

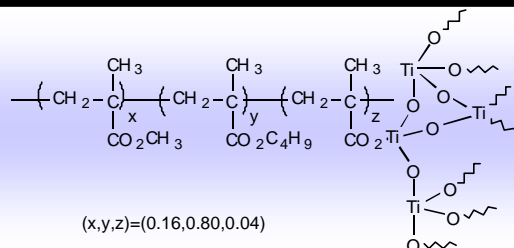
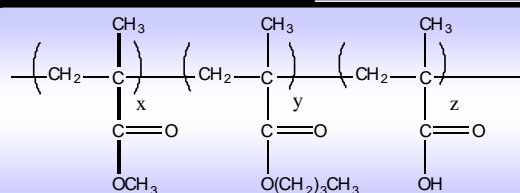
Vieillessement de revêtements organiques anticorrosion : microdureté Vickers et spectroscopie d'impédance électrochimique



François Xavier PERRIN

Carma 2déc 2003

Hybrides O/I à base de polymère acrylique par voie sol-gel



Micro-dureté Vickers

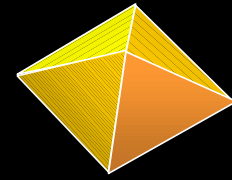
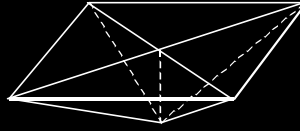
$$HV = k \frac{F}{D^2}$$

$$k = 1854,4$$

H – Dureté (MPa)

F – charge appliquée (mN)

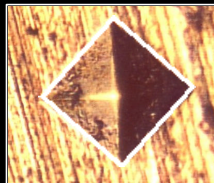
D – Diagonale de l'empreinte (μm)



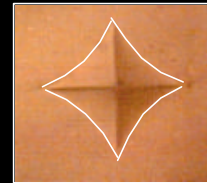
Arrêtes vives sièges de fortes concentrations de contraintes



Recouvrance élastique maximale à un angle de 45°
par rapport aux diagonales

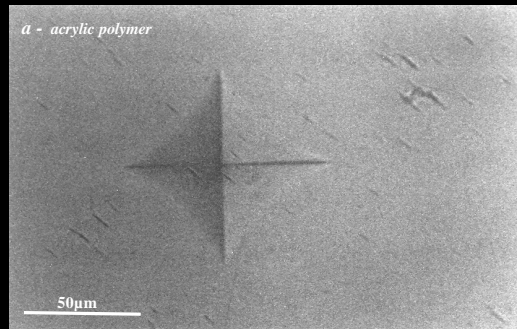


métal



polymère

a - acrylic polymer

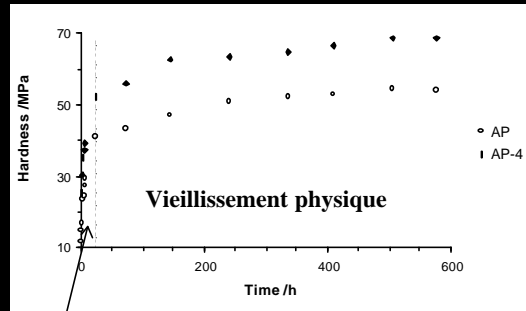


b - Hybrid AP-4



Influence du temps de mûrissement du film sur les mesures de dureté

Suivi des mesures de dureté lors du traitement 24h à 80°C puis lors du stockage dans dessiccateur



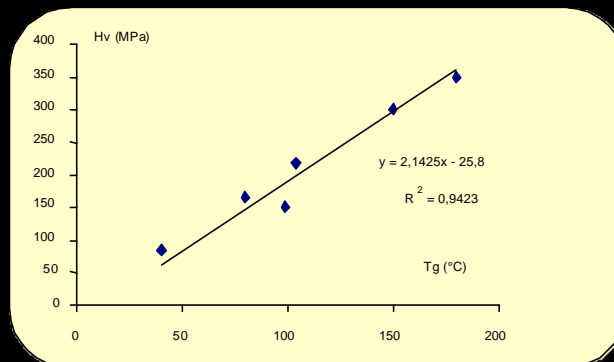
Modification chimique
+ évaporation solvants

➔ Nécessité de contrôler l'histoire thermique des échantillons

Corrélation dureté-Tg

Pour polymères amorphes à liaisons simples dans la chaîne principale

$$H_v(\text{MPa}) = 1.97 T_g - 571 \text{ (Fakirov)}$$



Corrélation entre dureté et Tg mesurée au DMA de différents polymères

Mesure de Tg par microdureté Vickers

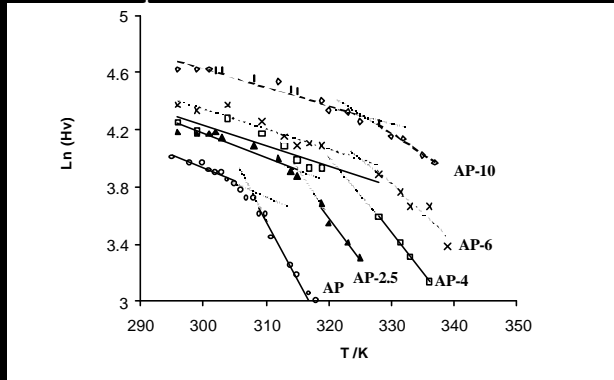
Temps de charge : 15 s
 Charge : 245 mN
 T° : entre 20 et 60°C

$$H = H_0 e^{-bT}$$

H₀ – Dureté à 0°K

β – Coefficient de ramollissement thermique

$$\begin{cases} \text{Ln}(H_v) = \text{Ln}(H_{0v}) - \beta_v T \rightarrow \text{Etat vitreux} \\ \text{Ln}(H_c) = \text{Ln}(H_{0c}) - \beta_c T \rightarrow \text{Etat caoutchoutique.} \end{cases}$$



Comportement au fluage d'un matériau polymère en cours de vieillissement

Temps de charge : 15 s à 3h

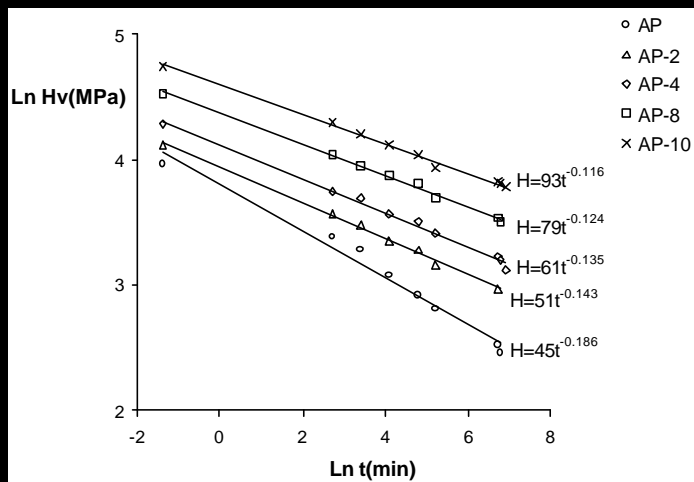
$$H = H_0 t^{-k}$$

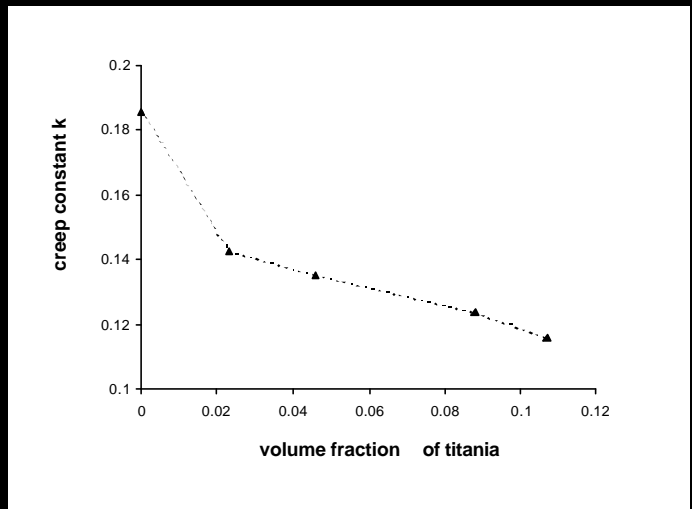
H₀ = dureté à t=1 min

k = constante de fluage

Charge : 245 mN

T=23°C





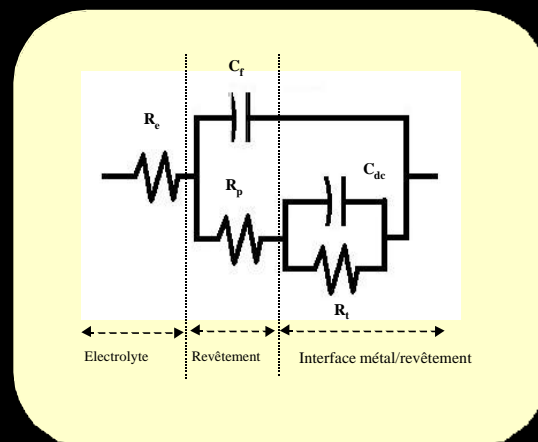
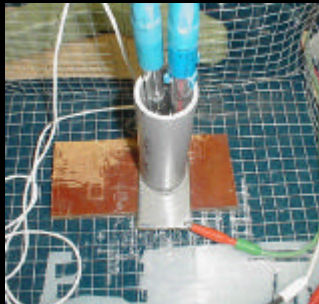
Effet plus marqué aux faibles teneurs en TiO_2 (< 2 vol %)

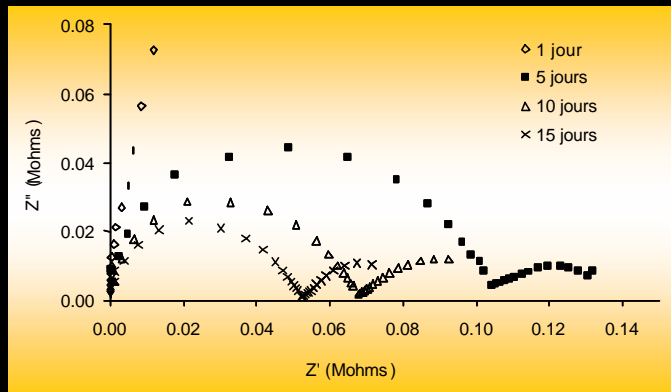
La vitesse de fluage du polymère chargé à 1.8 % vol diminue de 25%

→ fortes interactions charge-polymère

Etude de l'absorption d'eau par SIE

$$C_f = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{l}$$



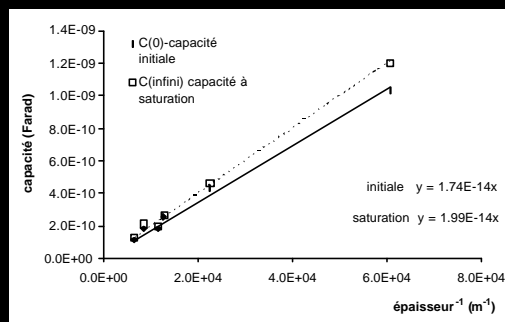
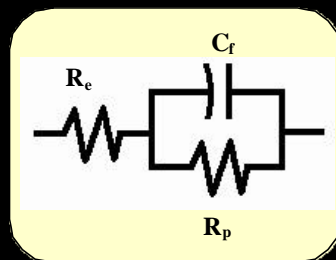


Absorption d'eau

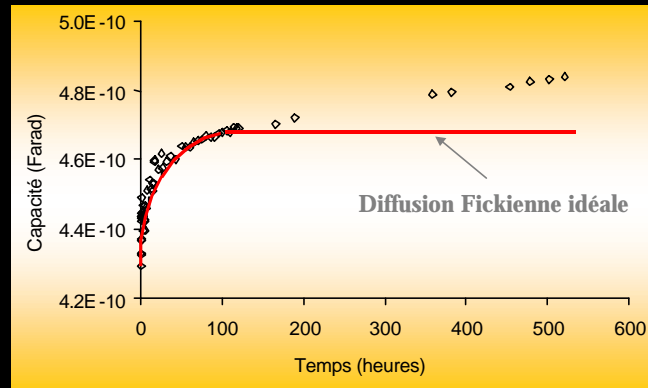
$$f = \frac{\log(C_t / C_0)}{\log(\epsilon_w)}$$

- ϕ - fraction d'eau absorbé
- C_t - capacité à temps t
- C_0 - capacité à t = 0
- ϵ_w - permittivité relative de l'eau (80)

Capacité calculée à 8.5 kHz



Capacité en fonction du temps d'immersion



Pas de palier de saturation → Modèle de diffusion Fickien avec gonflement

Modélisation mathématique du comportement non idéal

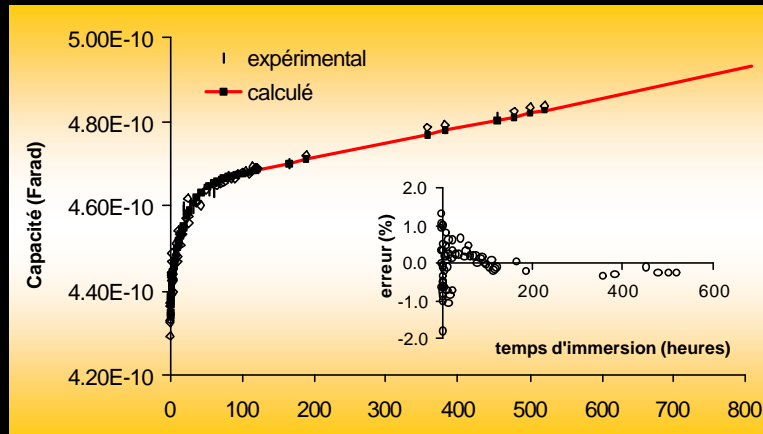
Formule tenant compte du gonflement du film

$$\log(C_t) = \log\left[\frac{C_\infty}{C_0}\right] \left[1 - \frac{8}{p^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 D p^2}{l^2} t\right) \right] + SC_c t + \log(C_0)$$

C_t - capacité à temps t
 C_∞ - capacité à $t = \infty$
 C_0 - capacité à $t = 0$
 SC_c - coefficient de gonflement
 l - épaisseur du revêtement

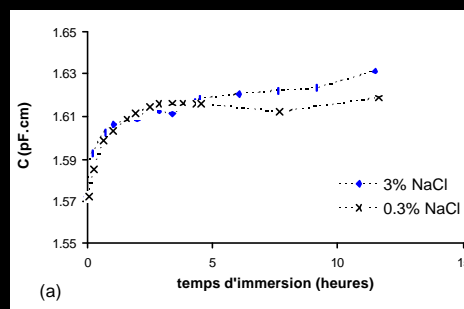
Paramètres	
P1	$\text{Log}(C_\infty/C_0)$
P2	$D/4l^2$
P3	SC_c
P4	$\text{Log}(C_0)$

Résultat du fit : hybride O/I à 2.2 % TiO₂



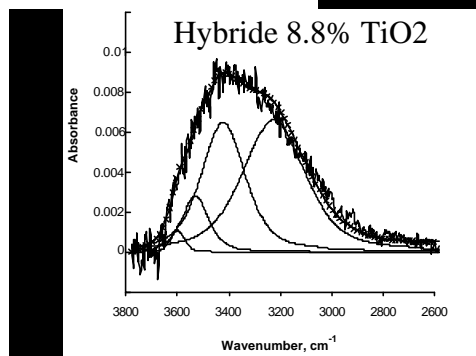
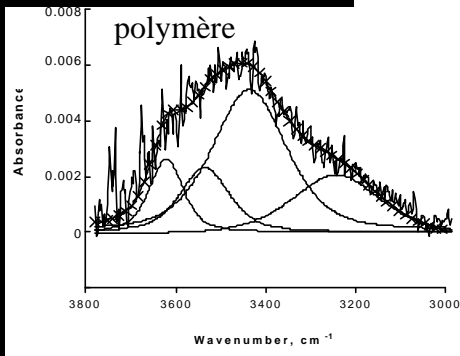
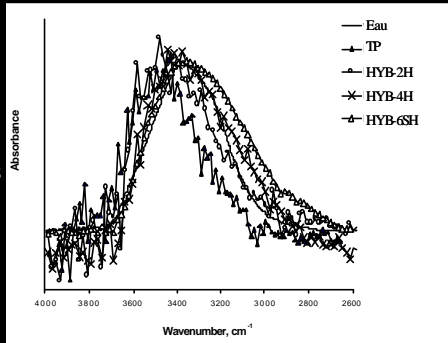
Signification physique du coefficient SC

- réarrangement des chaînes de polymère → diminution de la cohésion
- diffusion lente des ions



- formation de clusters d'eau : $\epsilon_{\text{eau}} \sim 80$ alors que $\epsilon_{\text{eau}} \text{ liée} \sim 60$

Clusters d'eau de tailles supérieures dans les hybrides



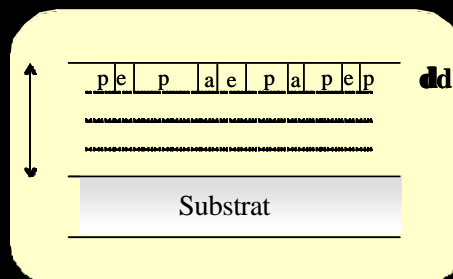
- Mode de distribution de l'eau par SIE

→ Comparaison de différents modèles capacitifs avec gravimétrie

1- Modèle de Brasher-Kingsbury (BK)

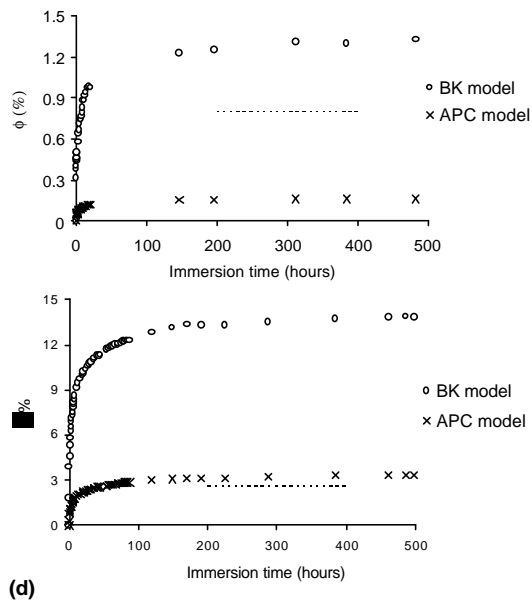
distribution homogène et aléatoire

2- Association en parallèle de condensateurs (APC)



Polymère

Hybride 8.8% TiO₂



(d)
F.X Perrin, V. Nguyen et J.L. Vernet, Polymer, 43, 6159-6167, 2002.
V Nguyen, FX Perrin et JL Vernet, dans Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society, vol 726, 149-155, 2002.
F.X Perrin, V. Nguyen et J.L. Vernet, J.Sol-Gel Sci. and Technol. ,28(2), 205-215,2003.
F.X Perrin, V. Nguyen et J.L. Vernet, Polymer Int., 51, 1013-1022, 2002.