

TRICOAT FINISHAIR

Colloque sur les traitements de surface par voie sèche, voie humide ou revêtement polymère - Traitement de surface pour l'aéronautique



Conférence n° 03

**« Revêtement anti-adhérent par sol-gel
comme solution pour l'anti-
encrassement et anti-fouling durable »**

Mireille POELMAN, Program Leader,
MATERIANOVA, Mons (Belgique)

Mél <mailto:tricoat@univ-fcomte.fr>
Web <http://tricoat.univ-fcomte.fr>

Revêtement anti-adhérent par sol-gel comme solution pour l'anti-encrassement et anti-fouling durable

**M. Poelman, S. Peeterbroeck, M.-E. Druart, T. Sénéchal, A.-L. Dechief, R.
Onderwater**

Materia Nova, Av Copernic 3, 7000 Mons, Belgium

Introduction

La recherche de solutions pour garantir la durabilité des surfaces a conduit à l'émergence de revêtements anti-encrassement, anti-adhérent ou auto-nettoyant. Les concepts à la base de ces différentes propriétés peuvent différer mais leur objectif est le même : limiter l'accumulation sur la surface d'espèces, composés ou micro-organismes impactant leur durabilité esthétique ou fonctionnelle.

Ainsi des matériaux anti-graffiti, anti-verdissement (mousses), anti-givre, anti-buée, anti-bactérien ont vu le jour: les applications de ces nouveaux revêtements issus de la recherche et développement foisonnent dans les secteurs industriels.

Un des points faibles de certaines pistes proposées reste cependant la durabilité du traitement. Par exemple, l'effet lotus bien connu, a donné lieu à l'élaboration de surfaces superhydrophobes dont la résistance mécanique est cependant faible. Certaines technologies ne sont pas adaptées aux conditions d'exposition sévères rencontrées par les matériaux comme les applications aéronautiques par exemple.

Les revêtements sol gel comme revêtements durables

Materia Nova et IONICS développent et testent quotidiennement des nouveaux revêtements de type sol-gel destinés aux secteurs du bâtiment, de l'automobile et de l'aéronautique, du luxe ou encore de l'énergie comme l'optimisation des systèmes de refroidissement des centrales électriques.

Les procédés sol-gels (pour solution-gélification) permettent par polymérisation la formation de revêtements vitreux, durables, à base d'oxydes métalliques [1,2]. Applicables comme une peinture, les sol-gels nécessitent souvent un traitement thermique pour atteindre leurs propriétés finales même si d'autres voies sont aujourd'hui explorées, comme la réticulation sous UV.

Le mot « sol-gel » est l'abréviation de « solution-gélification ». La recherche sur ce type de matériaux est motivée par la pureté des réactifs et la faible température de traitement. La



synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux peut être élaborée grâce à cette technique, à partir de précurseurs en solution. Ces précurseurs peuvent être de différentes natures : composés minéraux (oxydes, hydroxydes, halogénures, ...) ou organométalliques (acétates, carboxylates ou alcoxydes métalliques). Le procédé sol gel appliqué à la formulation de revêtement est souvent basé sur des réactions d'hydrolyse et condensation de précurseurs organométalliques de type $M(OR)_n$. De nombreux métaux (M) peuvent être utilisés dans le procédé sol-gel, toutefois, les plus fréquents sont le silicium, le zirconium ou encore le titane. R représente un groupement alkyle $-C_nH_{2n+1}$. En général, le procédé sol-gel s'effectue à température ambiante et donc nettement plus basse que celles utilisées pour les voies classiques de synthèse. Comme mentionné, le procédé sol-gel commence avec une solution homogène d'un ou plusieurs alcoxydes en phase liquide. Certains des alcoxydes métalliques peuvent réagir avec l'eau à travers des étapes d'hydrolyse puis de condensation pour former des gels. Les alcoxydes métalliques sont immiscibles dans l'eau, cependant les gels peuvent, dans certains cas, être préparés sans ajout de solvant additionnel à l'eau car l'alcool produit comme sous-produit de l'hydrolyse est suffisant pour homogénéiser le système initialement immiscible.

Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont généralement catalysées par un acide ou une base suivant le précurseur utilisé. Par après, la viscosité de la solution augmente jusqu'à l'obtention d'un gel. L'état de gel est atteint lorsqu'au niveau macroscopique ce dernier paraît solide.

La principale finalité de la synthèse sol-gel est l'obtention de couches minces et il existe une multitude de méthodes de déposition des solutions. L'utilisation de l'une ou l'autre méthode dépendra de la nature, de la taille et de la forme des substrats à recouvrir. Egalement, le sol, liquide, permet d'envisager la réalisation de films de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur.

Industriellement, les méthodes les plus couramment utilisées sont :

- Le spray-coating (pulvérisation) ;
- Le spin-coating (centrifugation) ;
- Le roll-coating (application par rouleau) ;
- Le dip-coating (trempage-retrait).

Un des avantages principaux des revêtements sol-gel est leur excellente adhérence sur des surfaces métalliques de type acier, Zn, Al, etc après réticulation [3]. Celle-ci est due à la formation de liaisons covalentes entre les alcoxy métalliques du sol et les groupements hydroxydes présents à la surface du métal comme illustré dans le schéma de la figure 2 (en jaune). Les fonctions non hydrolysables (groupements entourés en rouge et en vert) contribuent à la flexibilité du réseau (augmentation du caractère organique), à lui conférer

des fonctionnalités spécifiques (longues chaînes hydrophobes) ou à favoriser l'accroche d'un top-coat.

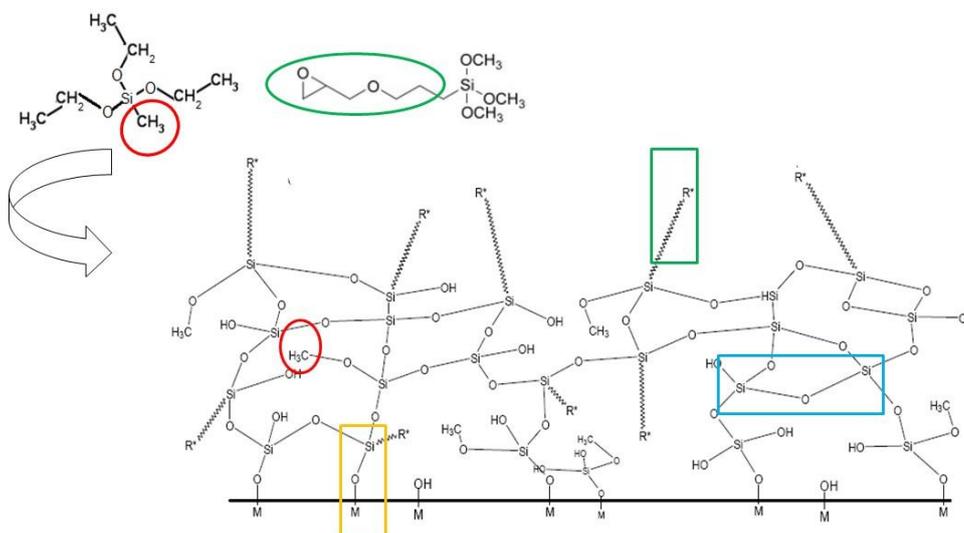
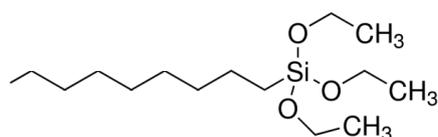


Figure 2. Représentation schématique d'un revêtement sol gel appliqué sur substrat métallique

Suivant les propriétés finales désirées (propriétés barrières, mécaniques, conductivité, ...), il est possible d'adapter et/ou de combiner différents précurseurs. Les revêtements sol-gels hybrides organiques-inorganiques à base de siloxanes ont été largement étudiés dans la littérature démontrant une efficacité en termes de protection anti-corrosion sur différents métaux [2-4]. D'autres précurseurs tels que ceux à base de zirconium ou d'aluminium améliorent plutôt la dureté, la résistance à la griffe et donc les propriétés mécaniques des couches [5]. Il est important de signaler que la stabilité des solutions dépend fortement de la nature des précurseurs choisis, certains étant reconnus comme étant plus réactifs que d'autres et de la nature et de la quantité de solvant de la solution sol-gel.

L'ajout d'additifs, de charges et de pigments est également envisagé pour moduler les propriétés des revêtements en termes de performances ou de structure (micro/nano structuration).

Différentes voies peuvent être envisagées pour conférer les propriétés hydrophobes aux revêtements sol-gel : jouer sur la structuration, texturation de la couche ou sur ses propriétés chimiques. Suivant l'application visée il est préférable d'utiliser une voie plutôt qu'une autre. Les propriétés chimiques du revêtement peuvent être modulée via l'utilisation de précurseurs contenant de longues chaînes alkyles ou de type $-(CF_2)_n$.



Dans ce cas les angles de contact à l'eau sont généralement supérieurs à 110° mais ne peuvent égaler ceux présentés par les revêtements superhydrophobes. L'avantage principal de ces précurseurs réside dans la formation d'un réseau dense et barrière présentant d'excellentes propriétés de durabilité : thermique, en atmosphère humide, etc.

Le caractère superhydrophobe peut également être obtenu par combinaison avec une texturation/structuration (figure 3). Des angles de contact à l'eau supérieurs à 120° sont alors obtenus. La durabilité mécanique (résistance à l'érosion) est cependant généralement plus faible avec ce type de structure. L'incorporation de charges (dures) en quantité optimum dans une matrice sol gel est une voie d'obtention de revêtements sol gel présentant des angles de contact supérieurs à 120°. Présentant une microrugosité plutôt qu'un réel effet lotus, la durabilité mécanique de ces couches est cependant plus importante (scratch resistance ISO 1518 – 15N).

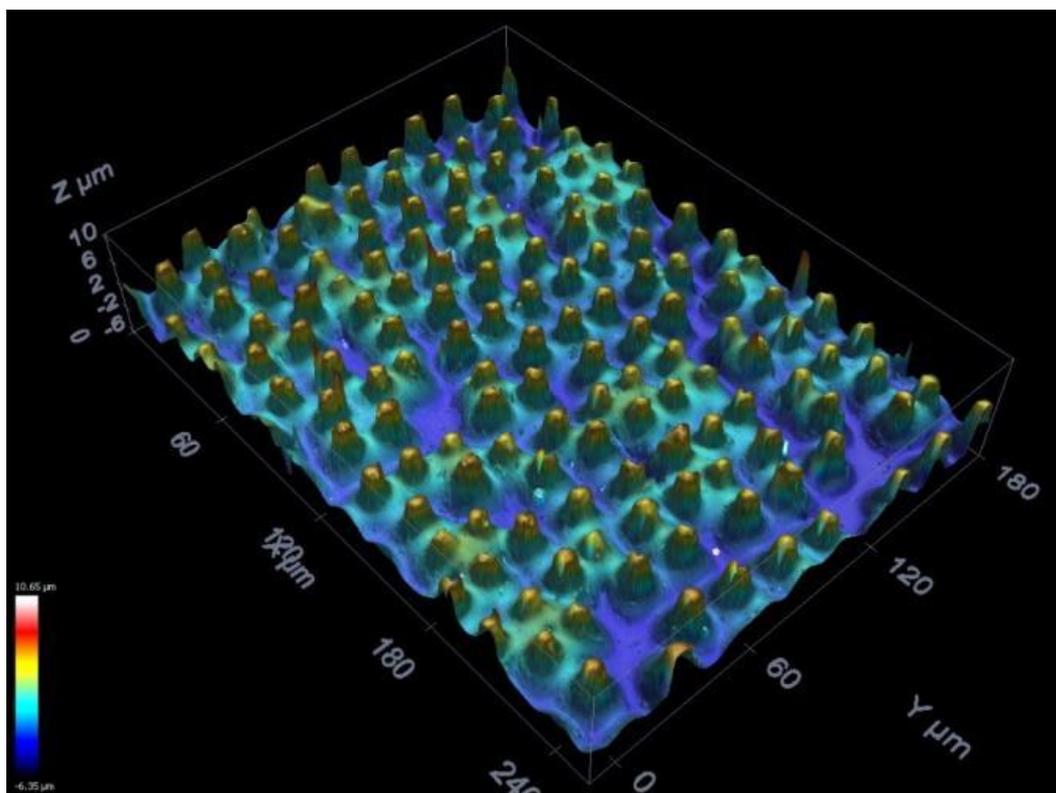


Figure 3 Imagerie sol gel hydrophobe texturé

Quelques applications des fonctionnalités anti-encrassement

1. Revêtement anti-fouling pour application dans condenseurs d'échangeurs thermiques (projet H2020 – MATCHING)

Le développement indésirable de couches microbiennes sur les surfaces, est un défi omniprésent pour les échangeurs de chaleur utilisant de l'eau de mer ou même de l'eau douce comme fluide de refroidissement. Comme il est pratiquement impossible de maintenir complètement stérile un système industriel typique, les micro-organismes présents sur les surfaces seront toujours présents, attendant des nutriments pouvant même être inorganiques. Les micro-organismes peuvent être considérés comme des pseudo-particules pouvant se multiplier. Même si plus de 99% des bactéries sont éliminées, quelques-unes adhèrent aux surfaces et se multiplient aux dépens des substances biodégradables (par exemple l'acier). Outre la dégradation du matériau lui-même, l'accumulation de microorganismes, d'algues, de plantes ou d'animaux sur les surfaces de transfert de chaleur affecte à la fois la perte de charge et le transfert de chaleur. Le projet MATCHING [9] vise à lutter contre l'encrassement des condenseurs de surface par des revêtements antisalissure ou anti-encrassement, dans le cadre de son objectif général de réduction de la consommation d'eau de refroidissement des centrales thermiques, en particulier dans les zones de pénurie d'eau.



Une solution potentielle consiste à utiliser des revêtements anti-encrassement. Il s'agit d'une alternative respectueuse de l'environnement aux revêtements anti-salissures biocides et aux navires (appliqués sur les bateaux utilisés régulièrement ou nettoyés régulièrement par un plongeur). Ils ne réduisent pas nécessairement la croissance de l'encrassement, mais ils permettent une faible adhérence de l'encrassement et permettent au flux de le décoller (contrôle de la rugosité de la surface).

Les solutions envisagées dans ce projet combinent la propriété hydrophobe et l'incorporation de peptoides (Figure 3) dotés de propriétés antifouling. Les composés peptoides [6] peuvent être conçus pour agir en tant qu'antimicrobiens [7] inhibant la formation de biofilm. Le principal avantage des peptoides est qu'ils résistent à la protéolyse et ne sont pas dénaturés par la température ni par dégradation biologique [8] par des protéases ou des dénaturants chimiques tels que l'urée. Ainsi, ils seront beaucoup plus adaptés comme agent dans des revêtements devant durer plusieurs années et conserver une efficacité anti-encrassement.

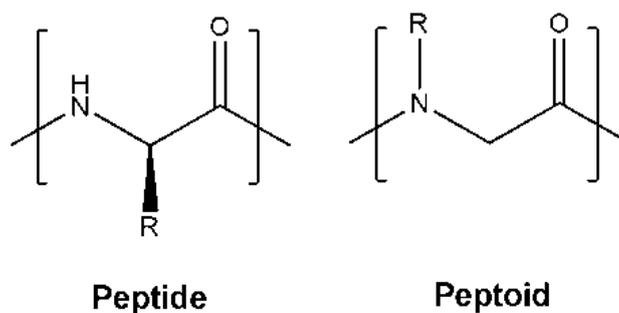


Figure 4 – Structure d'un peptoid compare à celle d'un peptide

Différentes solutions ont été développées et caractérisées à l'échelle laboratoire ou sur pilote. La figure 4 illustre l'effet de l'application de sol gel à l'intérieur de tubes en verre sur la formation de biofilm de *Pseudomonas aeruginosa*.

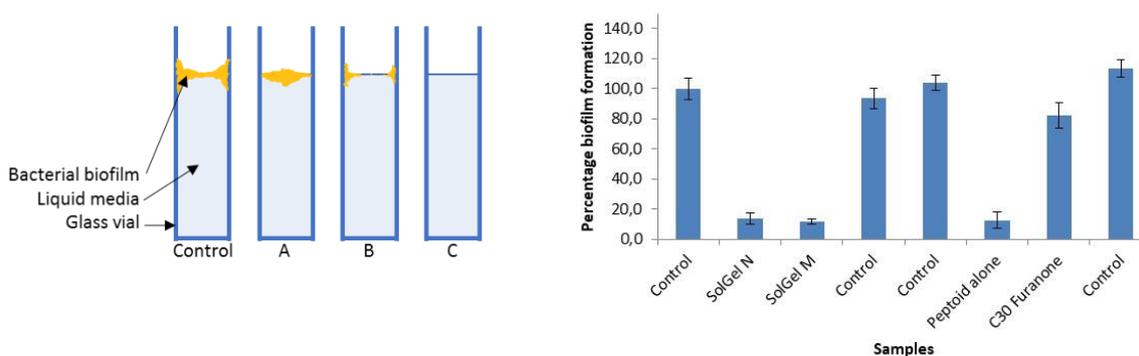


Figure 5. Principe du test labo (à gauche), à droite : pourcentage de biofilm formé de *Pseudomonas aeruginosa* formé dans des flacons d'échantillons de MATCHING Sol-Gel. Le contrôle est constitué de flacons en verre non traité). La furanone C30 est un inhibiteur sensible du quorum bien connu qui limite la formation de biofilms de *Pseudomonas aeruginosa*.

Des tests en présence d'algues, réalisés en conditions macroscopiques, permettent de mettre en évidence le plus faible encrassement des surfaces traitées par sol gel par rapport à celles (inox 304) non revêtues.

En fin de test (2 mois), le revêtement même mince ($\sim \mu\text{m}$) est intact et son caractère hydrophobe conservé de même sa facilité de nettoyage. Même si l'inhibition de la croissance de micro-organismes n'est pas totale, il est important de préciser que le revêtement confère une fonctionnalité easy-to-clean durable.



Figure 6. Installation d'échantillons dans la centrale électrique ENDESA

2. Solutions anti-contamination pour applications aéronautiques (projet CLEANSKY – CHOPIN)

L'industrie aéronautique cherche par tous les moyens à réduire la consommation en carburant des avions, source d'économies substantielles. L'amélioration de l'écoulement de l'air afin de diminuer la traînée des avions reste une problématique majeure. L'obtention d'un écoulement laminaire naturel nécessite une qualité de surface élevée. De petites perturbations du flux d'air à la surface peuvent en effet provoquer une transition précoce d'un flux laminaire à un flux turbulent. Même sur les bords d'attaque des pièces de l'aéronef, les insectes qui impactent et se collent à la surface peuvent agir comme des perturbations de la couche limite entraînant une perte de laminarité. L'accumulation de débris d'insectes sur le bord d'attaque des ailes laminaires a été reconnue comme l'une des préoccupations opérationnelles les plus importantes associées à l'écoulement laminaire.

Le projet CHOPIN [10] vise à développer des solutions durables pour limiter la contamination des bords d'attaque par les résidus d'insectes. Des solutions anti-encrassement, notamment basées sur les technologies sol gel, sont ainsi développées. Celles-ci sont destinées à être appliquées sur substrat microperforé (HLFC – Hybrid laminar control flow).



Les solutions envisagées dans le projet sont toutes à caractère hydrophobe ou omniphobe présentant une faible adhérence vis-à-vis de l'eau ou de l'hémolymphe (résidu d'insecte) (figure 7).



Destinées à être appliquées sur les bords d'attaque, les solutions développées doivent présenter des performances accrues en termes de résistance mécanique (érosion, impact) et chimiques (liquides aéronautiques). Le projet actuellement en cours montre que des solutions hybrides organiques/inorganiques permettent d'obtenir des propriétés d'anti-adhérence/nettoyabilité satisfaisantes et

durables même après exposition au kérosène ou aux liquides de dégivrage. Les tests en conditions réelles qui seront effectués prochainement permettront de vérifier la durabilité de ces revêtements et de leur fonctionnalité anti-encrassement.



Figure 7 – Mesure Sliding angle (différentes tailles de goutte)

Brève présentation de Materia Nova

MATERIA NOVA est un centre de recherche et développement, situé à Mons (Belgique), proposant des technologies avancées dans le domaine des matériaux



durables, des surfaces multifonctionnelles, des matériaux pour l'énergie et des biotechnologies. Materia Nova propose des partenariats avec de petites, moyennes ou grandes entreprises pour des projets de recherche et / ou de développements validés à l'échelle industrielle. Materia Nova fournit également une assistance technique à des entreprises telles que la mise à l'échelle, les tests de faisabilité, l'évaluation du cycle de vie, la caractérisation des matériaux, les études de marché, l'état de l'art, la veille technologique et le conseil ciblé.



ADVANCED
MATERIALS FOR
ENERGY
APPLICATIONS

INNOVATIVE AND
SUSTAINABLE
POLYMERIC
MATERIALS

CELLS FOR
MATERIALS AND
MATERIALS FOR
CELLS

MULTIFUNCTIONAL
SURFACES

LIFE CYCLE
THINKING

CHARACTERIZATION
PLATFORM

Bibliographie

- [1] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel science: the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing* Academic Press, 1990.
- [2] Wang, D.; Bierwagen, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings* **2009**, *64* (4), 327-338.
- [3] van Ooij, W. J.; Zhu, D.; Stacy, M.; Seth, A.; Mugada, T.; Gandhi, J.; Puomi, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes—An Overview. *Tsinghua Science & Technology* **2005**, *10* (6), 639-664
- [4] Joshua Du, Y.; Damron, M.; Tang, G.; Zheng, H.; Chu, C. J.; Osborne, J. H. Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates. *Progress in Organic Coatings* **2001**, *41* (4), 226-232.
- [5] Marsal, A. et al., Mechanical properties and tribological behavior of a silica or/and alumina coating prepared by sol-gel route on stainless steel, *Surf. Coat. Technol.*, **2013**, *237*, 234-240
- [6] Simon, Reyna J., et al. "Peptoids: a modular approach to drug discovery." *Proceedings of the National Academy of Sciences* **89.20** (1992): 9367-9371
- [7] Chongsiriwatana, Nathaniel P., et al. "Peptoids that mimic the structure, function, and mechanism of helical antimicrobial peptides." *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105.8** (2008): 2794-2799
- [8] Simon, Reyna J., Paul A. Bartlett, and Daniel V. Santi. "Enzyme resistant oligo- or poly-peptoid which may selectively bind to polypeptide or effector molecule; mimetics, peptoid libraries." U.S. Patent No. 5,811,387. 22 Sep. 1998
- [9] <http://matching-project.eu/>
- [10] <http://www.chopin-project.eu/>