol » en un réseau 3D appelé « gel »
- Hydrolyse et condensation en phase aqueuse

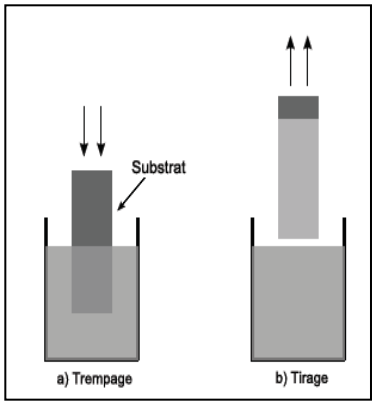
Interface substrat
Effet barrière



- Obtention d'un vernis en solution

- Déposable par Aspersion ou trempage sur de grande surfaces ou des formes complexes

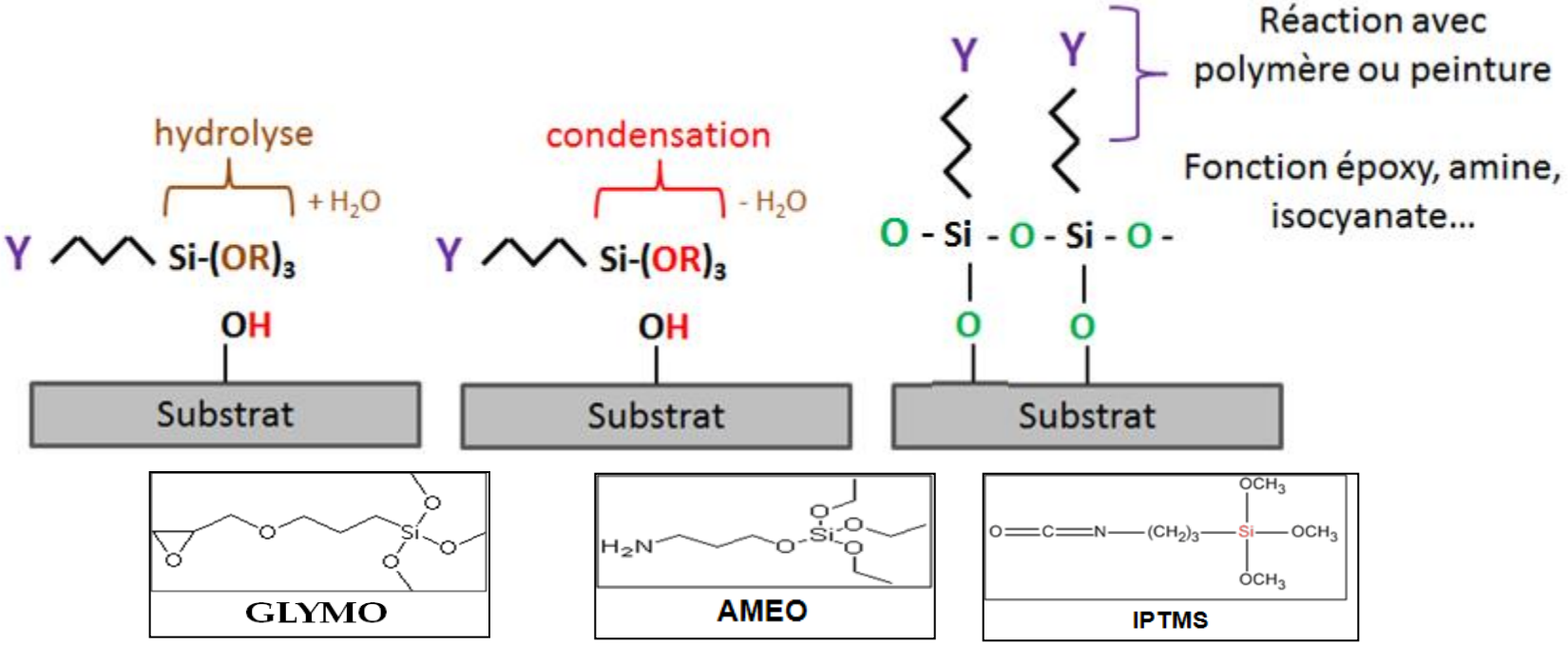




- Recuit à température modérée :
  - ➢ matériau purement inorganique ou hybride.

Sol-Gel
Fonction primaire d'adhésion

- Déjà utilisé comme primaire d'adhésion de colle ou peinture sur surface métallique[1].

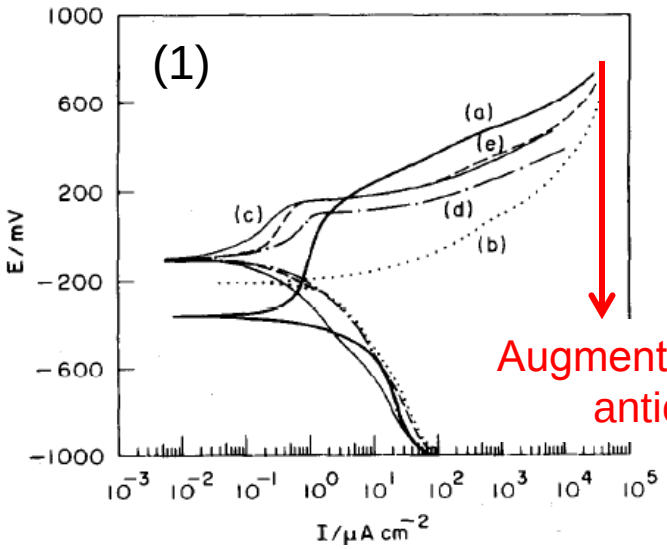


- Bonne Adhésion/ interface sur substrat métallique.

(1) Brevet US 5 958578, US 5 869141

Sol-Gel
Protection à la corrosion

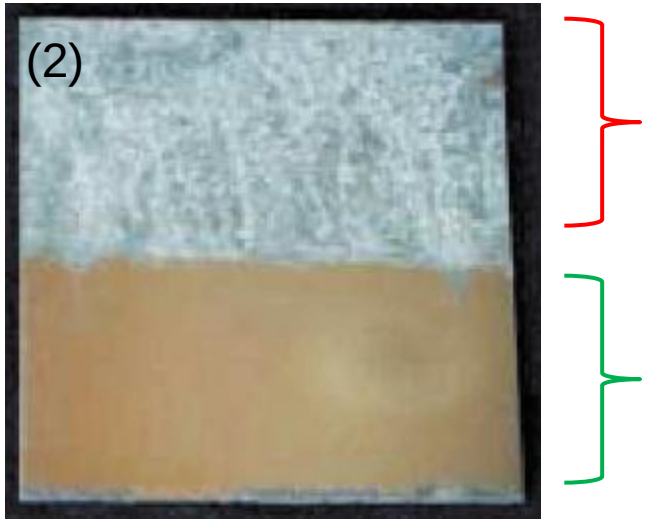
- 1er travaux menés au milieu des années 1990[1],[2]



Courbes potentiomètriques pour une immersion de Fer 316L dans du NaCl (3%)

(a) Fer 316 L nu
(b) Fer 316 L avec Traitement thermique
(c), (d) et (e) Fer 316 L avec Sol-Gel

Augmentation de l'effet anticorrosion



Non protégé

Protégé

Vieillissement de 200h au brouillard salin de substrat d'aluminium 2024 T3

(M3)

(1) M. Atik et AL. Ceramics International 21 (1995) 403
(2) Y.J Du et Al. Prog. Org. Coat. 41(2001) 226

Sol-Gel
Protection à la corrosion

- Matériaux purement Inorganiques
  - Oxyde métallique type SiO2, ZrO2, Al2O3, TiO2…

	SiO_2 (1)	ZrO_2 (2)
Substrat	Alliage fer AISI 304	Alliage fer 304
Epaisseur	150 nm	700 nm
Rôle	Limiter l'oxydation et la corrosion en milieu acide	Bonne résistance chimique
Performance	Augmentation de la résistance chimique du substrat (X2)	Augmentation de l'effet barrière (X8)

- Point faible :
  - Température de mise en œuvre élevée (400 – 800°C).
  - Présence de contrainte dans le revêtement pour une épaisseur > 1 µm.
  - Faïençage/ craquelure du revêtement dû aux contraintes.

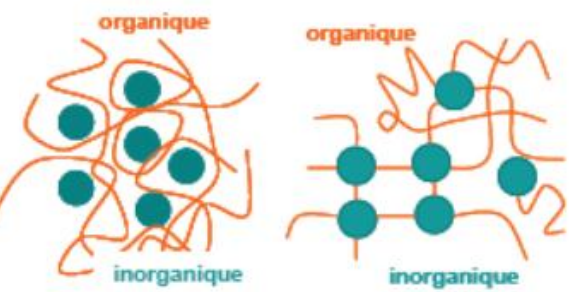
(M3)

(1) J. Masalski et Al.Thin Solid Films, 349 (1999) 186
(2) F. Perdomo et Al. J. Sol–Gel Sci. Technol., 15 (1999) 87

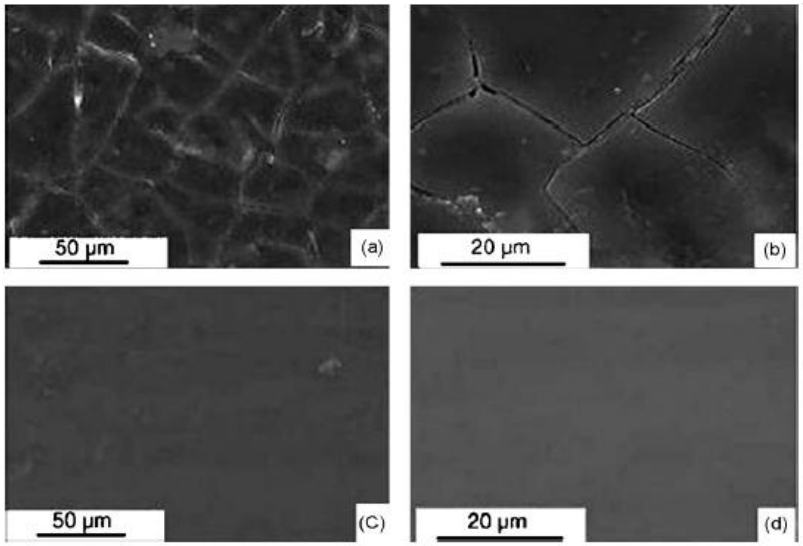
Sol-Gel
Protection à la corrosion

- <u>Matériaux dit Hybride Organique-Inorganique</u>
  - Limiter les défauts des matériaux purement inorganiques.
  - Présence d'une partie organique dans le matériau.
  - Fort intérêt dans le domaine des revêtements depuis une quinzaine d'années.

Hybride



Classe I Classe II



(a), (b)
purement inorganique

(c), (d)
Hybride classe 2

- ➢ Disparition craquelure
- ➢ Epaisseur plus importante
- ➢ Mise en œuvre à plus basse température
- ➢ Flexibilité dans la formulation (ajout d'inhibiteur)

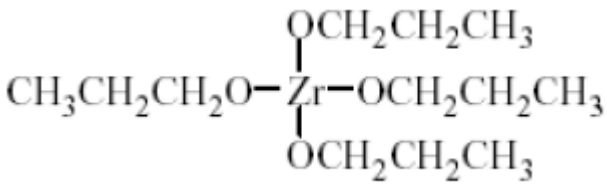
→ Amélioration protection

(M3)

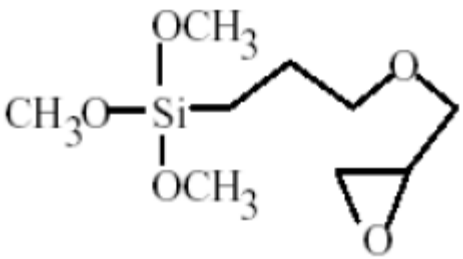
(1) Mammeri F (2003), PhD Thesis
(2) L. Jianguo et Al. Surf. Coat. Technol., 200 (2006) 4967

Sol-Gel
Protection à la corrosion

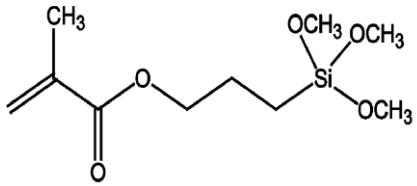
- Exemples de précurseur utilisé pour obtenir des matériaux hybrides de classe II :



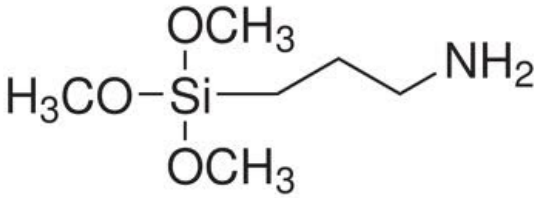
Tetraproxide de Zirconium



Glycidoxypropyltrimethoxysilane
Glymo



Méthacryloxypropyltrimethoxysilane
MAPTMS



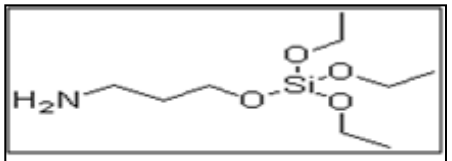
Aminopropyltrimethoxysilane
AMEO

Autres…

Sol-Gel
Protection à la corrosion

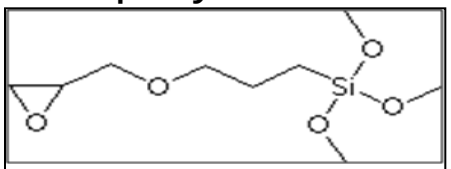
	Matrice Amino Silane (1)	Matrice Epoxy Silane (2)	Matrice Silane Méthacrylate (3)
Substrat	Al 2024 T3	Al 2024 T3	Al 2024 T3
Epaisseur	3 - 4 µm	30 - 50µm	3-4 µm
Performances **Brouillard Salin**	Primaire 336 h sans piqûre Primaire + peinture 1000h sans piqûre/ pas de délamination	Aucune apparition de corrosion Après 336 h	

Amino silane



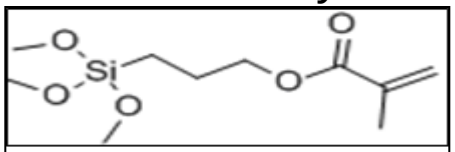
AMEO

Epoxy silane



GLYMO

Silane Méthacrylate



MAPTMS

(M3)

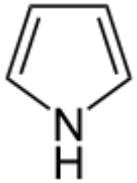
(1) D. Zhu et Al. Prog Organic Coat 49 (2004) 423
(2) Y.J Du et Al. Prog. Org. Coat. 41(2001) 226
(3) Varma et Al. Thin Solid Films 2010

Sol-Gel
Protection à la corrosion

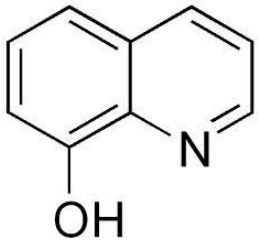
- Renforcer les propriétés anticorrosion des matériaux hybrides par ajout d'agent anticorrosion.

- Quelques exemples d'agent anticorrosion:

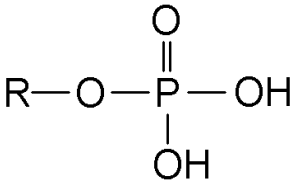
azole



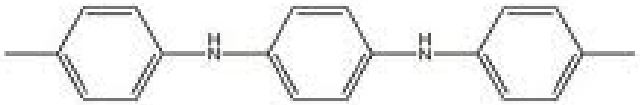
Hydroxyquinoline



- Sel de Cérium
- Composé azole et dérivés
- Phosphate de zinc, aluminium, strontium…
- Polyaniline
- Hydroxyquinoline et dérivés…



phosphate



Polyaniline

Sol-Gel
Protection à la corrosion

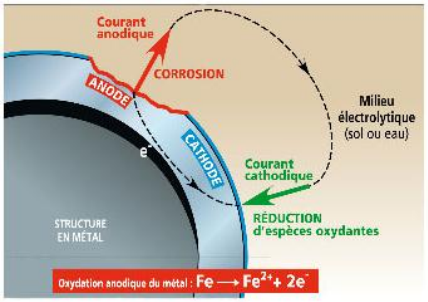
	Inhibiteur Cérium(1)	Inhibiteur dérivé azole (2)	Inhibiteur Polyaniline(3)
Substrat	Al 3003	Al 2024 T3	Al 2024 T3
Matrice	Amino silane	Epoxy silane	Epoxy silane
Epaisseur	2 - 3 µm	2 - 3 µm	10 - 15 µm
Performances **Brouillard Salin**	Sans Inhibiteur: 980h. Avec Inhibiteur: 2000h	X	Sans Inhibiteur: 168h. Avec Inhibiteur: 500h
Performances **Impédance Electrochimique**	Amélioration Barrière (x100)	Amélioration Barrière (x10)	Amélioration Barrière (x100)
		Caractère auto-cicatrisant	

(M3)

(1) T. Sugama J.Coat.Tech 2 (2005) 649
(2) E. Roussi et Al Surf. & Coat. Tech. 10 (2011) 3235
(3) R. Akid et Al. Elec. Acta 5 (2011) 2483

Sol-Gel
Protection à la corrosion

- <u>Revêtement sacrificiel</u>



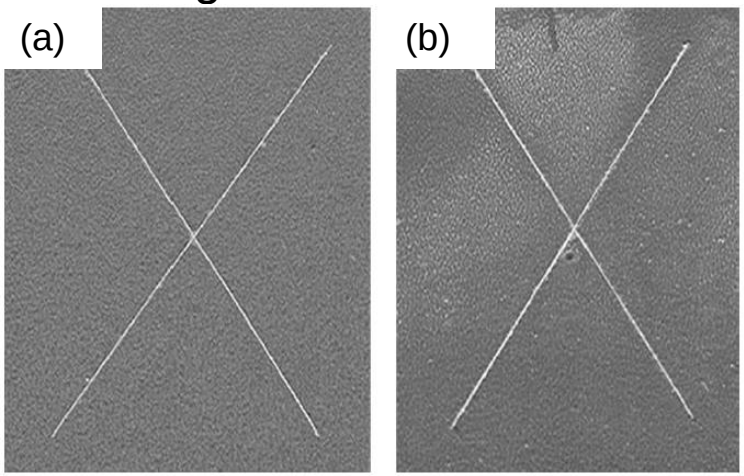
La pile de corrosion

- Présence de pigment métallique (Zinc, Aluminium, magnésium…) sacrificiel dans la matrice inorganique ou hybride
- Protection cathodique:
  - ✓ Diminuer la différence de potentiel entre le métal et l'électrolyte.
  - ✓ Favoriser une attaque préférentielle du pigment / métal.
- Protection de l'acier à l'aide de pigment base Zinc [1] et de l'aluminium à l'aide de pigment base Magnésium [2].

<u>Vieillissement au brouillard salin (700H) d'éprouvette d'aluminium 2024-T3 avec[2]</u> :

(a) un revêtement base pigment Magnésium

(b) sans



(M3)

(1) T. Wen-Ta, Appl. Surf. Sci., 187 (2002) 154
(2) K.H. Wuet Al. Surf. Coat. Technol., 201 (2007) 5782

Sol-Gel
Protection à la corrosion

- <u>Avantages des matériaux hybrides:</u>
  - ✓ Plus grande flexibilité dans la formulation.
  - ✓ Peut jouer le rôle de primaire d'adhésion.
  - ✓ Température de mise en œuvre modérée (<200°C).
  - ✓ Epaisseur des dépôts plus importante / matériaux purement inorganiques.
  - ✓ Création de liaison forte entre le substrat et le revêtement.
  - ✓ Interface métal/ revêtement assurant la protection (barrière) à la corrosion.
  - ✓ Possibilité de renforcer les performances anticorrosion en ajoutant des pigments inhibiteurs ou sacrificiel.

Sol-Gel
Quelques produits commerciaux

- La gamme de produit BoeGel développé par Boeing.
  - Primaire anticorrosion et d'adhésion.
  - Produit sous licence Socomore.
- La gamme de produit GEOMET de DACRAL.
- La gamme de produit SIVO d'EVONIK,

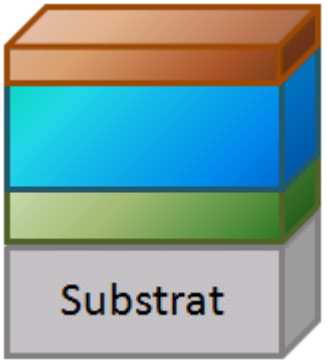
SMILE

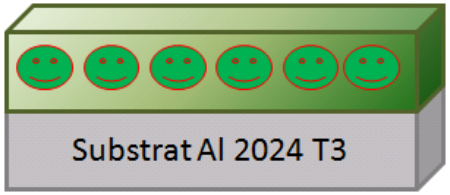
Revêtement de protection à la corrosion

- *Projet DGE/FUI porté par RESCOLL.*
- *Budget de 3M€, 9 partenaires.*

Systèmes actuels

- Traitement chromate
- Primaire
- Finition Top Coat





Actif

Multifonction

Sprayable

Sans Chromate

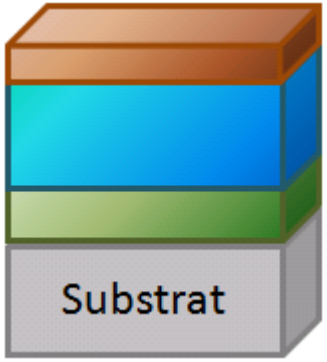
MonoCouche hybride Organique
Inorganique intégrant une partie Sol-Gel

- Remplacer les peintures anticorrosion à base Chromate.
- Gain en masse : économie.
- Développer un revêtement de protection **: Anticorrosion** et **Antibactérien**.

SMILE

Revêtement de protection à la corrosion

Aujourd'hui



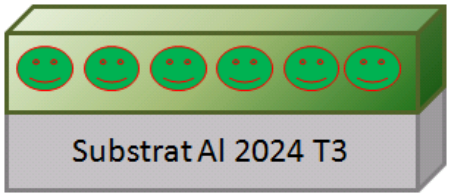
- Finition Top Coat
- Primaire
- Traitement chromate

Caractère antimicrobien apporté par les Chromates

Caractère anticorrosion apporté par les Chromates

Conserver les propriétés antimicrobiennes et anticorrosion tout en éliminant les chromates

Revêtement SMILE

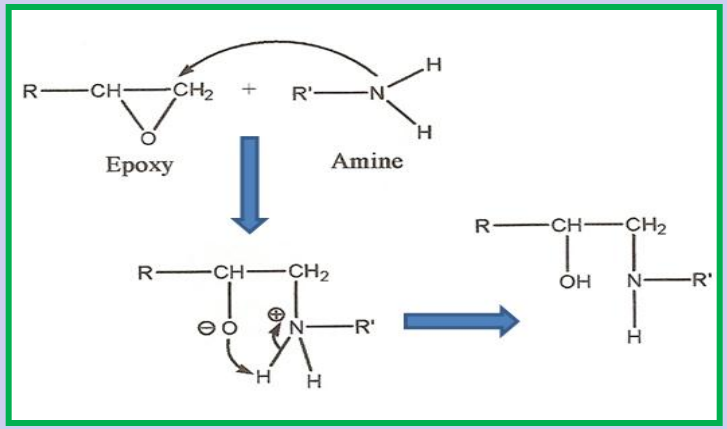


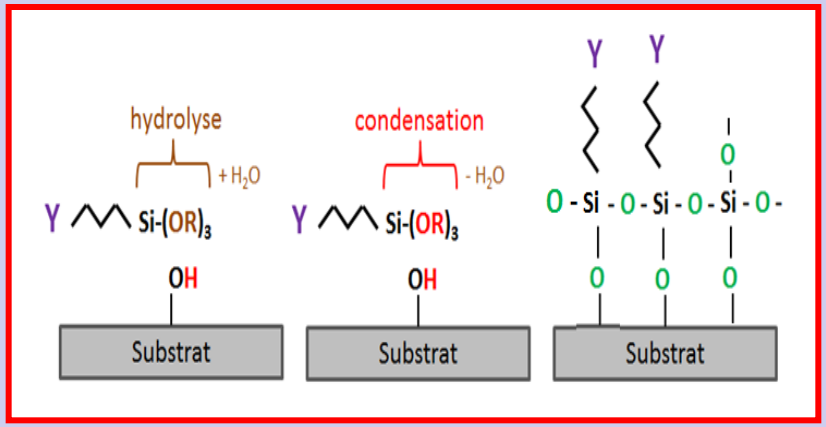
- Une protection anticorrosion apportée par :
  - ✓ Une protection passive : effet barrière.
  - ✓ Une protection active : pigment anticorrosion
- Une protection bactériologique:
  - ✓ Le revêtement inhibe la croissance des bactéries
  - ✓ Le revêtement n'est pas une source nutritive pour les bactéries.

SMILE

Revêtement de protection à la corrosion

Matériau hybride **Organique**-**Inorganique** de classe II
Dont la partie inorganique est synthétisée par procédé Sol-Gel





(2) Définit l'interface Revêtement Substrat

(1) Matériau définissant le revêtement

Les propriétés anticorrosion dites passives sont apportées par

(1) le matériau définissant le revêtement

(2) l'interface revêtement/ substrat

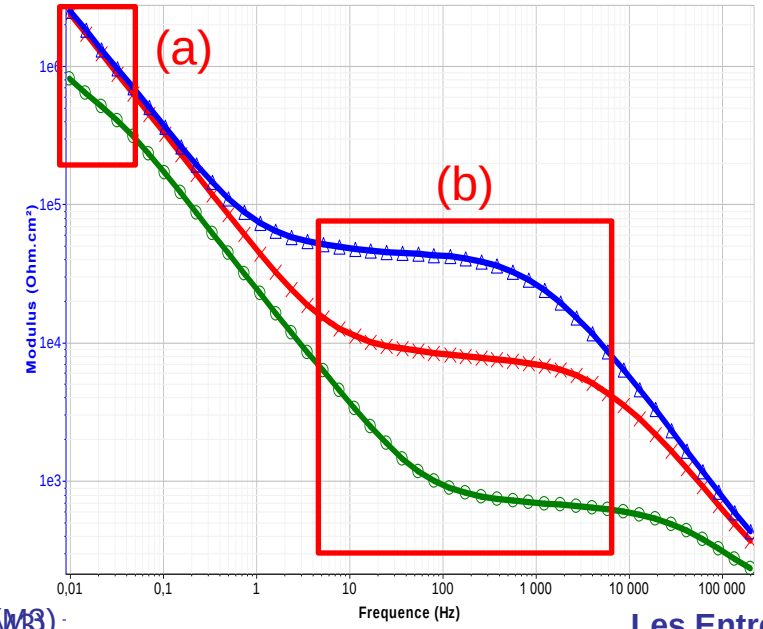
A ce matériau ou matrice hôte, sont ajoutés des pigments anticorrosion pour apporter des propriétés anticorrosion dites actives:

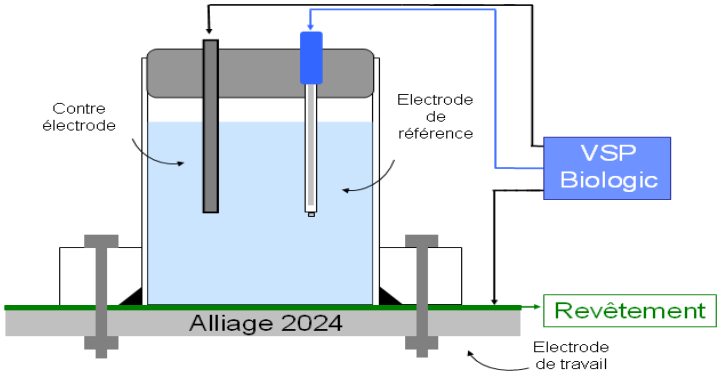
- ✓ pigment activé seulement quand la corrosion apparait.
- ✓ Inhibition de corrosion et passivation de la surface.

SMILE

Revêtement de protection à la corrosion

- Technique utilisée pour caractériser l'effet anticorrosion :
  - Vieillissement au brouillard salin selon la norme ISO 9227
    Suivi de l'apparition de piqûre
  - Spectroscopie d'impédance électrochimique
    Diagramme de Bode





Electrolyte NaCl (0,5M)

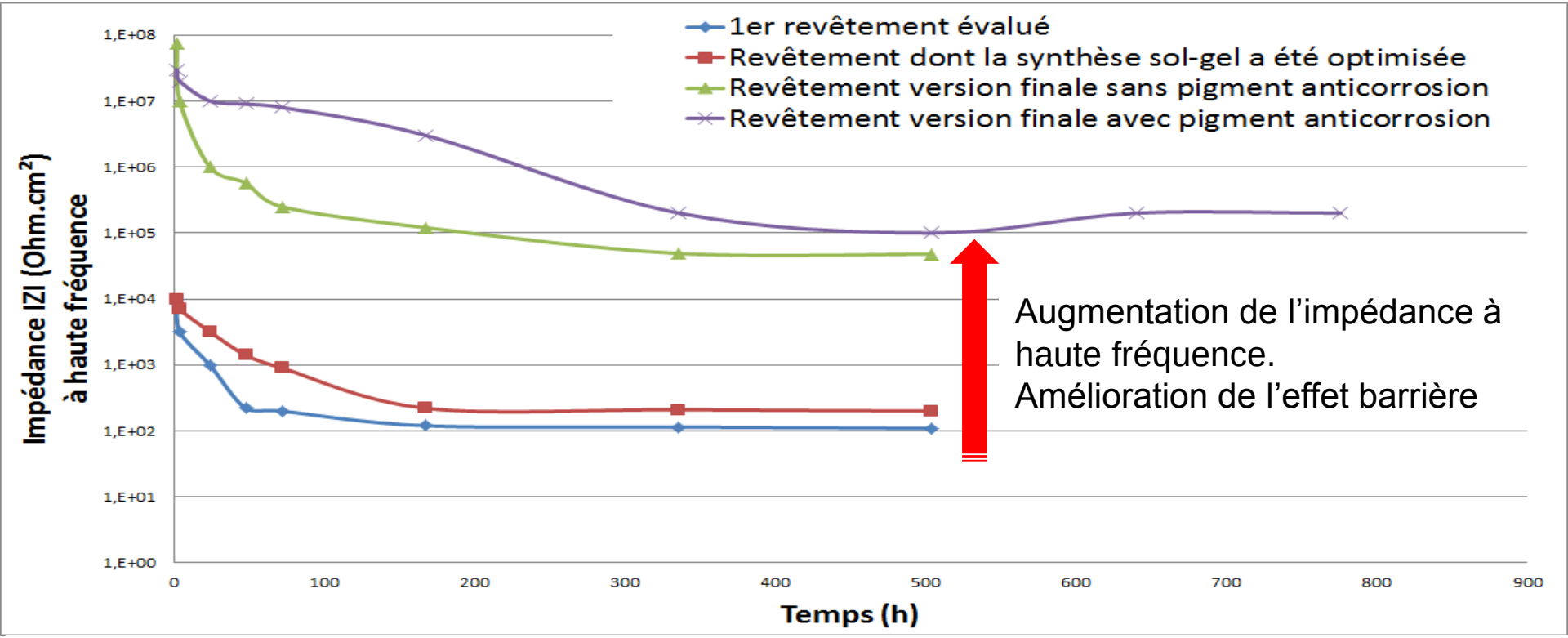
(a) Basse fréquence : Interface substrat/ revêtement

(b) Haute fréquence : Effet barrière

SMILE

Revêtement de protection à la corrosion

- Mesure d'impédance électrochimique à haute fréquence

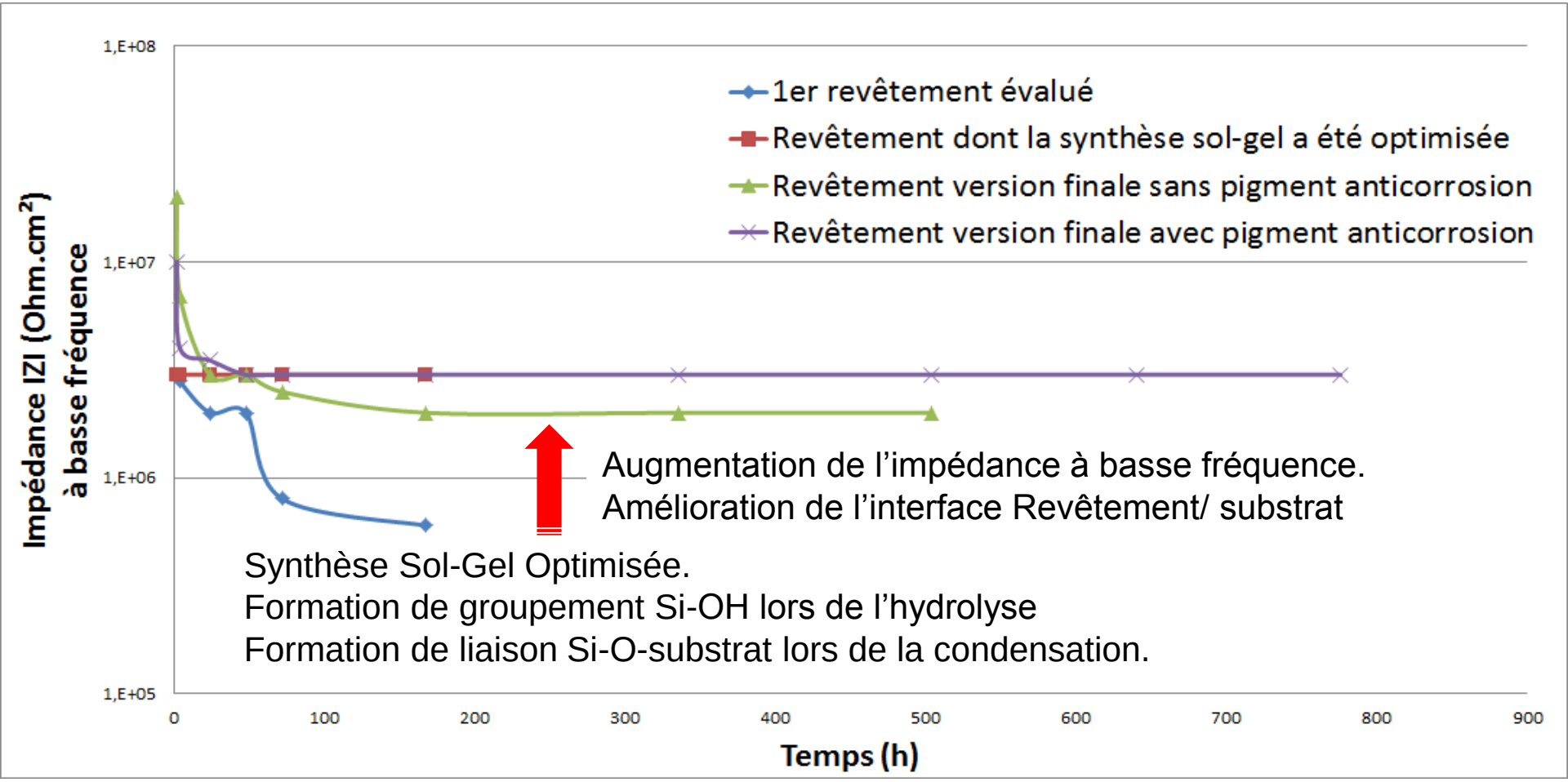


La synthèse sol-gel améliore l'effet barrière du fait du rôle du silane à l'interface revêtement/ substrat.
L'effet barrière est considérablement augmenté en optimisant le ratio des précurseurs et en ajoutant les pigments anticorrosion.

SMILE

Revêtement de protection à la corrosion

- Mesure d'impédance électrochimique à basse fréquence



SMILE
Revêtement de protection à la corrosion

- Etude de la corrosion par vieillissement au brouillard salin.

Selon la norme ISO9227	1er revêtement évalué	Revêtement dont la synthèse Sol-Gel a été optimisée	Revêtement version finale	
			Sans pigment anticorrosion	Avec pigments anticorrosion
Apparition 1ère piqûre	168 h	504 h	1500 h	Aucune piqûre 3500 h

Photographie d'une éprouvette revêtue avec le vernis SMILE après 3500 de vieillissement en brouillard salin

Essais	norme	résultats
Adhérence	ISO 2499	Passe
Rayure	ISO 1518	
Flexibilité	Iso 1519	
Impact	ISO 1520	
Résistance eau	ISO 2812/ 4628	
Résistance Skydrol		

Conclusion

- Nouvelle perspective pour protéger les pièces métalliques de la corrosion.

Avantages	Points limitants
• Vaste choix de précurseurs • Design d'une large gamme de matériaux • Double voie de synthèse pour les matériaux Hybrides organiques/ inorganiques • Bonne adhésion sur surface métallique • Interface métal/ revêtement • Dépôt multicouche • Dépôt en voie liquide (hors bain) • Rôle de primaire • Coût	• Nécessité de faire une présynthèse/ hydrolyse du vernis • Sensible à l'humidité et au pH en phase liquide. • Temps en pot

Conclusion

- Rupture technologique / peinture classique.
- Alternative aux traitements à base de chromates.

- Points en suspens :
  - ✓ Performance anticorrosion du revêtement à définir en fonction de la zone d'application finale de ce dernier (revêtement universel ?).
  - ✓ Méthode de dépose à définir en fonction de la géométrie et de la dimension des pièces.
  - ✓ Les vernis/ revêtements développés sont différents des peintures (mise en œuvre, propriétés, pot life…) : les industriels sont ils prêts à faire ces changements dans les années à venir ?

Merci de votre attention

Florent Deliane

florent.deliane@rescoll.fr

Responsable pôle Surface