



# THESE

Présentée et soutenue publiquement à

**La Faculté des Sciences EL Jadida-Université Chouaib Doukkali**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**Spécialité : Chimie des Matériaux**

---

## **Elaboration de revêtements organosilicés assistée par plasma froid pour la protection de l'acier au carbone contre la corrosion**

---

*Par*

**Maryem ESBAYOU**

Thèse dirigée par

**Pr. Charafeddine JAMA**

**Pr. Fouad BENTISS**

Soutenue le 18/10/2018 devant la Commission d'Examen composée de :

**Pr. Badia TABYAOUI**

Faculté des Sciences - El Jadida

Présidente

**Pr. Mohamed EBN TOUHAMI**

Faculté des Sciences - Kenitra

Rapporteur

**Pr. Fouad LAOUTID**

MATERIA NOVA, Mons - Belgique

Rapporteur

**Pr. Saïd OBBADE**

Grenoble INP Phelma - France

Examinateur

**Pr. Claudine FOLLET**

Université de Valenciennes - France

Examinatrice

**Pr. Abdelhamid NYASSI**

Faculté des Sciences - El Jadida

Co-Encadrant

**Pr. Fouad BENTISS**

Faculté des Sciences - El Jadida

Co-directeur de thèse

**Pr. Charafeddine JAMA**

ENSCL, Lille - France

Directeur de thèse

---

**Elaboration de revêtements organosilicés assistée par  
plasma froid pour la protection de l'acier au carbone  
contre la corrosion**

**Maryem ESBAYOU**

**Thèse en cotutelle**

**Faculté des Science, UCD El Jadida / Université de Lille 1**

---

---

## *Remerciements*

*A l'issue de la rédaction de cette thèse, je suis convaincue que ce travail est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu le réaliser sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur, le soutien et l'intérêt manifestés à mon égard, m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « l'apprenti-chercheur ». C'est alors avec une certaine émotion et beaucoup de sincérité que je voudrais remercier toutes les personnes ayant soutenu et apprécié mon travail.*

*Je voudrais tout d'abord remercier grandement mes directeurs de thèse, M. Fouad BENTISS, Professeur à l'Université Chouaib Doukkali El Jadida, et M. Charafeddine JAMA, Professeur à l'ENSCL, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en acceptant d'encadrer ma thèse, pour leurs multiples conseils et pour toutes les heures qu'ils ont consacrées à diriger mes recherches. J'aimerais également leur dire à quel point j'ai apprécié leur disponibilité, leur respect et leur vision vis-à-vis de « la science ». Enfin, j'ai été extrêmement sensible à leurs qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de cette thèse.*

*J'adresse de chaleureux remerciements à mon co-encadrant, M. Abdelhamid NYASSI, Professeur à l'Université Chouaib Doukkali El Jadida, pour son attention, pour ses conseils avisés, son aide, ses encouragements et son écoute. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. Je n'oublierai jamais ces mots pour valoriser mon travail.*

*Je remercie M. Mohammed BENSITEL, Professeur à l'Université Chouaib Doukkali El Jadida et directeur du laboratoire de Catalyse et de Corrosion des Matériaux, et M. Patrice WOISEL, Professeur à l'ENSCL et directeur du laboratoire Unité Matériaux et transformation, Université de Lille 1, qui m'ont accueillie au sein de leurs laboratoires respectifs.*

*Je suis particulièrement reconnaissante à M. Mohamed EBN TOUHAMI, Professeur à la Faculté des Science de Kenitra, M. Fouad LAOUTID, HDR, Chercheur au centre MATERIA NOVA, Belgique et à M. Saïd OBBADE, Professeur à l'INP Phelma à Grenoble, pour avoir accepté d'être rapporteurs pour mon travail de thèse.*

*Je remercie également Mme Badia TABYAOUI, Professeur à l'Université Chouaib Doukkali El Jadida, qui m'a faite l'honneur de présider ce jury et j'associe à ces remerciements Mme Claudine FOLLET, Professeur à l'Université de Valenciennes, pour avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Il m'est impossible d'oublier Séverine BELLAYER, Mathilde CASSETTA, Ahmed ADDAD et Bertrand REVEL pour leurs aides précieuses pour leurs contributions à ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes avec qui j'ai partagé mes études et notamment ces années de thèse qui, avec cette question récurrente, « quand est-ce que tu la soutiens cette thèse ? », bien qu'angoissante en période fréquente de doute, m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final. Merci à Pauline, Ben, Agnès, qui m'ont permise de*

---

---

*m'échapper de temps en temps dans la France profonde; Pierre pour ses drôles de blagues mais surtout pour sa gentillesse et sa disponibilité pour me fournir tout ce que je lui demandais concernant « la fameuse » salle plasma ; Trang, Gizem, Sayed, Xiaodong et ma Nittaya (la joie de vivre !) pour leurs amitiés, leurs écoutes et les délicieux repas qu'on a partagés durant toutes ces années. Roland et Tatenda, avec qui j'ai passé des heures à la cafétéria pour refaire le monde, je pense que sans eux l'ambiance au labo n'aura aucun sens, merci pour tous les moments partagés ensemble. Imane, Siham et Khadija pour tous les moments de folies et des fous-rires, les moments de partages et nos longues discussions pour des sujets importants « enfin pour nous ». Anil, Hirak, Sophie, Anne-Lise, Sawsen, Laura, Aditya, Chi, je les remercie pour les repas de midi et leur animation dans la cafétéria et pour leur soutien jusqu'au bout.*

*Heureusement que mes parents (mes premiers fans !), mon frère, mes sœurs, mes amis sont là pour me changer les idées. Ils ont tous cru en moi et ouf ! maintenant j'y suis ! Votre soutien affectif a bien été assuré, alors merci à vous tous, sans vous je n'en serais pas là aujourd'hui.*

*Mes remerciements ne peuvent en aucun cas s'achever, sans une pensée particulière pour mon Coach. Sa présence, sa sagesse, ses valeurs, ses encouragements, ses conseils, nos longues discussions sur tous les sujets sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais. Le sens et la compréhension de cette vie a changé depuis sa connaissance, en vérité aucun mot, aucune phrase, ne peut décrire son importance dans ma vie. Je te dédie cette thèse.*

*Encore un grand merci à tous pour m'avoir conduit à ce jour mémorable.*

---

---

*Dédicace*

*A mes parents et à mon coach,  
ils sauront pourquoi...*

---

---

## Glossaire

<b>BF</b>	Basse fréquence
<b>BS</b>	Brouillard salin
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)
<b>CE</b>	Electrode auxiliaire
<b>CP MAS</b>	Solid-state Cross Polarization Magic Angle Spinning(Polarisation croisée et rotation à l'angle magique)
<b>CEE</b>	Circuit électrique équivalent
<b>DC</b>	Décharge continue
<b>DE</b>	Domaine d'étude ou domaine expérimental
<b>ECS</b>	Electrode à calomel saturée
<b>ET</b>	Electrode de travail
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infrared spectroscopy (Infrarouge à transformée de Fourier)
<b>HF</b>	Haute fréquence
<b>HMDSO</b>	Hexaméthylidisiloxane
<b>MO</b>	Micro-onde
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>OCP</b>	Open Circuit Potential (Potentiel à circuit ouvert)
<b>PDL</b>	Post-décharge lointaine
<b>PEI</b>	Polyéthylèneimine
<b>PECVD</b>	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma)
<b>ppTMDSO</b>	Plasma polymerization of 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (la polymérisation assistée par plasma du 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane)
<b>PMMA</b>	Polyméthyle méthacrylate
<b>RF</b>	Radiofréquence
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>SCCM</b>	Standard centimètre cube par minute
<b>SLPM</b>	Standard litre par minute
<b>TMDSO</b>	1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane
<b>TEOS</b>	Tétraéthoxysilane
<b>TMS</b>	Tetraméthylsilane

---

---

## **Sommaire**

---

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I. Plasma et corrosion: généralités et état de l'art</b> .....	4
I.1. Introduction .....	5
I.2. Morphologie de la corrosion .....	6
I.3. Facteurs de corrosion.....	7
I.4. Protection contre la corrosion.....	7
I.4.1. Protection par inhibition .....	8
I.4.2. Emploi d'alliages passivables .....	8
I.4.3. Revêtements anticorrosion.....	8
I.5. Revêtements anticorrosion pour l'acier .....	8
I.5.1. Généralités .....	8
I.5.2. Revêtements anticorrosion élaborés par plasma froid .....	11
I.5.2.1. Généralités sur les Plasmas.....	11
I.5.2.2. Plasmas froids.....	11
I.5.2.3. Comment générer un plasma ? .....	12
I.5.2.4. Traitement par plasma .....	14
I.5.2.5. Avantages et inconvénients de la technique plasma froid.....	15
I.5.2.6. Revêtements élaborés par PECVD .....	16
I.6. Revêtements anticorrosion organosilicés élaborés par PECVD.....	17
I.6.1. Introduction.....	17
I.6.2. Techniques de caractérisation des performances anticorrosion des revêtements organosilicés déposés par PECVD.....	19
I.6.2.1 Brouillard salin .....	19
I.6.2.2. Evolution du potentiel libre (OCP).....	19
I.6.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	20
I.6.3. Performances anti-corrosion .....	24
I.6.3.1. Influence des paramètres expérimentaux du plasma froid .....	26
I.6.3.2. Effet du prétraitement par plasma froid.....	27
I.7. Conclusion.....	28
Références.....	29



<b>Chapitre II. Matériaux, plan d'expériences et techniques expérimentales</b> .....	32
II.1. Introduction .....	33
II.2. Matériaux .....	33
II.3. Procédé de dépôt : réacteurs, procédures et conditions expérimentales .....	34
II.3.1. Dispositif expérimental .....	34
II.3.2. Procédure de dépôt .....	36
II.4. La méthode des plans d'expériences .....	37
II.4.1. Généralités .....	37
II.4.2. Conclusion.....	40
II.5. Procédé du prétraitement.....	40
II.5.1. Prétraitement chimique "phosphatation amorphe" .....	40
II.5.2. Prétraitement physique "Plasma froid d'argon radiofréquence" .....	41
II.5.3. Prétraitement physique par plasma froid N <sub>2</sub> et par le mélange N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> .....	42
II.6. Techniques de caractérisation .....	43
II.6.1. Mesure d'épaisseur .....	43
II.6.2. Test d'adhérence (Cross-Cut).....	45
II.6.3. Test de mouillabilité (angle de Contact) .....	46
II.6.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	48
II.6.5. Spectroscopie résonance magnétique nucléaire solide (RMN Solide).....	49
II.6.6. Microscopie Optique .....	50
II.6.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	50
II.6.8. Caractérisations électrochimiques .....	51
Références.....	53
<b>Chapitre III. Optimisation des paramètres expérimentaux du procédé de dépôt</b> .....	54
III.1. Introduction.....	55
III.2. Plans d'expériences.....	55

---

III.2.1. Définition du domaine expérimental.....	56
III.2.2. Expérimentation .....	57
III.2.3. Analyse globale des résultats des essais.....	58
III.2.4. Approche statistique et optimisation .....	61
III.2.5. Analyse graphique.....	64
III.2.6. Validation du modèle .....	65
III.3. Propriétés anticorrosion des revêtements organosilicés .....	66
III.3.1. Caractérisations microstructurale et électrochimique .....	66
III.3.2. Etude de la durabilité des revêtements organosilicés.....	68
III.4. Conclusions.....	70
Références.....	72
<b>Chapitre IV. Evaluation des performances anticorrosion des revêtements élaborés.....</b>	<b>73</b>
IV.1. Introduction .....	74
IV.2. Analyse chimique du dépôt organosilicé optimisé.....	74
IV.2.1. Analyse FTIR-ATR .....	74
IV.2.2. Analyse CP-MAS RMN <sup>29</sup> Si et <sup>13</sup> C .....	78
IV.3. Effet du prétraitement sur la surface de l'acier.....	81
IV.3.1. Analyse de surface .....	82
IV.3.1.1. Rugosité et angle de contact à l'eau .....	82
IV.3.1.2. Analyse microstructurale .....	84
IV.3.2. Caractérisations électrochimiques .....	85
IV.3.2.1. Suivi du potentiel libre ( $E_{OCP}$ ) .....	85
IV.3.2.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	86
IV.4. Effet du prétraitement sur le revêtement déposé .....	87
IV.4.1. Caractérisation microstructurale .....	87
IV.4.2. Adhérence .....	89
IV.4.3. Epaisseur et angle de contact à l'eau .....	89
IV.4.4. Caractérisations électrochimiques .....	90
IV.4.4.1. Suivi du potentiel libre ( $E_{OCP}$ ) .....	90
IV.4.4.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	91
IV.4.4.3. Modélisation et interprétation par circuits électriques équivalents (CEE) .....	94
IV.4.4.4. Etude de la durabilité du substrat revêtu prétraité P <sub>N2</sub> .....	98

---

IV.5. Prétraitement par plasma froid N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> .....	99
IV.5.1. Conditions de prétraitement.....	99
IV.5.2. Epaisseur et angle de contact à l'eau .....	99
IV.5.3. Caractérisation par FTIR-ATR .....	100
IV.5.4. Adhérence .....	101
IV.5.5. Caractérisation microstructurale par MEB .....	103
IV.5.6. Caractérisation électrochimique.....	106
IV.6. Conclusions .....	108
Références.....	110
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>112</b>
Annexe 1: Concepts généraux utilisés pour l'optimisation des paramètres expérimentaux...	116
Annexe 2: Vocabulaire employé lors d'une étude par plan d'expériences .....	124
Production scientifique.....	127

---



**Introduction générale**

La corrosion est un problème majeur, on estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 5 tonnes par seconde. Elle constitue un problème économique, certes, mais aussi engendre des problèmes liés à la sécurité des personnes, des installations industrielles et de l'environnement. La corrosion de l'acier est un phénomène de dégradation de ce dernier sous l'influence oxydante de son environnement. Son comportement n'est pas le même selon que l'on se place à l'air, dans de l'eau douce, dans l'eau de mer, dans un milieu acide, dans une atmosphère sèche ou humide... En matière de protection de l'acier contre la corrosion, il faut donc considérer le couple métal/environnement. En général, l'endommagement causé par la corrosion peut être atténué voire évité par l'emploi de matériaux plus résistants. Cependant, une telle démarche s'accompagne le plus souvent d'un surcoût rédhibitoire. Il peut alors être envisagé le recours à un traitement ou un revêtement de surface.

Depuis un grand nombre d'années, un fort intérêt est porté à l'élaboration de revêtements pour la protection contre la corrosion. L'application d'un revêtement sur un substrat métallique permet d'éviter tout contact entre le métal et l'agent corrosif. Ce revêtement doit au moins garder les caractéristiques fonctionnelles intéressantes que possède le substrat métallique, voire les accroître. Dans ce contexte, les revêtements organosilicés connaissent une forte expansion en raison notamment de leurs caractéristiques physico-chimiques intéressantes en particulier lorsqu'ils sont élaborés par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, de l'anglais plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Généralement les couches déposées sont des films minces, amorphes, avec une forte résistivité électrique et une inertie électrochimique. La technique plasma froid permet, par le nombre important de paramètres d'élaboration, d'obtenir des revêtements avec des propriétés physicochimiques très variables.

C'est dans ce contexte scientifique que s'inscrit ce travail de thèse dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre l'Université de Lille, France et l'Université Chouaib Doukkali d'El Jadida, Maroc. Cette thèse a été financée grâce au programme de Partenariat Hubert Curien (PHC) Toubkal/15/10-32471 TE (2015/2017). Les revêtements organosilicés envisagés seront élaborés par polymérisation assistée par plasma froid du 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (TMDSO) mixé avec de l'oxygène. L'étude des relations structure/propriétés sera réalisée afin de déterminer le pouvoir protecteur de ces revêtements élaborés par PECVD contre la corrosion de l'acier au carbone en milieu NaCl 3%. Le rôle de différents paramètres du procédé plasma sera étudié en considérant plusieurs aspects notamment le caractère hydrophobe, l'adhérence et l'efficacité des films déposés comme barrière à la diffusion du milieu corrosif (NaCl 3%).

Ce manuscrit de thèse comporte quatre chapitres:

Le premier chapitre sera consacré à la présentation des généralités sur la corrosion, les méthodes de protection de l'acier contre la corrosion et la technique plasma froid. L'état de l'art concernant l'utilisation des revêtements organosilicés dans le domaine de la protection de l'acier contre la corrosion sera présenté. L'influence des paramètres expérimentaux du procédé plasma froid dans l'étape du prétraitement, notamment pour le nettoyage, la passivation et la préparation de la surface, ainsi que lors de l'étape du dépôt sur les propriétés anticorrosion sera exposée.

Le deuxième chapitre décrira le matériel, le procédé plasma froid utilisé ainsi que les différentes techniques de caractérisation structurales et électrochimiques. La méthode d'optimisation par plans d'expériences des conditions expérimentales sera détaillée.

Le troisième chapitre présentera la méthodologie d'optimisation des paramètres expérimentaux. La démarche consiste à prendre en compte les paramètres les plus influents afin de réduire le nombre d'essais. L'étude des surfaces de réponse sera utilisée pour déterminer les niveaux optimaux des paramètres utilisés nécessaires à l'élaboration d'un revêtement organosilicé protecteur anticorrosion. La validation des conditions optimales de dépôt sera basée sur la caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Le quatrième chapitre concernera la caractérisation structurale et microstructurale des revêtements organosilicés. Les effets du prétraitement de la surface de l'acier par plasma d'azote, par plasma d'argon et par phosphatation amorphe sur les propriétés de surface, la texture, la morphologie et la mouillabilité seront exposés. Ensuite, l'effet de ces prétraitements sur les propriétés anticorrosion du dépôt sera étudié en associant différentes techniques d'analyse structurales et électrochimiques. La durabilité des revêtements élaborés sera abordée par SIE par l'incorporation de l'oxygène dans le mélange  $N_2/O_2$  lors de l'étape du prétraitement par plasma froid.

Une conclusion générale, incluant quelques perspectives, sera finalement développée en fin de manuscrit afin de clarifier et synthétiser l'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse.

*Et maintenant que la trame est posée,*

*Nous pouvons commencer à tisser l'histoire ...*



## **Chapitre I**

### **Plasma et corrosion: généralités et état de l'art**

## I.1. Introduction

Dans le domaine des études de corrosion, l'étude de la protection du fer et des aciers constitue certainement le sujet le plus étudié depuis des décennies. Malgré cela, de nombreux problèmes restent encore au stade des hypothèses.

La compréhension des mécanismes, régissant les différents phénomènes de corrosion, n'a pas cessé de se développer, et ceci dans le but d'améliorer les procédés capables de la freiner ou du moins de la minimiser.

Dans de nombreuses situations, la corrosion peut engendrer des incidents ayant un impact fâcheux et direct sur l'environnement : pollution de l'air, de l'eau, des sols... Sur le plan industriel, les conséquences prennent souvent une ampleur qui peut atteindre le dysfonctionnement ou même l'arrêt des installations de production. Il en résulte alors des pertes économiques considérables et voire même des pertes en vies humaines.

On estime que la quantité d'acier détruite annuellement par corrosion est évaluée à environ  $\frac{1}{4}$  à  $\frac{1}{3}$  de la production mondiale, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an [1]. Or, elle ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et les céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et /ou physique entre le matériau et son environnement. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- Transformations de l'acier en rouille,
- Fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- Fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance,
- Attaque des briques réfractaires par les laitiers,
- Attaque d'un verre minéral par une solution alcaline etc...

La corrosion touche tous les domaines de l'économie, du circuit intégré au pont en béton armé. Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent 4% du produit national brut, ce qui représente plusieurs milliards par an. Ces chiffres prennent en compte :

- Les pertes directes : réparation, pertes de production,
- Les mesures de protection, utilisation de matériaux plus onéreux, qui résistent à la corrosion, de revêtements et de protections électrochimiques,
- Les mesures de prévention, surdimensionnement des structures porteuses, inspections, entretien.



Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des coûts de la corrosion. Elles sont souvent très inférieures aux pertes indirectes. Par exemple, si l'on doit arrêter une centrale nucléaire, qui représente un investissement important en capital, pour réparer ou remplacer un échangeur de chaleur corrodé, le prix de ce dernier est dérisoire par rapport aux pertes dues au manque de production. De même, pour remplacer un tuyau d'eau chaude corrodé, noyé dans le mur d'un immeuble, les frais de réparation dépassent largement le prix du tuyau. La corrosion des matériaux gaspille donc de la matière première et, indirectement, de l'énergie.

Néanmoins, la corrosion est parfois un phénomène bienvenu, voire souhaité, puisqu'elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion, à titre d'exemple, le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet, par dissolution (corrosion) du métal, d'obtenir une surface lisse et brillante.

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. Parmi ces types nous pouvons citer :

- **La corrosion chimique** : il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. La corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique.

- **La corrosion électrochimique** : caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux au contact d'une solution aqueuse, contenant un électrolyte dissout et, de ce fait, conductrice de l'électricité. Des électrons prennent part au processus de cette corrosion humide, c'est ce processus de corrosion que nous allons étudier.

- **La corrosion biologique** : c'est une forme de corrosion électrochimique en présence de bactéries et/ou de microorganismes.

## **I.2. Morphologie de la corrosion**

Il existe plusieurs possibilités de classer la corrosion. Selon l'état de la surface métallique dégradée, on peut distinguer les types de corrosion suivants [2]:

- La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette attaque est observée sur les métaux exposés aux milieux acides.

- La corrosion galvanique, appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui sont différents par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif, subit une corrosion plus accélérée.

- 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.
- La corrosion par piqûres est produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

### I.3. Facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs (Tableau 1.1), ils peuvent être classés en quatre groupes principaux :

- facteurs métallurgiques,
- facteurs définissant les conditions d'emploi,
- facteurs définissant le milieu corrosif,
- facteurs dépendant du temps.

Tableau 1.1. Facteurs de corrosion

<b>Facteurs définissant le métal ou l'alliage</b>	<b>Facteurs définissant les conditions d'emploi</b>	<b>Facteurs définissant le réactif</b>	<b>Facteurs dépendant du temps</b>
Composition chimique	Etat de surface	Concentration	Vieillessement
Procédés d'élaboration	Forme des pièces	Teneur en O <sub>2</sub>	Tension mécanique
Impuretés	Sollicitations mécaniques	pH	Température
Traitements thermiques	Emploi d'inhibiteurs	Addition d'inhibiteurs	Modifications des revêtements protecteurs
Traitements mécaniques	Procédés d'assemblage	Température	—
Additions protectrices	—	Pression	—

### I.4. Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion peut être envisagée de plusieurs manières différentes, les principales sont les suivantes :

### **I.4.1. Protection par inhibition**

Cette méthode consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faible concentration au milieu agressif, peuvent réduire ou stopper le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [3].

### **I.4.2. Emploi d'alliages passivables**

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans des conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome.

### **I.4.3. Revêtements anticorrosion**

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en trois familles, soit :

- Revêtements métalliques qui peuvent être anodique ou cathodiques,
- Revêtements non métalliques (peinture, matière plastique, ...)
- Oxydes protecteurs.

## **I.5. Revêtements anticorrosion pour l'acier**

### **I.5.1. Généralités**

La corrosion résulte d'interactions physicochimiques entre le matériau et son environnement entraînant des modifications voire des dégradations des propriétés du métal. Dans certaines circonstances, seulement une différence de la surface, la présence de contaminants ou de défauts structuraux, la ségrégation intergranulaire d'éléments d'alliages de l'acier conduisent à la formation de « piles électrochimiques » et donc à une corrosion. Le mécanisme de cette corrosion, dans le cas de l'acier, peut être résumé par les réactions électrochimiques et le schéma de la Figure 1.1[4] :



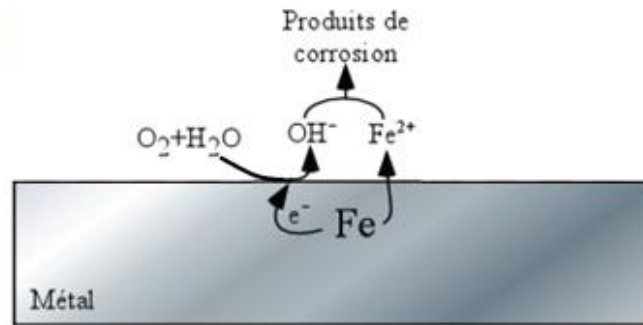


Figure 1.1. Schéma du mécanisme de corrosion de l'acier dans le milieu atmosphérique.

Les ions ferreux  $Fe^{2+}$  et hydroxydes  $OH^-$  peuvent se combiner et conduire à la précipitation d'hydroxydes ferreux  $Fe(OH)_2$ . Ces hydroxydes de fer sont ensuite capables de s'oxyder et de former des oxydes ferriques hydratés ou d'évoluer en goéthite ( $\alpha-FeOOH$ ) ou lépidocrocite ( $\gamma-FeOOH$ ). Ces composés, en recouvrant la surface d'acier, forment une couche dite rouille qui est une substance poreuse, friable, peu adhérente et foisonnante. Par sa porosité la rouille n'est pas susceptible de protéger les couches sous-jacentes et à terme on peut arriver à la ruine du matériau acier.

Dans un milieu chloruré, la dissolution du fer à l'anode peut facilement avoir lieu par la présence des ions chlorure induisant la formation des ions complexes instables  $FeCl_3^-$ . Ces ions  $FeCl_3^-$  ensuite consomment les ions hydroxydes pour former  $Fe(OH)_2$  selon les réactions :



Selon ces réactions, la corrosion en milieu chloruré est d'autant plus élevée que la quantité de chlorures disponible est importante.

L'acier au carbone est le matériau le plus utilisé dans la production et la construction grâce à son coût faible et sa dureté, cependant il est très sensible à la corrosion même au milieu atmosphérique. Afin d'éviter les dégâts causés par la défaillance résultant de la corrosion, les produits en acier au carbone doivent être protégés par des méthodes de protections efficaces contre la corrosion.

Etant un phénomène dépendant du matériau utilisé, de la conception de la pièce (forme, traitement, assemblage) et de l'environnement, la corrosion de l'acier au carbone dans des milieux ouverts peut être ralentie en agissant sur son mécanisme électrochimique :

- Protection chimique (protection cathodique) : consiste à perturber la réaction d'oxydo-réduction (principe de l'anode sacrificielle). En possédant un potentiel plus faible que celui de l'acier, cette nouvelle pièce (souvent zinc) va se corroder à la place de l'acier et empêcher l'oxydation de l'acier.
- Protection physique : consiste à créer une couche barrière (revêtement) plus ou moins étanche entre l'acier au carbone et le milieu corrosif.

La distinction entre les deux principes de protection n'est pas aussi nette dans la pratique car, par exemple, les revêtements de protection fonctionnent à la fois par effet de barrière et par effet sacrificiel (cas des revêtements métalliques ou des peintures riches en zinc,...). De nos jours, la protection par des revêtements est couramment utilisée grâce à sa simplicité d'application et son efficacité contre la corrosion. Cependant, des revêtements pour la protection contre la corrosion de l'acier doivent répondre à quelques conditions préalables telles que : bonne adhésion à l'acier et bonne résistance aux contraintes mécaniques.

Une bonne adhésion du revêtement au substrat métallique évite qu'un électrolyte ne diffuse à l'interface revêtement-métal, donc évite que la corrosion se propage. Généralement dans le cas des revêtements adhérents au substrat métallique, l'origine d'une forte adhésion peut provenir de deux façons. La première consiste à un ancrage physique du revêtement dans les aspérités présentes à la surface du métal et n'est donc applicable que lorsque le polymère mouille bien la surface du substrat afin de pouvoir pénétrer les anfractuosités de sa surface. Il en résulte un accrochage mécanique entre les deux surfaces revêtement/métal. Cette adhésion nécessite donc des prétraitements (sablage, grenailage, phosphatation, ...) de la surface du métal pour la rendre poreuse et rugueuse. La deuxième concerne des liaisons chimiques covalentes entre le revêtement et le métal qui sont parmi les plus fortes liaisons (jusqu'à  $1000 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) et assurent aux assemblages collés une résistance importante à la rupture et une bonne durabilité (Agents de couplage silanes, promoteurs d'adhésion, ...). En outre, l'adhésion des revêtements au métal peut résulter des forces intermoléculaires (liaisons chimiques de type Van der Waals), des interactions électrostatiques ou de la solubilité de la couche d'oxyde métallique dans le réseau polymère des revêtements. Cependant, l'adhésion issue de ces mécanismes est considérée comme étant beaucoup plus faible que l'adhésion par ancrage et par les liaisons covalentes [5].

## **I.5.2. Revêtements anticorrosion élaborés par plasma froid**

Dans cette partie, nous présenterons quelques généralités sur les plasmas froids, leurs utilisations dans le domaine du traitement de surface et de l'élaboration des revêtements en couches minces. On se focalisera sur les revêtements anticorrosion ainsi que les paramètres expérimentaux qui affectent leurs performances.

### **I.5.2.1. Généralités sur les Plasmas**

Les états communément connus de la matière sont les états solide, liquide, et gazeux. La transformation respective d'un état vers un autre est obtenue par un apport externe d'énergie. Un apport supplémentaire d'énergie à l'état gazeux aboutit à l'ionisation, i.e. détachement d'électrons de certains atomes ou molécules composant le gaz, formant ainsi un quatrième état de la matière appelé plasma. Ce dernier est donc un mélange d'atomes neutres, de molécules, d'ions, et d'électrons. Les charges électriques libres (ions et électrons) rendent le plasma électriquement conducteur (parfois plus que l'or et le cuivre), chimiquement très réactif, et hautement sensible aux champs électromagnétiques. Le plasma est aussi un gaz ionisé électriquement neutre, où la densité des électrons libres est rééquilibrée par celle des ions positifs.

### **I.5.2.2. Plasmas froids**

Les plasmas faiblement ionisés (ou plasmas froids ou décharges électriques) sont créés au sein de réacteurs initialement remplis de gaz neutres (oxygène, azote,...) et alimentés par une source extérieure d'énergie électromagnétique. Les paramètres extérieurs de contrôle d'une décharge comprennent donc le choix d'un gaz à une pression déterminée, la géométrie du réacteur choisi, et les grandeurs physiques caractéristiques de la source d'énergie (fréquence caractéristique d'alimentation, tension d'alimentation ou puissance absorbée par le dispositif).

La nature des gaz utilisés dépend de l'application visée; parmi les plus simples, on peut citer, l'argon ou l'hélium, souvent utilisés comme gaz modèles pour les études académiques, l'oxygène moléculaire,  $O_2$ , et le fluorure de bore  $BF_3$  utilisés respectivement pour la croissance de films d'oxyde de silicium ou de dépôt de bore sur des substrats de silicium. Les gaz sont utilisés sur une large gamme de pression, typiquement du mTorr à la pression atmosphérique.

Plusieurs types de réacteurs, qui correspondent à différentes façons de coupler l'énergie électromagnétique au plasma ont été imaginés. Par exemple, dans les réacteurs dits capacitifs, une différence de potentiel, continue ou variable dans le temps est directement appliquée entre

deux électrodes qui donne naissance à un champ électrique agissant sur les charges dans le plasmas. Dans les réacteurs dits inductifs, on fait circuler un courant variable dans une des électrodes qui crée un champ magnétique variable et donc un champ électrique également variable par induction. Selon le type de réacteur utilisé, la densité électronique est de l'ordre de  $10^9$  à  $10^{12}$  particules par  $\text{cm}^3$  (voire d'avantage pour des microdécharges si au moins une des dimensions du dispositif est micrométrique). Ces densités sont souvent très faibles par rapport à la densité des neutres qui sont les espèces majoritaires. Le degré d'ionisation ( $\alpha$ ) est quant à lui de  $10^{-7}$ – $10^{-4}$ , avec  $\alpha$  donné par la relation suivante [6]:

$$\alpha = \frac{n_e}{(n_e+n_n)} \approx \frac{n_e}{n_n} \ll 1 \text{ (Plasmas faiblement ionisé )} \quad \text{Eq. 1.6}$$

avec  $\alpha$  est le degré d'ionisation,  $n_e$  est la concentration d'électron et  $n_n$  est concentration de particules neutre.

Du fait du rapport des masses, les transferts de quantité de mouvement ou d'énergie sont très faibles des électrons vers les neutres, et très efficaces (masses voisines) entre les ions et les neutres. En conséquence, les températures des espèces légères (électrons) et des espèces lourdes (ions, neutres) sont très différentes au sein d'un plasma froid : les plasmas froids ne sont pas des milieux à l'équilibre thermodynamique, les températures des ions et du gaz sont voisines, et d'un à deux ordres de grandeurs plus faibles que la température des électrons :

$$T_i \approx T_n \text{ et } \frac{T_i}{T_e} \ll 1 \text{ (Plasmas hors-équilibre)} \quad \text{Eq. 1.7}$$

Le raisonnement qui précède vaut pour les plasmas basses pressions où les collisions restent suffisamment peu nombreuses. En se rapprochant de la pression atmosphérique et au-delà, le faible transfert de quantité de mouvement entre électrons et atomes est compensé par le taux élevé des collisions et les températures des espèces légères et lourdes tendent à s'égaliser : les plasmas sont alors à l'équilibre thermodynamique.

### **I.5.2.3. Comment générer un plasma ?**

Dans une enceinte confinée, sous vide partiel ou à pression atmosphérique, dans laquelle on introduit un gaz plasmagène, on peut générer un plasma en transférant de l'énergie à ce gaz par l'action d'une décharge électrique. La décharge responsable de la création du plasma est connue dans la littérature comme étant une conversion rapide de l'énergie électrique en énergie cinétique, puis en énergie d'excitation et d'ionisation des atomes et des molécules. L'énergie électrique apportée au système est en partie convertie par les particules chargées ainsi formées,

électron, ions, en énergie cinétique. Du fait de leur faible masse, les électrons libres récupèrent en général l'essentiel de cette énergie et provoquent, par collision avec les particules lourdes du gaz, leur excitation ou dissociation et donc l'entretien de l'ionisation [7]. Ces plasmas sont dits froids car ce sont des milieux hors équilibre thermodynamique: la température des électrons, lorsqu'on peut la définir, est très supérieure à celles des autres espèces. Le courant et la tension sont choisis de manière à provoquer une décharge lumineuse [8]. En plus, à la différence des plasmas thermiques utilisés en projection à chaud, les plasmas froids sont des milieux permettant des modifications de surface (dépôts, greffage, gravure, ...) à basse température, sans altération des substrats, d'où l'originalité de cette technique.

On peut trouver plusieurs sources de la production de la décharge électrique :

- soit par un système avec électrodes sous un champ électrique important (Figure 1.2). Donc il s'agit dans ce cas des décharges en courant continu, les plus connues sont les décharges lumineuses et les décharges couronnes,

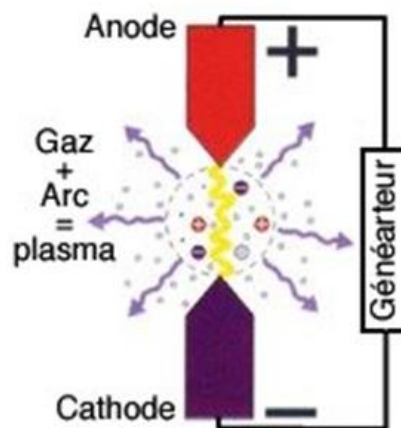


Figure 1.2. Schéma d'une décharge électrique par un système à électrodes.

- soit par un système sans électrodes (Figure 1.3) par l'action d'une décharge qui transforme l'énergie électrique ou électromagnétique en énergie d'excitation et d'ionisation et en énergie cinétique. Les décharges les plus connues sont de type :

- Basses fréquences (20-200 kHz) : les ions et les électrons suivent instantanément les variations du champ électrique.
- Radiofréquence (à couplage capacitif ou inductif) (13,56- 27,12 MHz) : les ions, quasi-immobiles du fait de leur inertie massique, sont peu sensibles aux variations du champ électrique alternatif.



- Les décharges micro-ondes (433,915 - 242450 MHz) : les ions sont immobiles et insensibles aux variations du champ électrique.

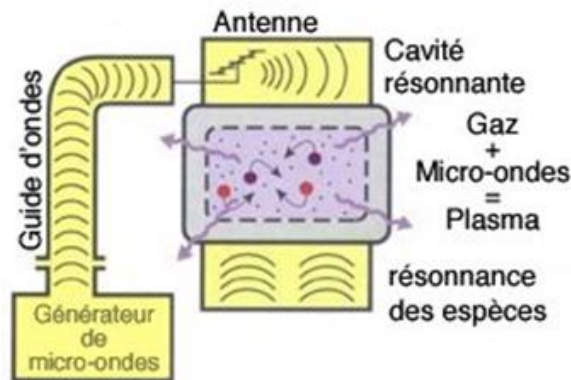


Figure 1.3. Schéma d'une décharge micro-ondes.

Les interactions plasma matériaux produisent des réactions à la surface du substrat. Ces réactions provoquent la modification des caractéristiques chimiques de la surface et dans le cas de plasmas plus ou moins prolongés, des caractéristiques physiques, comme la morphologie, des substrats. Le terme traitement plasma est généralement utilisé pour décrire les effets des procédés mis en œuvre dans ces conditions. En revanche, le plasma d'un gaz ou d'une vapeur organique provoque la polymérisation des molécules organiques et la formation d'un film polymère mince à la surface des substrats présents dans la zone plasma. Le terme de polymérisation plasma est associé à ce type de dépôt. Il faut noter que dans les deux cas, le plasma est l'initiateur du traitement de surface ou de la polymérisation d'un film sur ladite surface.

#### I.5.2.4. Traitement par plasma

Les traitements plasmas sont dans la plupart des cas employés pour améliorer la mouillabilité c.a.d l'énergie libre de surface, les caractéristiques d'adhésion pour un bon accrochage du revêtement sur la surface du substrat, également utilisés pour des applications comme le nettoyage, la réticulation des couches superficielles d'un polymère, anti-adhésion ou de biocompatibilité. Le bombardement de la surface par les espèces énergétiques crée au sein du plasma conduit à la rupture des liaisons covalentes et à la formation de radicaux libres. Ces derniers réagissent avec les espèces actives du plasma et par conséquent entraîne la formation

de groupements chimiques fonctionnels à la surface des matériaux. Dans ce cas, on parle d'activation ou de fonctionnalisation de surface.

- Les plasmas oxygénés :  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , permettent la formation de groupements fonctionnels oxygénés. La fonctionnalisation des surfaces par des groupements hydrophiles de ce type permet d'augmenter leur mouillabilité et en principe leur aptitude à l'adhésion.
- Les plasmas azotés :  $N_2$ ,  $NH_3$ , entraînent la formation de groupements hydrophiles, tels que les amines ou encore les groupements amides.
- Les plasmas  $NO$  ou  $NO_2$  donnent lieu à la formation de groupements à la fois azotés et oxygénés.
- Les plasmas fluorés : A l'opposé des plasmas azotés et oxygénés, les plasmas fluorés du type  $CF_4$  ou  $CHF_3$  sont utilisés pour convertir des surfaces hydrophiles en surfaces hydrophobes par le greffage de groupements du type  $F$ ,  $CF$ ,  $CF_2$   $CF_3$  qui résultent de la décomposition du monomère fluoré.
- Les plasmas de gaz rares : comme l'argon, l'hélium ou encore le néon, sont généralement utilisés pour le nettoyage des surfaces, pour augmenter la résistance au frottement de substrats polymères et/ou pour améliorer la conductibilité électrique des surfaces.

#### **I.5.2.5. Avantages et inconvénients de la technique plasma froid**

La technique plasma présente de nombreux avantages qui rend cette technique l'une des plus utilisées dans la recherche et le développement scientifique dans plusieurs domaines notamment la protection contre la corrosion. Les avantages les plus intéressants sont comme suit :

- ✓ un choix judicieux des gaz de traitement permet de conduire, avec une faible quantité de matière première, à une chimie de surface très spécifique sans employer de produits chimiques dangereux, toxiques ou polluants,
- ✓ l'épaisseur des couches formées peut être ajustée à partir des paramètres de fonctionnement du plasma,
- ✓ la modification chimique de la surface se réalise sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau traité et sans modifier son aspect de surface,

- ✓ obtention de propriétés de surfaces très spécifiques conduisant à des applications performantes,
- ✓ le bombardement de la surface par des espèces énergétiques permet un nettoyage de la surface (oxyde résiduel) et la création en surface d'une concentration élevée de défauts qui accélèrent la diffusion dans le substrat,
- ✓ les temps de traitement peuvent être diminués par suite d'une saturation plus rapide de la surface en espèces adsorbées (ions, atomes).

En revanche, comme chaque technique, le plasma présente certains inconvénients mais que toutefois les études et les recherches ont permis des solutions afin de les supprimer et/ou les réduire. Il s'agit de procédés extrêmement complexes dont les paramètres optimaux sont rarement transposables d'un système à un autre. En plus les mécanismes liés aux interactions entre les différentes espèces actives du plasma et le substrat doivent être mieux compris afin de pouvoir choisir et maîtriser, pour une application spécifique, les paramètres expérimentaux qui influencent le plus sur le dépôt et les caractéristiques qu'on veut avoir pour chaque application, les principaux paramètres sont la nature et le débit des gaz, la nature et le débit du revêtement, la puissance de la décharge et le temps de traitement.

#### **1.5.2.6. Revêtements élaborés par PECVD**

La technique du dépôt chimique en phase vapeur assisté (PECVD), technique dite encore polymérisation plasma est l'une des meilleures méthodes pour l'élaboration de matériaux amorphes [9-24]. Elle permet d'obtenir des films adhérents et denses, avec une vitesse de dépôt relativement élevée ( $\sim \mu\text{m/h}$ ). Le mécanisme de dépôt intègre 4 principales étapes. Une fois que l'énergie électrique est appliquée, les électrons sont accélérés, le plasma est activé et les radicaux sont créés. La première étape est la migration des espèces au niveau du substrat. Ensuite, les espèces diffusent et sont adsorbées. Suivent les procédés de réarrangement; les espèces réactives et leurs produits de réaction peuvent alors soit s'incorporer dans le film en croissance, soit être réémis vers le plasma [25].

En fonction de l'application visée, les conditions opératoires du procédé PECVD sont optimisées pour obtenir le matériau souhaité. Un des avantages de la PECVD est précisément sa versatilité. En effet, les nombreux paramètres opératoires sur lesquels on peut jouer, permettent d'obtenir des matériaux présentant des structures et des compositions différentes. Les paramètres prépondérants sont la nature des précurseurs utilisés, la puissance et la fréquence du plasma mais aussi par la géométrie du réacteur. L'utilisation d'un procédé PECVD

microondes permet des vitesses de dépôt plus élevées que celles des procédés utilisant d'autres fréquences, d'où son avantage au niveau temps de préparation des dépôts [26]. La PECVD permet de déposer des couches homogènes sur des substrats de grandes dimensions [27-29].

La PECVD permet d'envisager la préparation de matériaux variés tant au niveau de leur composition que de leur microstructure. Les applications de ces matériaux sont donc très nombreuses. Pour les applications en microélectronique, on peut citer, par exemple, la synthèse de nanotubes de carbone qui présentent des propriétés électriques et mécaniques intéressantes [30] ou encore la passivation des cellules solaires par des couches de type SiN [31]. En optique, on peut réaliser des couches anti-reflets [32]. Les revêtements SiO<sub>x</sub> réalisés par PECVD peuvent être utilisés en tant que couches retard au feu pour les matériaux polymères [10,13,33,34]. L'application ciblée dans le cadre de cette thèse concerne les revêtements anticorrosion. Ces derniers seront détaillés ci-après.

## **I.6. Revêtements anticorrosion organosilicés élaborés par PECVD**

### **1.6.1. Introduction**

Différents paramètres de la technique PECVD tels que la nature du monomère, le débit de l'oxygène, les conditions de prétraitement et de préparation de la surface, le temps de déposition, nombre de couche ou la puissance du générateur influencent d'une manière importante les propriétés texturales, structurales ainsi que les propriétés anticorrosion du matériau à synthétiser. Les dépôts obtenus par PECVD à partir des revêtements organosilicés décrits dans la littérature [35-45] ont, soit une structure inorganique de type SiO<sub>2</sub>, soit une structure organique de type SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H<sub>z</sub>. Les dépôts organosilicés présentent de très bonnes propriétés notamment une très bonne stabilité thermique et chimique, un aspect hydrophobe, un degré de réticulation élevé, une bonne adhérence au substrat et enfin d'excellentes propriétés barrières. Ces revêtements sont des isolants qui possèdent une large bande interdite [35], la résistivité électrique des films élaborés par PECVD est comprise entre 10<sup>9</sup> et 10<sup>15</sup> Ω cm [36-38], ce qui est inférieure à la résistivité théorique de la silice qui est de l'ordre de 10<sup>16</sup> Ω cm [39]. Les propriétés résistives de ces revêtements dépendent cependant de la qualité des dépôts, qui est elle-même contrôlée par les conditions d'élaboration.

Les propriétés des revêtements organosilicés élaborés à partir de précurseurs organosilicés mixés avec de l'oxygène ont été étudiées. L'augmentation de la teneur en oxygène induit une modification de la structure chimique du revêtement: les dépôts passent d'une structure organique à une structure plus inorganique de type SiO<sub>x</sub> [9,40-45]. De plus, les

propriétés mécaniques, chimiques et physiques sont très fortement dépendantes du ratio monomère/O<sub>2</sub>. Généralement, la dureté du revêtement augmente avec la teneur en oxygène [44].

Santos *et al.* ont montré que la vitesse de dépôt augmente avec la puissance du plasma [45]. L'analyse infrarouge des films obtenus montre un élargissement de la bande  $\nu_{\text{Si-O}}$  avec la puissance appliquée indiquant une augmentation du degré de réticulation et donc une densification de la structure due au bombardement ionique plus important (Figure 1.4).

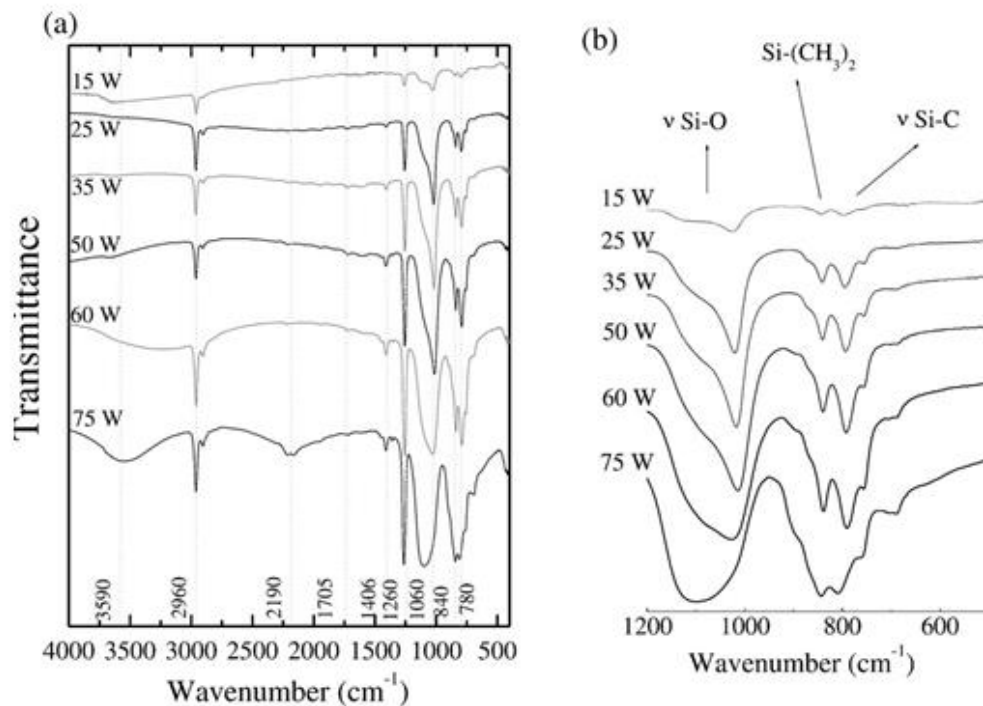


Figure 1.4. Transmission des spectres infrarouges des films organosilicés déposés à différentes puissances (a) 400-4000 cm<sup>-1</sup> et (b) 1200-400 cm<sup>-1</sup> [45].

Ghali *et al.* ont montré que lorsque le temps du dépôt augmente, le revêtement devient très fragile et de nombreuses fissures apparaissent en surface [9]. Le post-traitement par un plasma N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de ces couches déposées à partir du TMDSO/O<sub>2</sub> a été réalisé. L'analyse infrarouge montre une réticulation du revêtement, déduite par l'élargissement de la bande caractéristique de Si-O-Si, ainsi que la diminution des bandes caractéristiques des groupements CH<sub>3</sub>. Par ailleurs, la mesure de l'angle de contact à l'eau montre une augmentation de la mouillabilité qui confirme la diminution de l'intensité des bandes CH<sub>3</sub> observées par FTIR [9].

## **I.6.2. Techniques de caractérisation des performances anticorrosion des revêtements organosilicés déposés par PECVD**

Les techniques les plus couramment utilisées pour caractériser les performances anticorrosion des revêtements sont le Brouillard salin, le suivi de potentiel libre ( $E_{OCP}$ ) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

### **I.6.2.1 Brouillard salin**

Les essais de tenue au brouillard salin sont utilisés pour estimer la fiabilité et la durabilité des matériaux sous atmosphère corrosive. L'essai consiste à reproduire, de façon accélérée, une attaque corrosive en pulvérisant une solution de 5% de chlorure de sodium (NaCl) dans une chambre climatique dont les conditions sont contrôlées. Le test peut être réalisé de façon continue de six à plus de mille heures, voire encore plus pour les matériaux les plus résistants à la corrosion. Ce test donnera en fait des résultats différents de la corrosion dans des conditions normales. Elle est en fait une méthode de contrôle qualité des revêtements largement répandue dans l'industrie. Les études qui ont été menées pour une évaluation du caractère protecteur des revêtements PECVD par des tests au brouillard salin (BS) montrent qu'ils peuvent résister à la corrosion pour des durées pouvant atteindre 1600 h d'exposition au BS [46].

### **I.6.2.2. Evolution du potentiel libre (OCP)**

Connu sous plusieurs noms, potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, potentiel de repos ou encore potentiel libre, c'est une mesure effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. C'est la mesure électrochimique la plus immédiatement mesurable.

Le suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps à deux objectifs ; il permet d'une part, une compréhension du comportement du revêtement dans les milieux corrosifs, si le revêtement est poreux ou dense ou est conducteur ou isolant, et d'autre part le suivi du potentiel en fonction du temps, il permet de déterminer exactement le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire obligatoire pour tracer les courbes d'impédance. Les variations de potentiel enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique. En revanche, le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles n'est pas toujours corrélé avec une augmentation de la résistance à la corrosion, il

est donc indispensable de procéder aux autres mesures électrochimiques afin de vérifier les bonnes propriétés protectrices d'un revêtement [47].

### I.6.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de caractérisation puissante non destructive, qui permet d'étudier la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, qui sont en général non linéaires et non stationnaires. Afin de considérer que la mesure soit effectuée sur un système linéaire invariant dans le temps, il suffit d'appliquer une perturbation de très faible amplitude autour d'un point de fonctionnement supposé alors quasi stationnaire dit système à l'équilibre pendant la mesure. Dans ces conditions, il est ainsi possible d'obtenir une réponse électrique fiable correspondant à l'état du système au moment de la perturbation [48].

Dans la pratique, il s'agit d'appliquer une perturbation sinusoïdale en potentiel de quelques millivolts d'amplitude autour de la tension d'équilibre du système.

Signal d'entrée : 
$$E_{we} = E + V_a \sin(\omega t) \quad \text{Eq. 1.8}$$

avec  $\omega = 2\pi f$  (la pulsation du signal)

La réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant et accompagnée d'un déphasage dépendant des éléments électriques présents dans le système (Figure 1.5).

Signal de sortie : 
$$I_{we} = I + I_a \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq. 1.9}$$

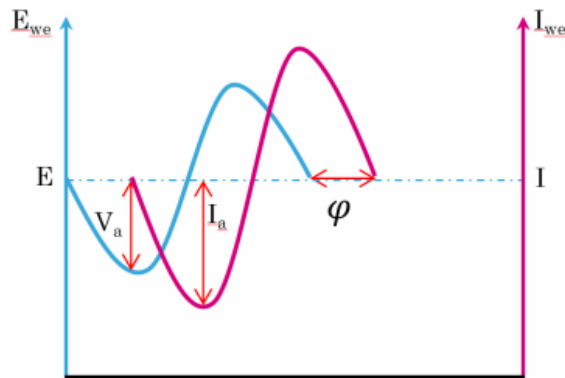


Figure 1.5. Déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et signal de sortie en courant.

L'impédance électrochimique correspond alors au rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie.

$$Z = \frac{E_{we}}{I_{we}} = \frac{E + V_a \sin(\omega t)}{I + I_a \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad \text{Eq. 1.10}$$

Il est généralement possible de l'exprimer sous forme complexe :

$$Z(\omega) = \frac{E_{we}}{I_{we}} = Z_0 e^{i\varphi} = Z_0 * (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad \text{Eq. 1.11}$$

En reportant sur un graphique la partie imaginaire en fonction de la partie réelle il est possible de représenter le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist (Figure 1.6a):

$$Z' = |Z| * \cos(\varphi) \quad \text{Eq. 1.12}$$

$$Z'' = |Z| * \sin(\varphi) \quad \text{Eq. 1.13}$$

Cette mesure, valable pour une seule fréquence, va alors être répétée sur toute une gamme fréquentielle afin d'avoir une image complète du système électrochimique étudié. L'ensemble des points obtenus constitue ainsi le spectre/diagramme d'impédance électrochimique (Figures 1.6a and 1.6b).



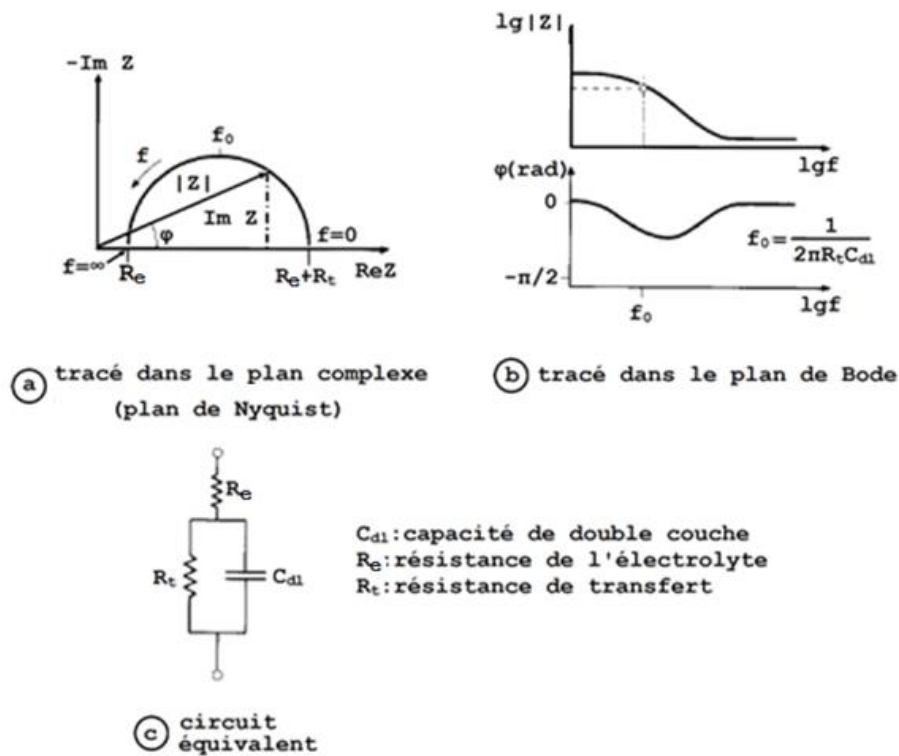


Figure 1.6. Représentation d'une interface électrochimique en SIE de différentes manières : a) diagramme de Nyquist, b) diagramme de Bode, c) circuit électrique équivalent.

Dans la même figure (Figure 1.6b), un tracé dans le plan de Bode permet d'observer à la fois les variations de logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence, ainsi que le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. C'est à l'aide de ces configurations précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme [49].

Dans la Figure 1.6c est une représentation des circuits électriques. Ces circuits consistent en une succession qui commence toujours par la résistance de la solution  $R_s$ , des résistances et des capacités associées à des propriétés spécifiques des revêtements ou aux processus de corrosion. Par contre, il est souvent observé que les circuits équivalents contenant seulement des résistances, des capacités et des inductances ne dérivent par correctement les données expérimentales. Dans ces cas, des éléments de phase constant (CPE), sont utilisés à la place des capacités pour mettre en évidence l'hétérogénéité du système [50].

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Dans le cas d'un échantillon revêtu, les phénomènes électrochimiques rapides (diffusion des électrolytes dans les pores du revêtement) sont sollicités dans le domaine des

hautes fréquences et sont représentés par une résistance de revêtement  $R_{\text{coat}}$  et une capacité de revêtement  $C_{\text{coat}}$ . Tandis que les phénomènes plus lents (transfert de charge ou/et diffusion, absorption) se manifestent à moyennes et basses fréquences et sont caractérisés par une résistance de transfert de charge  $R_{\text{ct}}$  et une capacité de double couche  $C_{\text{dl}}$ . (Figure 1.7).

L'utilisation du diagramme de Bode a l'avantage d'indiquer aisément le caractère protecteur ou non d'un revêtement. Les valeurs élevées du module d'impédance à basse fréquence ( $|Z|_{\text{BF}}$ ) sont révélatrices d'une bonne efficacité protectrice du revêtement ; plus la valeur de  $|Z|_{\text{BF}}$  est élevée, plus la résistance vis-à-vis de la corrosion est élevée. Le module  $|Z|_{\text{BF}}$  est donc le paramètre le plus important pour comparer les propriétés anticorrosion des revêtements organosilicés élaborés par plasma froid.

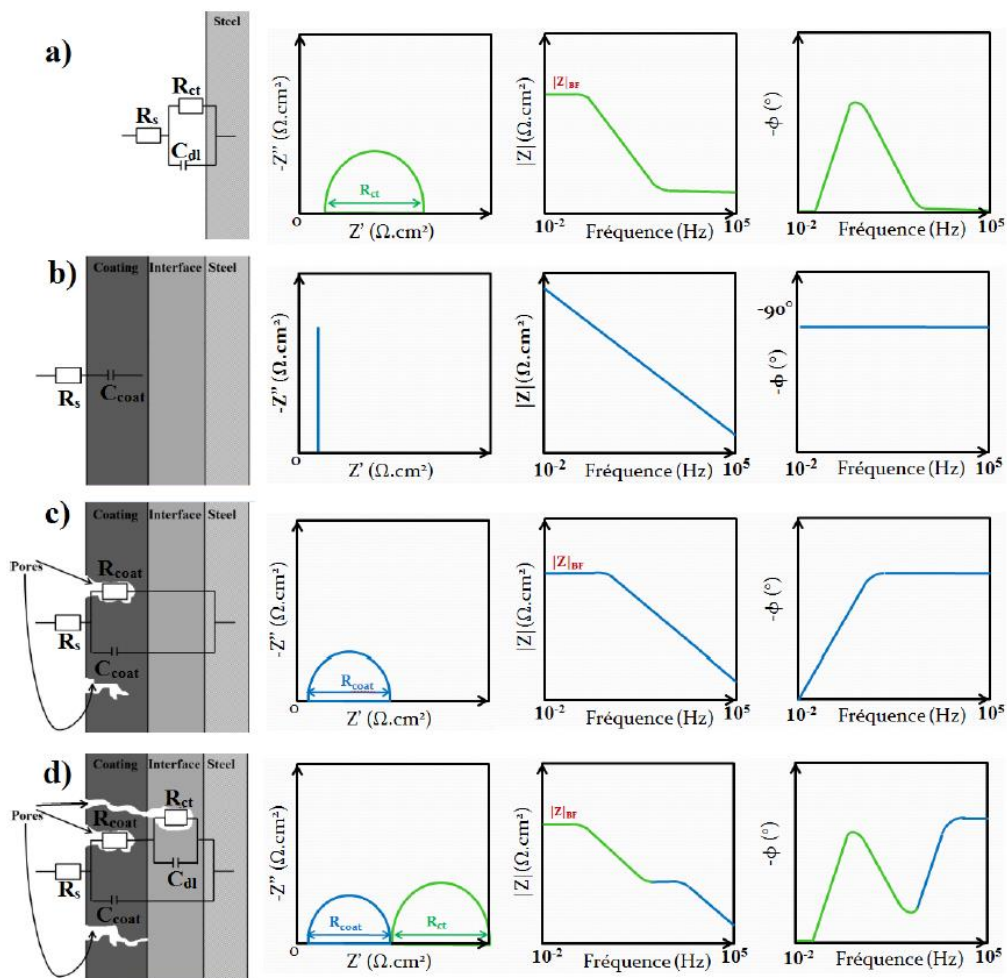


Figure 1.7. Exemples de circuits équivalents schématisés et résultats de SIE obtenus dans le cas de l'étude de systèmes composés d'un revêtement et d'une couche d'oxyde à l'interface entre le revêtement et le substrat.

### I.6.3. Performances anti-corrosion

Les études concernant le pouvoir protecteur des revêtements amorphes vis-à-vis de la corrosion se rapportent le plus souvent à la silice amorphe de type  $a\text{-SiO}_x$ . L'effet barrière apporté par ce type de dépôt ne dépend pas de l'épaisseur mais plutôt de la qualité de la couche. Dalbin *et al.* ont ainsi étudié des revêtements de silice élaborés par voie sol gel de manière à réduire la sensibilité d'aciers métalliques vis-à-vis de la corrosion [51]. La protection est efficace mais peu durable, du fait d'une perméabilité de leur couche de silice vis-à-vis de l'électrolyte. Contrairement à la voie sol gel, la PECVD est une technique plus adaptable qui permet de modifier facilement la structure chimique d'un dépôt en changeant les conditions d'élaboration. Fracassi *et al.* ont analysé le pouvoir protecteur de différents revêtements  $a\text{-SiO}_x$  élaborés par PECVD [52,53]. Ils ont montré que la silice à caractère très inorganique (réseau Si-O-Si), obtenue à partir de conditions de dépôt adéquat, améliore l'étanchéité vis-à-vis du milieu et de ce fait la protection anti-corrosion du revêtement. A l'inverse, la présence de groupements organiques (de type  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ ) et de groupements silanol (Si-OH), en diminuant les points de réticulation et la compacité du réseau amorphe, favorise une perméabilité de la couche. Par ailleurs, les groupements silanol peuvent interagir avec le milieu électrolytique, et conduire à une dégradation intrinsèque du film protecteur [54]. Enfin, quelques études rapportent l'influence de revêtements  $a\text{-SiO}_x$  sur la protection des matériaux passifs contre la corrosion localisée [55-57]. Notamment dans le cas de l'acier inoxydable, le dépôt isolant peut retarder l'amorçage des piqûres, et diminuer la densité de courant passif du matériau. L'effet barrière de revêtements amorphes  $a\text{-SiC}_x$  a également été étudié par quelques auteurs [58-60].

L'effet barrière de revêtements obtenus à partir du précurseur hexamethyldisiloxane (HMDSO) a été étudié par Angélini *et al.* [53]. Les diagrammes d'impédance obtenus après 24 heures d'immersion dans une solution de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,1M) montrent que l'échantillon revêtu présente une amélioration significative de la résistance à la corrosion comme en témoigne la valeur de  $|Z|_{0,01}$  à basse fréquence (Figure 1.8).

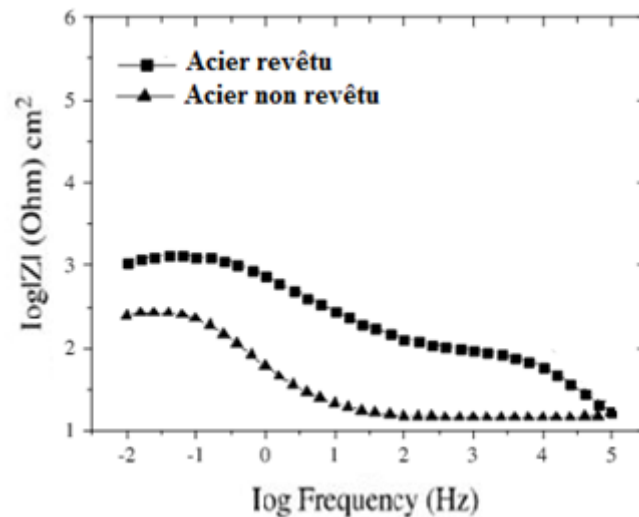


Figure 1.8. Diagrammes de Bode obtenus pour l'acier non revêtu et l'acier revêtu par HMDSO élaboré par PECVD après 24 heures d'immersion dans la solution de sulfate de sodium 0.1 M [53].

Les revêtements à base du HMDSO ont été évalués par Petit-Etienne [61] à l'aide de la voltampérométrie et de la spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu NaCl 0,5 M aéré. Ces études ont montré que les revêtements élaborés induisent une diminution de l'intensité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), une augmentation de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) et une efficacité protectrice de 88% après 25 heures d'immersion.

Pech a étudié le comportement anticorrosion de revêtements  $\alpha\text{-SiO}_x$  élaborés à partir du précurseur tétraéthoxysilane (TEOS) [12]. Le diagramme de Bode de l'acier revêtu, obtenu après 100 h d'immersion en milieu NaCl 3%, présente un module à module à basse fréquence  $|Z|_{0.01}$  de l'ordre  $10^7$  (Figure 1.9). Le diagramme de phase montre la présence de deux constantes de temps (Figure 1.9). Celle observée à haute fréquence traduit les propriétés du revêtement, tandis que celle à basse fréquence est reliée à l'interface métal/électrolyte. Ces résultats sont expliqués par la nature très isolante des couches déposées et par leur très faible porosité. Le revêtement se comporte ainsi comme une barrière permettant d'isoler le substrat de l'environnement agressif.

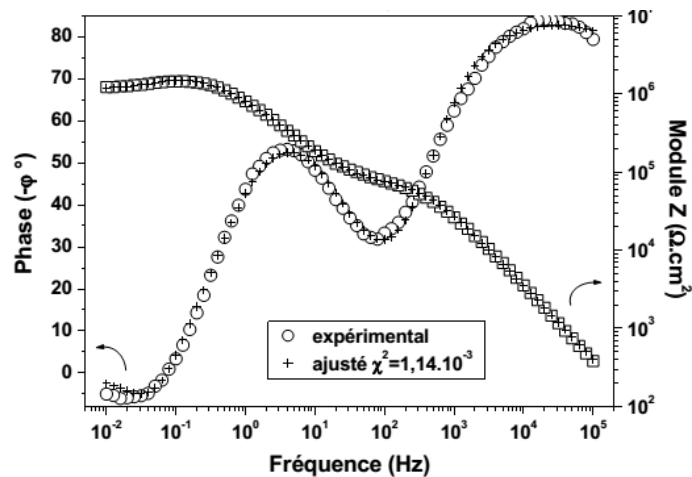


Figure 1.9 Diagramme de Bode de l'acier revêtu après 100 h d'immersion en milieu NaCl 3% [12].

### I.6.3.1. Influence des paramètres expérimentaux du plasma froid

L'effet de la puissance plasma sur les propriétés anticorrosion des revêtements organosilicés déposés a été étudié [45,53]. Les résultats montrent une augmentation marquée du module global d'impédance  $|Z|_{0.01}$  avec la puissance (Figure 1.10) [53]. Les diagrammes d'impédance obtenus après immersion dans une solution de NaCl 3,5 % en fonction de la puissance sont présentés dans la Figure 1.11[45] et confirment l'augmentation du module global d'impédance  $|Z|_{0.01}$  observée par Angélini et *al.* [53]. La Figure 1.11b révèle, de façon corrélative, que tous les films présentent un effet barrière en comparaison avec l'acier nu [45]. Le film obtenu avec la puissance la plus élevée (75 W) montre l'effet barrière le plus marqué, dû à une épaisseur plus importante, qui assurerait une meilleure protection vis-à-vis de la corrosion.

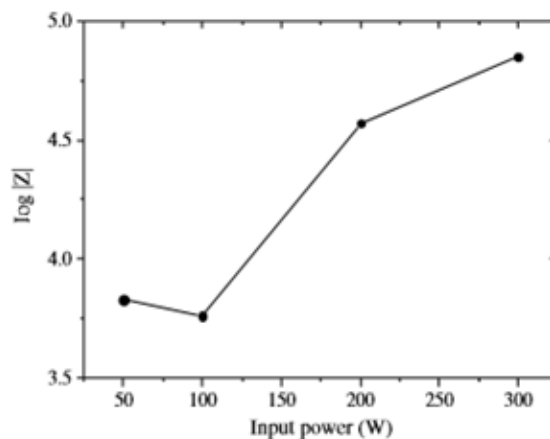


Figure 1.10. Module d'impédance en fonction de la puissance pour les échantillons d'acier revêtus SiO<sub>x</sub> [53].

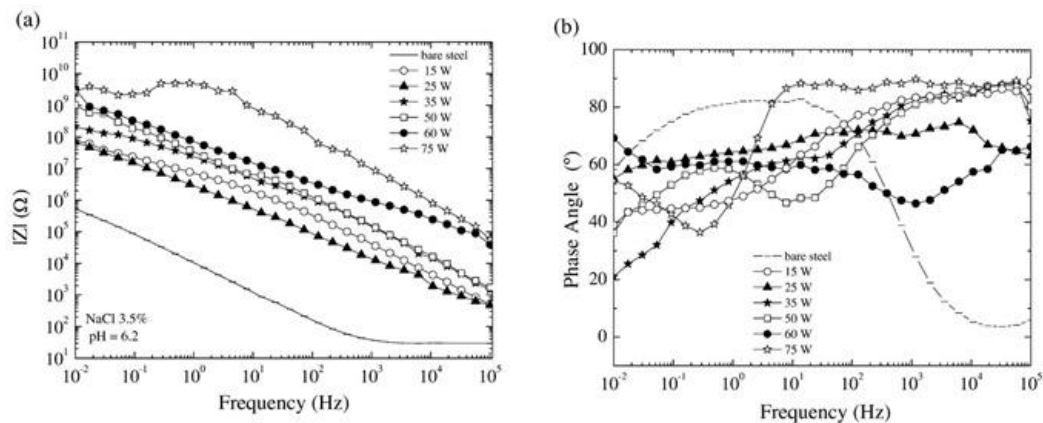


Figure 1.11. (a) Module d'impédance et (b) Angle de phase pour les revêtements déposés à différentes puissances plasma [45].

### I.6.3.2. Effet du prétraitement par plasma froid

Les prétraitements et la préparation de la surface avant le dépôt du revêtement sont une étape primordiale et indispensable qui permet une meilleure adhérence et par conséquent une amélioration de la résistance contre la corrosion. Une bonne protection nécessite des films dénués de défauts, recouvrant uniformément la surface à protéger. Une bonne adhérence du revêtement au substrat métallique permet d'éviter la diffusion de l'électrolyte à l'interface revêtement/métal [62]. Les prétraitements par plasma sont particulièrement très efficaces, ils permettent un nettoyage des contaminations organiques superficielles, ce qui améliore l'adhésion et limite la formation de défauts dans le revêtement.

Différents prétraitements ont été étudiés notamment par plasma d'argon, d'azote, d'oxygène, d'hydrogène ou de mélanges  $H_2/O_2$ ;  $Ar/H_2$ ;  $CF_4/O_2$  avant l'application du revêtement sur l'acier [9,12,45,52,53,63]. Les diagrammes d'impédance pour les échantillons de l'acier revêtus sans et avec prétraitement par un plasma d'oxygène sont présentés dans la Figure 1.12[53]. Une augmentation remarquable de l'effet barrière est mise en évidence comme en témoigne la valeur plus élevée du module global d'impédance  $|Z|_{0.01}$  de l'échantillon prétraité.

Van Ooij et *al.* [63], ont montré que la nature du gaz plasmagène utilisé pour le prétraitement de surface, notamment  $H_2$ , affecte fortement les performances de corrosion du fait de la passivation de l'acier.

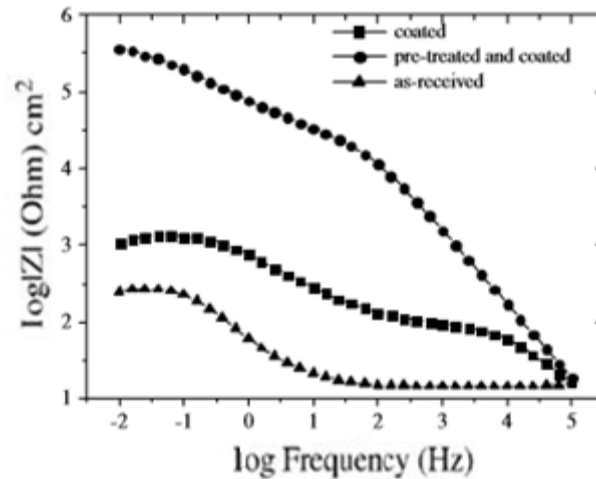


Figure 1.12. Diagramme de Bode obtenus pour l'acier non revêtu et l'acier revêtu avec et sans prétraitement par plasma d'oxygène [53].

## I.7. Conclusion

En guise de feuille de route menant à ce travail de thèse, ce premier chapitre a permis d'énoncer la problématique rencontrée pour la protection contre la corrosion et de présenter l'état de l'art concernant les revêtements déposés par la technique PECVD utilisés dans le domaine de la corrosion. La synthèse bibliographique révèle que l'acier au carbone, qui est sensible à la corrosion, peut être protégé par des revêtements  $\text{SiO}_x$  déposés par PECVD. Ces revêtements sont prometteurs pour répondre aux exigences en performance anticorrosion et en adhérence grâce à leur structure bien réticulée et aux effets induits lors du prétraitement au niveau de l'interface entre le revêtement et le substrat métallique. Notre choix s'est porté sur le procédé de polymérisation par plasma froid d'azote du tétraméthylsiloxane (TMDSO) mélangé à de l'oxygène à température ambiante. Cette technique permet un meilleur contrôle et une bonne maîtrise des conditions de dépôt. La vitesse de croissance des couches déposées est élevée tout en préservant les propriétés du substrat. Cependant, la qualité des revêtements organosilicés est fonction de nombreux paramètres liés aux conditions de prétraitement de la surface de l'acier et de dépôt du revêtement (nature du gaz plasmagène, puissance du générateur, débit du monomère, débit des gaz, temps du traitement, ...). L'obtention de propriétés protectrices vis-à-vis de la corrosion nécessite par conséquent une optimisation de ces paramètres que nous développerons dans le cadre de ce travail.

## Références

- [1] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, vol. 12, 1<sup>st</sup> Ed., Alden Press, Oxford, 1993.
- [2] M.G. Fontana, Corrosion Engineering, 3<sup>ème</sup> ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.
- [3] N.E. Hammer, Nace Glossary of Corrosion Terms, vol. 4, National Association of Corrosion Engineers, 1965, p. 79.
- [4] A. Astruc, "Microstructure et perméabilité de revêtements anticorrosion : influence des contraintes hygrothermiques et rôle des interphases", Thèse de l'Université du Sud Toulon–Var, Toulon, 2007.
- [5] M. Aufray, "Caractérisation physico–chimique des interphases époxyde–amine/oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants", Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [6] A. Fridman, Plasma Chemistry, Cambridge University Press, New York, 2008, p. 1024.
- [7] P. Groning, Cold plasma processes in surface science and technology, Handbook of Thin Film Materials, vol. 1, Academic Press, San Diego, 2002, p. 219.
- [8] J.L. Cecchi, S.M. Rosnagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood, Handbook of Plasma Processing Technology, Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, 1990.
- [9] N. Ghali, C. Vivien, B. Mutel, A. Rives, Surface and Coatings Technology, 259 (2014) 516.
- [10] I. Er-rifai, "Polymérisation et greffages induits par plasma froid basse pression de composés organophosphorés et fluorés pour l'amélioration des performances retard au feu du polyamide 6", Thèse de l'Université de Lille 1, 2005.
- [11] F.Z. Bouanis, "Amélioration des propriétés anticorrosion d'un acier au carbone par nitruration par plasma froid radiofréquence", Thèse de l'Université de Lille 1, 2009.
- [12] S.D. Pech, "Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma", Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [13] A. Quede, "Procédé de dépôt en couche mince par polymérisation assistée par plasma d'azote pour la protection ignifuge des polyamides-6", Thèse de l'Université de Lille 1, 2003.
- [14] M. Liehr, M. Dieguez-Campo, Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 21.
- [15] M. Creatore, F. Palumbo, R. D'Agostino, P. Fayet, Surface and Coatings Technology, 142-144 (2001) 163.
- [16] R. D'Agostino, F. Fracassi, F. Palumbo, E. Angelini, S. Grassini, F. Rosalbino, Plasma Processes and Polymers, 2 (2005) 91.
- [17] A. Bacioglu, O. Kodolbas, O. Oktu, Solar Energy Materials and Solar Cells, 89 (2005) 49.
- [18] Y. Matsumoto, Thin Solid Films, 501 (2006) 95.
- [19] D. Li, S. Guruvenket, J.A. Szpunar, J.E. Klemberg-Sapieha, International Journal of Corrosion, Volume 2014, Article ID 565109.
- [20] R.G. Toro, P. Calandra, B. Cortese, T. de Caro, M. Brucale, A. Mezzi, F. Federici, D. Caschera, Surfaces and Interfaces, 6 (2017) 60.
- [21] P. Bulkin, N. Bertrand, B. Drevillon, J.C. Rostaing, F. Delmotte, M.C. Hugon, B. Agius, Thin Solid Films, 308-309 (1997) 63.
- [22] A. Bousquet, V. Bursikova, A. Goulet, A. Djouadi, L. Zajickova, A. Granier, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 6517.
- [23] A. Bieder, A. Gruniger, P. Prudolf Von Rohr, Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 928.
- [24] A. Delimi, Y. Coffinier, B. Talhi, R. Boukherroub, S. Szunerits, Electrochimica Acta, 55 (2010) 8927.



- [25] V. Rouessac, "Contribution à l'étude microstructurale des couches minces supportées a-SiO et autres membranes poreuses, Thèse de l'Université de Montpellier 2, 2007.
- [26] M. Wertheimer, M. Moisau, *Pure and Applied Chemistry*, 66 (1994) 1343.
- [27] W. Soppe, A. Biebericher, C. Devilee, H. Donker, H. Schlemm, High rate growth of microcrystalline silicon by microwave-PECVD, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, 2003.
- [28] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, Y. Koga, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 16 (2006) 337.
- [29] A. Taylor, F. Fendrych, L. Fekete, J. Vlček, V. Řezáčová, V. Petrák, M. Liehr, *Diamond and Related Materials*, 20 (2011) 613.
- [30] M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell, D. Hash, *Plasma Sources Science and Technology*, 12 (2003) 205.
- [31] J. Schmidt, M. Kerr, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65 (2001) 585.
- [32] H. Raut, V. Ganesh, A. Sreekumaran Nair, S. Ramakrishna, *Energy and Environmental Science*, 4 (2001) 3779.
- [33] A. Quédé, B. Mutel, P. Supiot, C. Jama, O. Dessaux, R. Delobel, *Surface and Coatings Technology*, 180-181 (2004) 265.
- [34] H. Gallou, "Amélioration du comportement au feu du polyamide 6,6 par traitement de surface et en masse", Thèse de l'Université de Lille 1, 2010.
- [35] A. Bacioglu, A.O. Kodolbas, O. Oktu, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 89 (2005) 49.
- [36] Y. Matsumoto, *Thin Solid Films*, 501 (2006) 95.
- [37] A. Pfuch, A. Heft, R. Weidl, K. Lang, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2005) 189.
- [38] L.-N. He, J. Xu, *Vacuum*, 86 (2002) 197.
- [39] P. Bulkin, N. Bertrand, B. Drevillon, J.C. Rostaing, F. Delmotte, M.C. Hugon, B. Agius, *Thin Solid Films*, 308-309 (1997) 63.
- [40] F. Fanelli, F.R. d'Agostino, F. Fracassi, *Plasma Processes and Polymers*, 8 (2011) 932.
- [41] C. Petit-Etienne, M. Tatoulian, I. Mabile, E. Sutter, F. Arefi-Khonsari, *Plasma Processes and Polymers*, 4 (2007) 562.
- [42] L. Zhou, G.-H. Lv, H. Pang, G.-P. Zhang, S.-Z. Yang, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2012) 2552.
- [43] E. Vassallo, A. Cremona, L. Laguardia, E. Mesto, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 3035.
- [44] C.J. Hall, P.J. Murphy, H.J. Griesser, *Plasma Processes and Polymers*, 12 (2015) 555.
- [45] N.M. Santos, T.M. Gonzales, J. de Amorim, C.M.A. Freire, J.R.R. Bortoleto, S.F. Durrant, R.P. Ribeiro, N.C. Cruz, E.C. Rangel, *Surface and Coatings Technology*, 311 (2017) 127.
- [46] Y. Zhou, D. Probst, A. Thissen, E. Kroke, R. Riedel, R. Hauser, H. Hoche, E. Broszeit, P. Kroll, H. Stafast, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 1325.
- [47] T.T. Phan, "Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol-gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion", Thèse de l'Université de Lille 1, 2015.
- [48] J.P. Diard, B. LeGorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Ed. Hermann, 1996.
- [49] E.L. Din- Stirbu, "Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage", Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [50] Z.B. Stoykov, B.M. Grafov, B.S. Savova-Stoynova, V.V. Elkin, *Electrochemical Impedance*, Nauka, Moscow, 1991.
- [51] S. Dalbin, G. Maurin, R.P. Nogueira, J. Persello, N. Pommier, *Surface and Coatings Technology*, 194 (2004) 363.

- [52] F. Fracassi, R. D'Agostino, F. Palumbo, E. Angelini, S. Grassini, F. Rosalbino, *Surface and Coatings Technology*, 174-175 (2003) 107.
- [53] E. Angelini, R. D'Agostino, F. Fracassi, S. Grassini, F. Rosalbino, *Surface and Interface Analysis*, 34 (2002) 155.
- [54] E. Vassallo, A. Cremona, L. Laguardia, E. Mesto, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 3035.
- [55] D.C.L. Vasconcelos, J.A.N. Carvalho, M. Mantel, W.L. Vasconcelos, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273 (2000) 135.
- [56] K. Baba, R. Hatada, S. Nagata, H. Fujiyama, G.K. Wolf, W. Ensinger, *Surface and Coatings Technology*, 74-75 (1995) 292.
- [57] G.P. Thim, M.A.S. Oliveira, E.D.A. Oliveira, F.C.L. Melo, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273 (2000) 124.
- [58] A. Ordine, C.A. Achete, O.R. Mattos, I.C.P. Margarit, S.S. Camargo, T. Hirsch, *Surface and Coatings Technology*, 133-134 (2000) 583.
- [59] L. Jiang, X. Chen, X. Wang, L. Xu, F. Stubhan, K.H. Merkel, *Thin Solid Films*, 352 (1999) 97.
- [60] J.-P. Riviere, J. Delafond, P. Misaelides, F. Noli, *Surface and Coatings Technology*, 100-101 (1998) 243.
- [61] C. Petit-Etienne, "Dépôt d'oxyde de silicium par procédé plasma hors équilibre à basse pression et à pression atmosphérique sur de l'acier : application aux propriétés anticorrosion", Thèse de l'Université de Paris VI, 2007.
- [62] C. Voulgaris, E. Amanatides, D. Mataras, S. Grassini, E. Angelini, F. Rosalbino, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 6618.
- [63] W.J. Van Ooij, D. Surman, H.K. Yasuda, *Progress in Organic Coating*, 25 (1995) 319.

---

**Chapitre II**  
**Matériaux, plan d'expériences et techniques**  
**expérimentales**

## II.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter le matériel et les méthodes utilisés pour l'élaboration du revêtement organosilicé, et de décrire les procédés de prétraitement de surface et de dépôt de revêtements ainsi que les conditions expérimentales mises en œuvre lors du procédé. Des notions de la technique "plan d'expériences", utilisée pour l'optimisation des paramètres du dépôt seront données. Nous présenterons par la suite les techniques de caractérisation structurale (la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectroscopie infra-rouge à transformée de fourrier (FTIR)) et les techniques de caractérisation de surface (l'angle de contact, le test d'adhérence et la mesure de l'épaisseur). Enfin, les techniques électrochimiques, utilisées pour l'évaluation des performances anticorrosion des revêtements élaborés, seront décrites.

## II.2. Matériaux

Le matériau utilisé est de l'acier au carbone, désigné par la norme européenne C35 E et par la spécification US: SAE 1038. Sa composition est donnée dans le tableau 2.1:

Tableau 2.1. Composition élémentaire de l'acier au carbone (C35).

Élément (autre que le Fer)	C	Si	Mn	S	Cr	Ti	Ni	Co	Cu
Teneur (%)	0,37	0,23	0,68	0,016	0,077	0,011	0,059	0,009	0,16

Les teneurs sont relativement faibles en éléments normaux d'élaboration (Co, Ti, S, Ni, Cr, Cu, Si, Mn). Cette faible teneur permet de se baser sur le diagramme fer-carbone ; les frontières seront peu déplacées par leur présence. Cependant, malgré leurs basses teneurs, les éléments "résiduels" affectent considérablement le comportement mécanique de l'acier.

Avant le dépôt d'un revêtement protecteur, une préparation de la surface est nécessaire pour éliminer les salissures (corps gras, poussières) et les oxydes (calamine et rouille), ce qui vise à garantir un état de surface reproductible et favorable à une bonne interaction avec le revêtement organosilicé. L'acier subit donc, avant chaque essai, un polissage de la surface au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC#400, #600, #1200). Les échantillons polis sont ensuite rincés à l'eau distillée, puis dégraissés dans l'éthanol sous ultrasons et enfin séchés sous un flux d'air.

Les propriétés physicochimiques des produits chimiques et des gaz utilisés sont rassemblées dans le Tableau 2.2. Le 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (TMDSO) a été choisi

comme précurseur pour l'élaboration des revêtements organosilicés. Sa structure moléculaire est présentée dans la Figure 2.1.

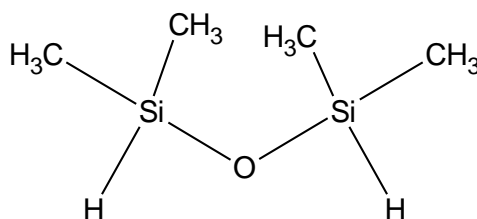


Figure 2.1. Structure chimique de 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (TMDSO).

Tableau 2.2. Produits chimiques et gaz utilisés.

Produit	Propriétés physicochimiques	Fournisseur
C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> OSi <sub>2</sub> (TMDSO)	Pureté 97% ; liquide ; incolore M= 134,32 g/mol, d= 0,76 g/ml à 25°C	Sigma Aldrich
N <sub>2</sub>	Pureté 99,995% ; Qualité Azote U gaz Pression 200 bar à 15°C Charge 9,4 m <sup>3</sup> L50	Air liquide
O <sub>2</sub>	Pureté 99,9999% ; Alphagaz 1 B20 Pression 200 bar à 15°C Charge 4,2 m <sup>3</sup>	Air liquide
Ar	Alphagaz 1 Impuretés maximales : [H <sub>2</sub> O (5 bar)] : < 3ppm [O <sub>2</sub> ] : < 2ppm, [C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ] : < 0,5ppm Pression 200 bar à 15°C Charge 10,5 m <sup>3</sup> Raccord c	Air liquide
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Pureté 85% ; liquide ; incolore M=89,00 g/mol, d= 1,70 kg/l	VWR
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Pureté 99,8% (Absolu) M=46,07 g/mol, d= 0,79 kg/l	VWR
H <sub>2</sub> O	Pur ; liquide ; incolore ; inodore ; insipide M=18,02 g/mol	VWR
NaCl	Poudre blanche, cristaux cubiques à faces lisses M= 58,44 g/mol	EMSURE

## II.3. Procédé de dépôt : réacteurs, procédures et conditions expérimentales

### II.3.1. Dispositif expérimental

Le schéma et la photographie du dispositif expérimental pour le dépôt du revêtement organosilicé sont donnés respectivement dans la figure 2.2 et la figure 2.3.

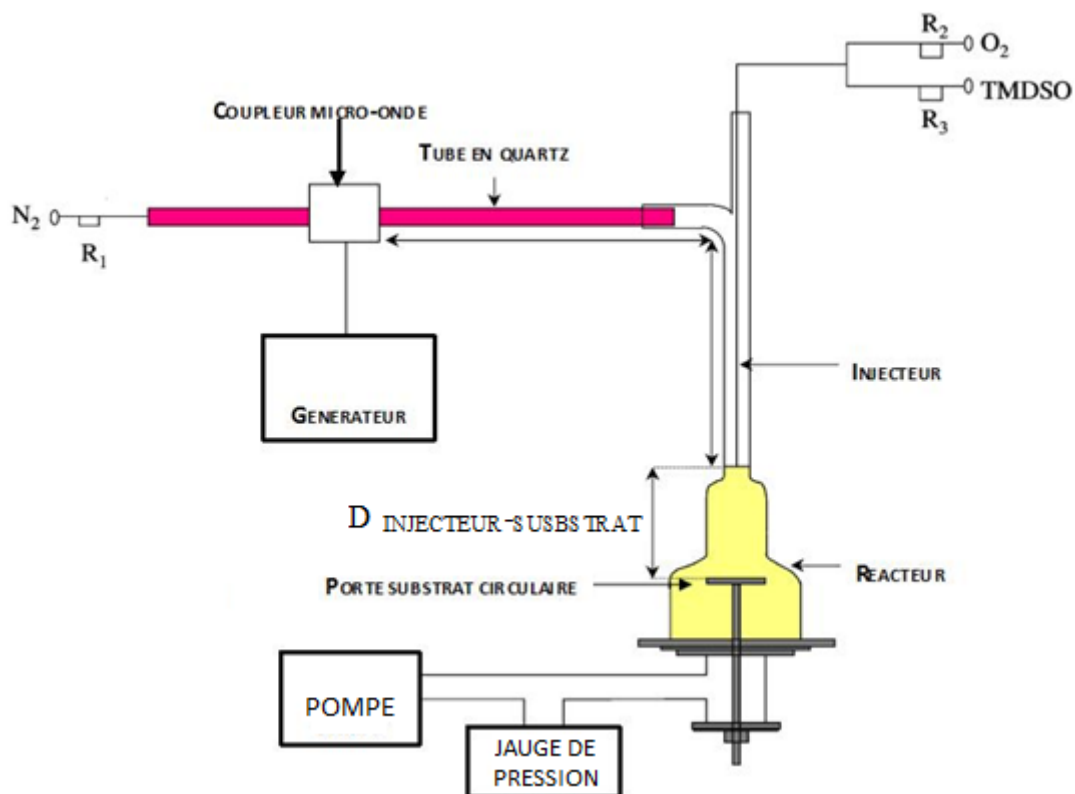


Figure 2.2. Schéma du dispositif expérimental pour le dépôt du revêtement organosilicé.

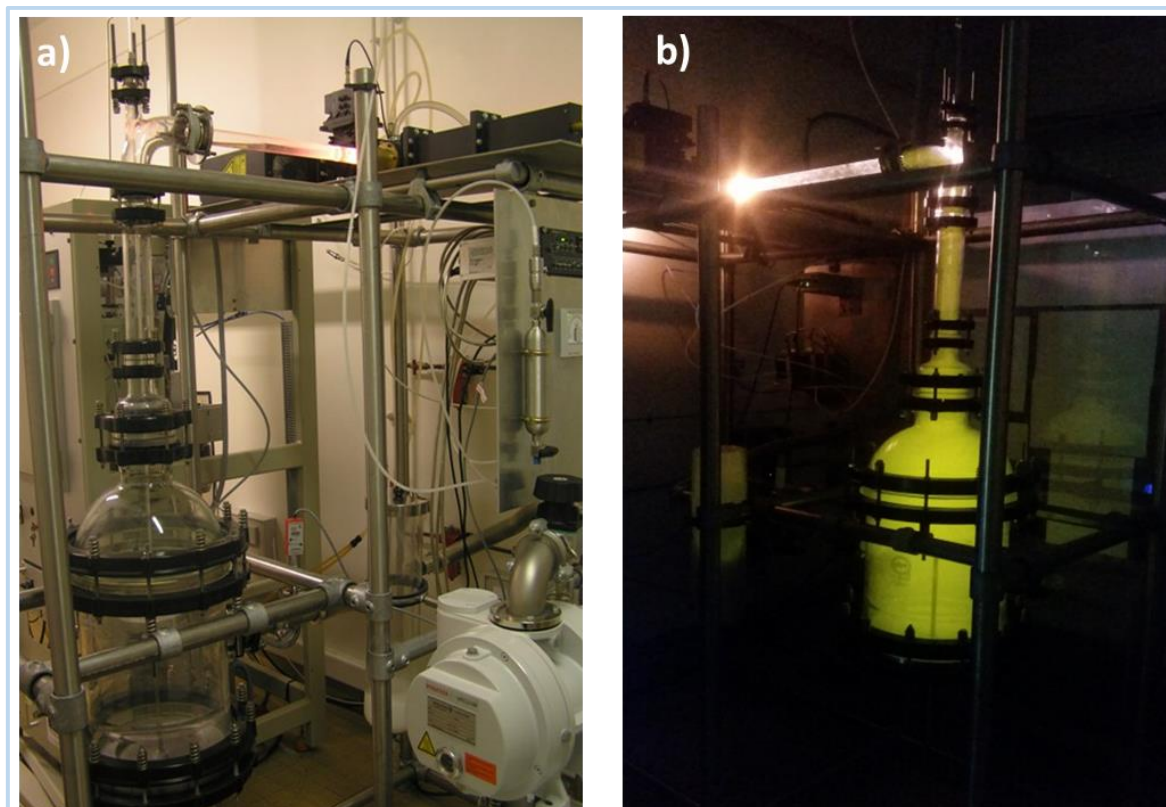


Figure 2.3. Photographie du réacteur plasma froid Micro-Onde.

Ce dispositif est composé de différents éléments, à savoir un tube à décharge, un générateur, un coupleur micro-onde, une pompe primaire, un roots, une enceinte réactionnelle et enfin des régulateurs de débit massique pour les différents gaz utilisés. Le tube à décharge, en quartz, a un diamètre intérieur de 19 mm et une longueur de 1000 mm. La décharge de plasma d'azote se crée via un générateur micro-onde fonctionnant à la fréquence de  $2450 \pm 25$  MHz par l'intermédiaire d'un coupleur coaxial [1]. Ce générateur délivre une puissance maximale de 1200 Watts. La pompe primaire (Pfeiffer Vacuum) de débit nominal de  $344 \text{ m}^3/\text{h}$ , alimentée par un roots (Pfeiffer Vacuum), permet d'extraire le gaz contenant les espèces excitées de la zone de décharge vers la zone de post-décharge. Le gaz plasmagène "azote" est introduit par un pompage continu, les espèces d'azote excitées s'écoulent de la décharge vers la zone de dépôt, en post-décharge, qui est située à 1700 mm de la décharge et caractérisée par une luminescence jaune (Figure 2.3b). Les principales espèces réactives du plasma d'azote en post-décharge sont l'azote atomique  $\text{N}(^4\text{S})$ , la molécule d'azote vibrationnellement excitée  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma^+\text{g})_v$  et la molécule d'azote électroniquement excitée  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma^+\text{u})$ [2]. Le débit de l'azote est maintenu constant grâce à un régulateur de débit massique MKS (débit maximum est de 10 slpm).

Le précurseur TMDSO, mélangé à l'oxygène, est introduit dans l'enceinte réactionnelle en pyrex de diamètre 300 mm au moyen d'un injecteur tubulaire coaxial en pyrex de 3 mm de diamètre intérieur. L'extrémité de l'injecteur est située à 150 mm du substrat et à 1700 mm de la décharge. Le porte-substrat circulaire, en aluminium, a un diamètre de 150mm. Le débit du précurseur TMDSO et de l'oxygène sont maintenus constants grâce à des régulateurs de débit massique MKS (débit maximum est de 1 slpm pour l'oxygène et de 200 sccm pour le TMDSO). La pression à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle est mesurée grâce à une jauge de type Pirani (Adixen ASC 2000). Un piège à azote liquide est placé entre le réacteur et la pompe à vide.

### II.3.2. Procédure de dépôt

Le substrat en acier au carbone est placé dans la zone post-décharge. Le monomère TMDSO liquide est suffisamment volatil pour passer en phase gaz à la pression de travail. La séparation dans ce procédé des zones de décharge et de dépôt permet un meilleur contrôle des propriétés de dépôt [3-5]. La procédure de dépôt se déroule en deux étapes : un prétraitement et une étape de dépôt.

Le substrat plan est placé horizontalement sur le porte-substrat dans l'enceinte réactionnelle. Lorsque la pression résiduelle atteint  $5 \times 10^{-2}$  mbar (vide), on introduit un flux

d'azote. Le plasma est initié en transférant l'énergie électrique au gaz (azote) pour le prétraitement de la surface du substrat pendant 5 min. Après cette première étape, le mélange TMDSO-O<sub>2</sub> est introduit dans le réacteur qui conduit à la formation d'un cône de couleur violette blanchâtre du la réaction du mélange (TMDSO-O<sub>2</sub>) avec le plasma d'azote. Celle-ci conduit à la fragmentation du TMDSO et donc à la formation de radicaux. Ces derniers s'adsorbent à la surface de l'acier et conduisent à la formation d'une couche mince organosilicée. Une fois l'étape de dépôt terminée, on sort l'échantillon après avoir arrêté l'introduction des gaz et ramené le réacteur à pression atmosphérique.

## II.4. La méthode des plans d'expériences

### II.4.1. Généralités

La méthode des plans d'expériences consiste généralement à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile comme illustré dans la Figure 2.4.

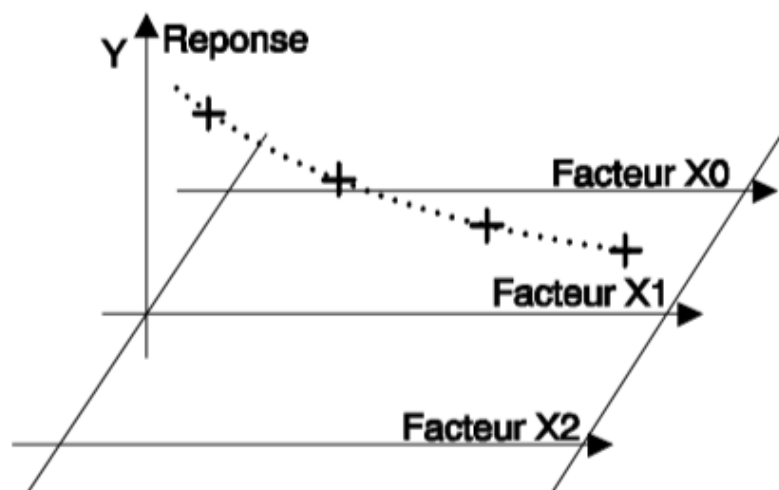


Figure 2.4. Méthode traditionnelle d'expérimentation ; la variable X1 prend des niveaux différents, les autres variables sont fixées.

Si plusieurs paramètres doivent être étudiés, il faut répéter cette technique pour chaque paramètre. Par exemple, si l'on souhaite étudier 7 paramètres à 4 niveaux, il faut donc réaliser 16384 (4<sup>7</sup>) expériences. Ce nombre d'expériences représente un travail gigantesque et souvent impossible en termes de réalisation. Deux solutions sont alors envisageables soit on réduit le nombre de niveaux ou soit on réduit le nombre de paramètres. Mais le sacrifice de certains paramètres laisse un goût d'amertume et surtout un doute sur la pertinence du résultat obtenu. Pour résoudre ce problème, il faut adopter une démarche rigoureuse dans la réalisation des



essais. La méthode des plans d'expériences repose sur des bases statistiques. La différence principale avec la méthode intuitive vient du fait que l'on fait varier tous les niveaux à la fois à chaque expérience. Cette méthode conduit à établir un plan comportant le minimum d'expériences, tout en apportant le maximum de précision dans les résultats. Le principe de la méthode consiste à ne pas étudier tous les points expérimentaux possibles, mais seulement certains points choisis pour leurs propriétés d'orthogonalité.

De manière générale, la méthode des plans d'expériences cherche à déterminer et à établir une relation entre deux types de grandeurs :

- la réponse (ou les réponses) qui représente la grandeur physique étudiée;
- les facteurs qui représentent les grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur, sensées influencer sur les variations de la réponse.

D'une manière plus précise, elle vise aussi à bien comprendre les relations liant la réponse avec les facteurs, que les facteurs entre eux. Pour cela, la solution proposée consiste dans tous les cas à établir un modèle, exprimant la réponse en fonctions des facteurs, donc la construction d'un plan d'expérience consiste à extraire du domaine expérimental, un nombre suffisant " $N$ " de combinaisons particulière afin d'estimer, avec une incertitude à la fois minimale mais aussi homogène, les  $p$  inconnues du modèle (additif ou polynomial) tout en respectant mieux les contraintes technique et économique de l'étude.

Les deux principales utilisations possibles de la méthode des plans d'expériences (MPE) sont :

**Les études de criblage ou screening :** cette méthode permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statiquement non négligeable sur les variations de la réponse. On procède ainsi implicitement à une simplification du problème. On recherche pourquoi la réponse varie, en fonction de quel facteur. En plus des facteurs influents, il est également possible d'identifier les interactions de facteurs qui auront une influence significative sur la réponse. De façon plus large, cette analyse permet de classer les facteurs entre eux, relativement à leur influence propre. La technique du screening permet d'avancer dans la compréhension de tout système. Elle donne ainsi la possibilité de ne retenir que les grandeurs dignes d'intérêt. Cependant, son rôle ne va guère plus loin, elle ne peut assurer de façon satisfaisante des études au caractère principalement quantitatif.

**Les études de surface de réponse :** Dans le cas de la méthode de surface de réponse (MSR), les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs et interactions précédemment jugés influents. Cette étude est d'avantage quantitative, le but étant de déterminer comment la réponse varie. Une dépendance fondamentale existe entre l'objectif

recherché (screening ou MSR) et la définition du plan d'expériences. Cependant, dans les deux cas, les étapes de la démarche se déroulent dans un ordre similaire à savoir :

- définition des objectifs et des réponses,
- choix d'une stratégie expérimentale,
- définition des facteurs,
- définition du domaine expérimental,
- définition du modèle empirique,
- construction du plan d'expériences,
- expérimentation,
- analyse globale des résultats d'essais,
- analyse mathématique des résultats d'essais,
- analyse statistique du modèle,
- analyse graphique du modèle,
- validation du modèle et des informations obtenues.

Enfin pour résumer d'une manière globale, la méthode des plans d'expériences est donc un ensemble de techniques complémentaires aidant son utilisateur dans la détermination des expériences à réaliser ainsi que dans la compréhension et l'exploitation des résultats obtenus. Ces outils s'appuient essentiellement sur des bases statistiques et algébriques. Cette particularité induit la possibilité quasi-permanente de connaître les erreurs concernées sur les données expérimentales et sur celles qui en sont déduites. Toutes les variables considérées sont assimilées à des variables aléatoires. Par conséquent, la majorité des développements théoriques statistiques peuvent compléter les fonctions originellement attribuées à la méthode des plans d'expériences.

Il sera impossible de présenter tous les aspects de cette méthode. Les concepts généraux essentiels pour une meilleure compréhension de la méthode des plans d'expériences est donné en annexe 1 ; ces notions entreront bien entendu en compte dans les développements ultérieurs plus spécialisés décrivant l'optimisation des paramètres de dépôt par plasma par l'utilisation de la méthode des plans d'expériences. En plus, un certain nombre de termes de vocabulaire couramment utilisés dans une étude par plan d'expériences [ISO 3534-3, 98] est donné en annexe 2.

## II.4.2. Conclusion

Les travaux présentés dans ce rapport respectent une méthodologie d'emploi de la méthode des plans d'expériences en suivant deux étapes fondamentales :

- la définition du problème exposé;
- l'étude qualitative et quantitative du système.

Ce deuxième point, désigne le plan des surfaces de réponse, suivi d'un processus d'optimisation. Ces deux possibilités sont liées. Ainsi, le calcul d'une surface de réponse peut servir à la détermination des conditions optimales, ou bien initier un processus plus complexe d'optimisation. A l'inverse, les points d'expériences utilisés par les méthodes d'optimisation peuvent être utilisés comme support à des surfaces de réponse.

C'est ainsi que nous aborderons la méthodologie des surfaces de réponse qui a été choisie pour l'optimisation des paramètres expérimentaux d'élaboration de revêtements organosilicés, par plasma froid micro-onde, résistants contre la corrosion de l'acier. Les calculs des plans d'expériences ont été réalisés à l'aide du logiciel MODDE 7.0.

## II.5. Procédé du prétraitement

### II.5.1. Prétraitement chimique "phosphatation amorphe"

Le procédé de phosphatation utilisé est une immersion dans l'acide phosphorique dilué qui aboutit à la création d'une couche de phosphates et d'oxydes ferreux-ferritiques poreuse présentant des propriétés semi-passives. Le protocole suivi a été décrit par A. Mayot [6]. Les conditions expérimentales de la phosphatation sont données dans le Tableau 2.3. La phosphatation doit être suivie immédiatement du dépôt du revêtement, dans le cas contraire, l'acier se corrode en extrême surface. Cela peut engendrer une mauvaise adhérence du revêtement à la surface du substrat.

Tableau 2.3. Conditions expérimentales de la phosphatation amorphe.

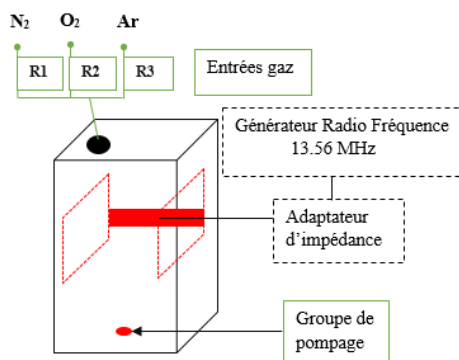
Dénomination	Conditions expérimentales
P <sub>a</sub>	- Polissage - Phosphatation dans la solution H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (pH=3) pendant 10 min à 60°C - Rinçages à l'eau distillée froide - Rinçage à l'eau distillée chaude (maintenu à une température de 60°C) - Séchage à 50°C d'une durée de 10 min

## II.5.2. Prétraitement physique "Plasma froid d'argon radiofréquence"

Le réacteur plasma froid Radiofréquence se compose de trois éléments :

- un générateur radiofréquence (13,56 MHz, Europlasma CD 1200) fonctionnant en mode continu,
- un système d'électrodes qui crée la décharge,
- un groupe de pompage assurant des conditions de basse pression.

La Figure 2.5A représente le schéma du dispositif expérimental pour le prétraitement plasma froid d'argon. Les plaques d'acier au carbone sont introduites dans un réacteur dont les caractéristiques techniques sont présentées dans le Tableau 2.4. La configuration de l'appareil à savoir, le volume de la chambre de traitement et la géométrie des électrodes, nous a permis un traitement d'une grande quantité des plaques d'acier (Figure 2.5B).



R : Régulateur de débits massique

A



B

Figure 2.5. A- Schéma du dispositif expérimental et B- photographie du réacteur plasma froid radiofréquence.

Une vanne électropneumatique placée sur le groupe de pompage s'ouvre pour créer le vide dans la chambre de traitement. A une pression dans l'enceinte égale à 50 mTorr, les électrovannes d'alimentation en gaz s'ouvrent. Les débits de gaz contrôlés par des régulateurs de débit massique sont stabilisés pendant 60 s, puis la décharge entre les électrodes crée le plasma dans la chambre de traitement pendant un temps déterminé. Ce réacteur dispose de trois arrivées de gaz. Lors d'un traitement avec un gaz pur (Ar ou autre), nous vérifions que la pression de travail lue sur l'afficheur numérique de contrôle correspond au débit du gaz sélectionné.

Les conditions de traitement sont les suivants :

- débit de l'argon = 500 sccm,
- Puissance = 500 Watt,
- Temps du traitement = 900 s.

Tableau 2.4. Caractéristiques techniques du réacteur plasma froid Radio Fréquence.

Caractéristique technique	Description									
Volume de la chambre de traitement	~ 350 L									
Groupe de pompage	Pompe bi-étagée (Pompe E2M80) Booster (Roots) (Pompe Roots EH250 (Boc Edwards)) Débit nominal : 270 m <sup>3</sup> /h Vide limite : 1,10 <sup>-3</sup> mbar									
Générateur disponible	Radiofréquence (13,56 MHz) Europlasma CD 1200									
Gamme débits gaz (sccm) et Facteur de correction (CF)	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Voie 1 : N<sub>2</sub></th> <th>Voie 2 : O<sub>2</sub></th> <th>Voie 3 : Ar</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0-500</td> <td>0-1000</td> <td>0-5000</td> </tr> <tr> <td>100%</td> <td>100%</td> <td>143%</td> </tr> </tbody> </table>	Voie 1 : N <sub>2</sub>	Voie 2 : O <sub>2</sub>	Voie 3 : Ar	0-500	0-1000	0-5000	100%	100%	143%
Voie 1 : N <sub>2</sub>	Voie 2 : O <sub>2</sub>	Voie 3 : Ar								
0-500	0-1000	0-5000								
100%	100%	143%								
Electrodes	Plaques parallèles									

A la fin du cycle de traitement, le générateur n'est plus alimenté par le courant électrique et le plasma s'arrête, puis la vanne électropneumatique du groupe de pompage se ferme et la vanne de remise à pression atmosphérique s'ouvre. A pression atmosphérique, on ouvre le réacteur et on récupère les échantillons traités.

### II.5.3. Prétraitement physique par plasma froid N<sub>2</sub> et par le mélange N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Les prétraitements par plasma N<sub>2</sub> ou par N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> avant l'étape du dépôts ont été réalisés dans le réacteur décrit dans la Figure 2.2. Le substrat est placé dans l'enceinte réactionnelle. Lorsque la pression résiduelle atteint 5×10<sup>-2</sup> mbar (vide), on introduit le gaz plasmagène dans les conditions de traitement suivants:

- Plasma N<sub>2</sub>
  - Débit d'azote = 3 slpm,
  - Puissance = 900 Watt,
  - Temps du traitement = 300 s.
- Plasma N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>
  - Différents prétraitements par plasma N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ont été utilisés en faisant varier la teneur en volume d'oxygène en gardant un débit total constant (Tableau 2.5).

- Débit total (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) = 3 slpm,
- Puissance = 900 Watt,
- Temps du traitement = 300 s.

Tableau 2.5. Conditions du prétraitement plasma froid O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Pourcentage vol. (%)	3,33% O <sub>2</sub>	5% O <sub>2</sub>	10% O <sub>2</sub>
Débit N <sub>2</sub> (slpm)	2,90	2,85	2,70
Débit O <sub>2</sub> (slpm)	0,10	0,15	0,30
Luminescence du plasma	Blanche	Bleue-violette	Verte

## II.6. Techniques de caractérisation

### II.6.1. Mesure d'épaisseur

Le profilomètre est un instrument permettant à la fois la mesure de l'épaisseur et la rugosité. Il en existe plusieurs types à savoir profilomètre de contact, profilomètre optique à balayage et profilomètre optique matriciels. Dans nos travaux, nous avons utilisé un profilomètre de contact. Son fonctionnement est basé sur le contact physique d'une pointe (stylet) en diamant avec la surface de l'échantillon (Figure 2.6). Il possède un capteur qui enregistre les mouvements du stylet. Le capteur peut fonctionner via différents principes tel que le principe inductif (LVDT), d'interférométrie, d'ombroscopie....

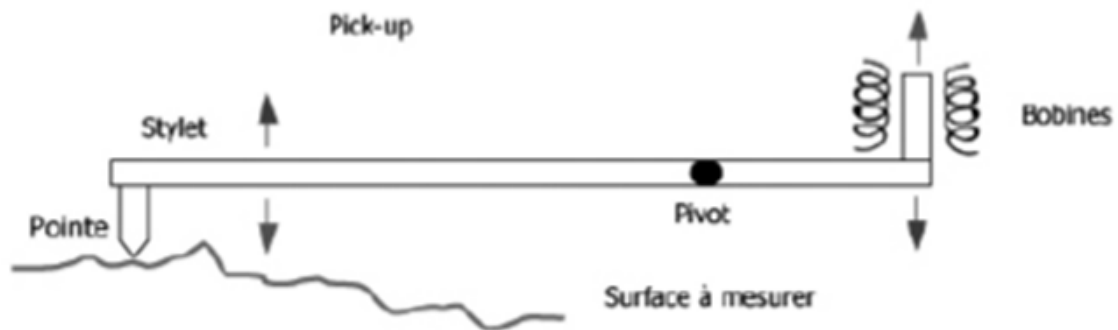


Figure 2.6. Schéma simplifié d'un profilomètre de contact.

La Figure 2.7 présente le profilomètre Alpha Step IQ utilisé ainsi que le schéma du principe de la mesure de l'épaisseur d'un revêtement mince. L'épaisseur est exprimée avec une précision de l'ordre de  $\pm 10^{-5}$  mm. En pratique, une "marche" est réalisée au moyen d'un ruban adhésif placé sur une moitié de la surface du substrat nu avant le début du processus de dépôt, puis retiré à la fin de ce dernier. La différence d'épaisseur entre le substrat recouvert de dépôt

et le substrat vierge correspond donc à l'épaisseur. Pour chaque revêtement, l'épaisseur, correspond à la moyenne de 5 mesures à différents endroits de la surface.



Figure 2.7. Profilomètre Alpha Step IQ et schéma du principe de la mesure de l'épaisseur d'un revêtement.

Pour les revêtements épais, l'épaisseur est mesurée à l'aide d'une Jauge Elcometer 456 à sonde séparée (Figure 2.8). La jauge permet de mesurer l'épaisseur d'un film sec sur un support métallique. Le principe de l'induction électromagnétique est utilisé pour la mesure de l'épaisseur de revêtement non magnétique. La sonde comporte une bobine excitée par un courant alternatif. Lorsque la jauge se rapproche du support, elle crée un champ magnétique qui modifie à son tour l'inductance de la bobine, et donc la tension de sortie, proportionnellement à l'épaisseur du revêtement. Pour chaque revêtement, l'épaisseur correspond à la moyenne de 5 mesures à différents endroits de la surface



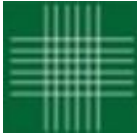
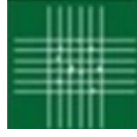


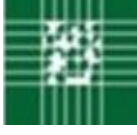

Figure 2.8. Jauge Elcometer 456 à sonde séparée.

## II.6.2. Test d'adhérence (Cross-Cut)

L'adhérence d'un revêtement sur un support est d'une importance primordiale pour le comportement mécanique et dans notre étude pour la protection contre la corrosion. L'adhésion d'une couche est difficile à évaluer de par sa finesse.

L'adhérence des revêtements est alors testée par la méthode de scotch cross-cut dite aussi test de quadrillage selon la norme *ASTM D3359-02* qui est très souvent utilisée pour évaluer l'adhérence des revêtements sur un substrat métallique [7-9]. Ce test consiste à mesurer le pourcentage des zones écaillées du revêtement à cause de l'arrachement du scotch après des griffures sur le revêtement jusqu'à atteindre le support et former ainsi un quadrillage. Les classifications des niveaux d'adhérence sont collectées dans le Tableau 2.6. D'après cette norme, il y a 5 niveaux : 0B (> 65% du revêtement écaillé); 1B (35-65 %) ; 2B (15-35 %) ; 3B (5-15%) ; 4B (< 5%) et 5B (0% ou aucun). Les quadrillages ainsi formés ont été observés à l'aide d'un microscope optique.

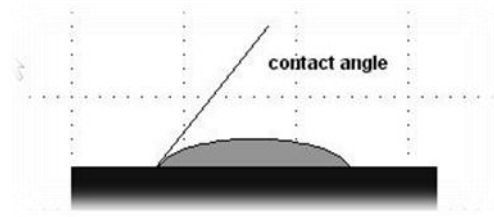
Tableau 2.6. Classification des niveaux d'adhésion selon le standard *ASTM D3359-02*.

Classe	Description	Surface
5B	Les bords des coupes sont complètement moelleux ; aucun carré du treillis n'est détaché.	
4B	Petit écaillage du revêtement est observé aux intersections ; moins de 5% de la surface est concernée.	
3B	Revêtement est écaillé le long des bords et sur les parties des carrés ; la zone concernée est entre 5% et 15% du treillis.	
2B	Revêtement est écaillé le long des bords et sur les parties des carrés ; la zone concernée est entre 15% et 35% du treillis.	
1B	Revêtement est écaillé le long des bords des coupes et des carrés entières sont détachées ; la surface affectée est entre 35% et 65% du treillis.	
0B	Ecaillage et détachement sont pires que le niveau 1B.	



### II.6.3. Test de mouillabilité (angle de Contact)

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide.



La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre de surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface du solide est appelé angle de contact ( $\theta$ ) [10]. Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.

En pratique, les mesures d'angle de contact sont réalisées en mode statique à l'aide d'un appareil Digidrop (GBX) présenté sur la Figure 2.9a. L'échantillon est placé sur un porte échantillon mobile à température contrôlée. Le solvant de mesure est introduit dans une aiguille placée dans un compartiment surmonté d'une visse micrométrique qui permet un réglage précis du volume de la goutte. Une image de la surface de l'échantillon et de la goutte formée est obtenue grâce à une caméra intégrée à l'appareil et reliée à un ordinateur via une carte d'acquisition vidéo.

Après formation et réglage de la goutte, le plateau mobile est déplacé manuellement jusqu'à la mise en contact de la goutte avec la surface du substrat. Une photographie de la goutte déposée est prise 10 s après mise en contact. La mesure de l'angle de goutte est basée sur la position géométrique de trois points A, B et C représentés sur la Figure 2.9b. Pour ce faire, le logiciel Windrop<sup>++</sup> (GBX) met à notre disposition quatre modes de calcul différents. Avec le « mode manuel 1 », les trois points A, B et C sont fixés manuellement. Avec le « mode manuel 2 », nous fixons le point A, puis le point B, obligatoirement sur la même ligne de base, et enfin le point C au sommet de la goutte. Avec le « mode semi-automatique », l'utilisateur fixe uniquement le point A ; le logiciel détectant automatiquement les deux autres points. Avec le mode automatique, c'est le logiciel qui fixe les trois points.

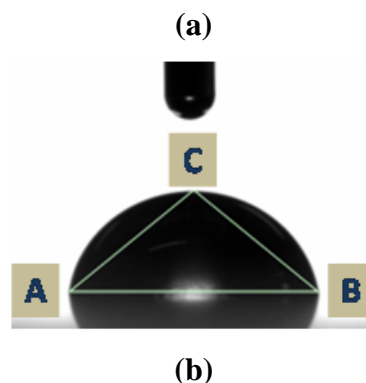


Figure 2.9. Digidrop (GBX).

#### II.6.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le principe de base de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Sous l'effet d'un rayonnement infrarouge, le matériau absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Cette absorption, qui a lieu lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, se traduit par une vibration ou une rotation forcée de certaines liaisons covalentes présentes dans le matériau.

Le montage de réflexion totale atténuée (ATR) est propre à l'étude des couches déposées sur un substrat. Le principe de cette méthode, présenté dans la Figure 2.10, consiste à faire subir au faisceau IR plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique, transparent en IR mais d'indice de réfraction  $n_2$  élevé (ZnSe, diamant, etc,...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon ( $n_1$ ). En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR incident d'intensité  $I$  (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal/échantillon puis est dirigé vers le détecteur. Cette réflexion a lieu pour un angle critique tel que :  $\sin(\theta_c) = n_2/n_1$ . Les épaisseurs analysées seront d'autant plus faibles que l'indice de réfraction du cristal, l'angle d'incidence et le nombre d'onde du rayonnement seront élevés. Quoiqu'il en soit, elles ne seront en général pas supérieures à quelques  $\mu\text{m}$ . Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal.

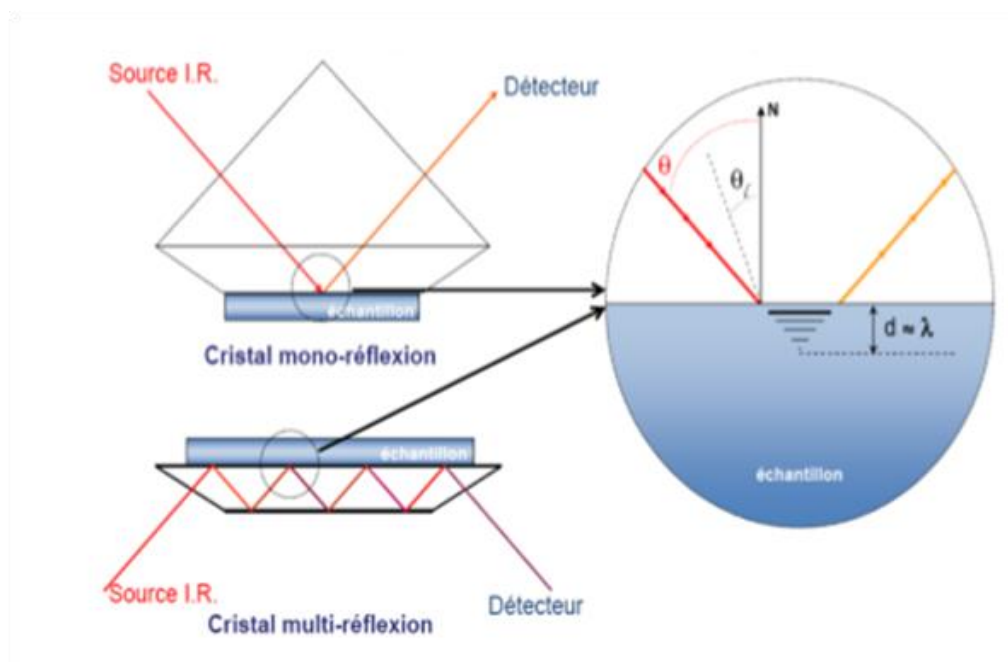


Figure 2.10. Schéma de principe de l'analyse par réflexion totale atténuée.

Les revêtements élaborés ont été analysés à l'aide d'un spectromètre Nicolet iS50 FT-IR. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme spectrale de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . (64 scans et une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Les spectres FTIR ont ensuite été tracés et analysés à l'aide du logiciel Omnic 9.

### II.6.5. Spectroscopie résonance magnétique nucléaire solide (RMN Solide)

La Résonance Magnétique nucléaire solide (RMN solide) est à la base une technique d'investigation de l'ordre local autour des noyaux. Elle est basée sur l'interaction entre la composante magnétique d'une radiation électromagnétique et le moment magnétique nucléaire que possèdent certains atomes. Les spectres RMN solide du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{13}\text{C}$  des composés organosilicés élaborés par la technique plasma froid seront étudiés afin de déterminer leurs structures. La technique Magic Angle Spinning (MAS), qui est basée sur la rotation de l'échantillon à l'angle magique, sera utilisée.

Le déplacement chimique du silicium est déterminé par la nature chimique de ses voisins, à savoir, le nombre de ponts siloxane (Si-O) attachés à un atome de silicium. Les structures du silicium sont désignées selon la structure de la molécule :  $M_n$ ,  $D_n$ ,  $T_n$  ou  $Q_n$  respectivement pour un composé Mono [ $R'_3\text{Si}(\text{OR})$ ], Di [ $R'_2\text{Si}(\text{OR})_2$ ], Tri [ $R'\text{Si}(\text{OR})_3$ ] ou Tétrafonctionnel  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ,  $n$  étant le nombre d'oxygènes pontant liés à l'atome de silicium ou à l'autre atome.

La Figure 2.11 présente l'échelle de déplacement chimique en RMN solide du  $^{29}\text{Si}$  pour différentes espèces M, D, T et Q [11,12]. Les lignes de résonance attribuées à différents sites du  $^{29}\text{Si}$  dans le revêtement organosilicium s'étendent de +10 ppm à -100 ppm. On observe que le signal de chaque espèce du silicium ne recouvre pas celui d'autres espèces; on peut donc, à partir de différents pics apparaissant sur le spectre RMN solide du  $^{29}\text{Si}$ , déterminer les liaisons chimiques dans le réseau siloxane du composé organosilicé.

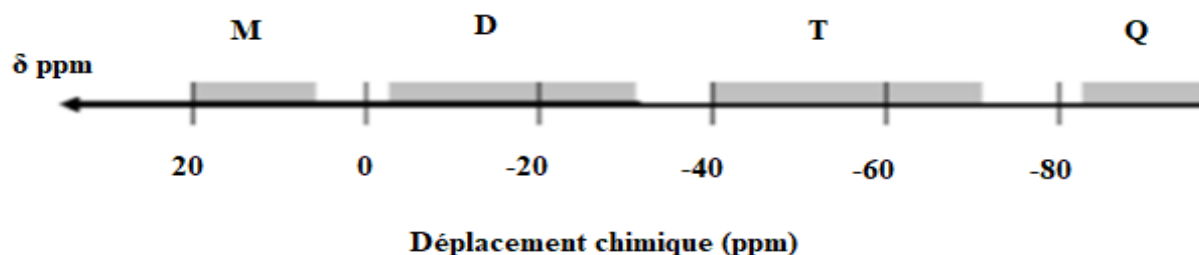


Figure 2.11. Echelle de déplacement chimique en RMN du  $^{29}\text{Si}$  [11].

Le revêtement organosilicé, récupéré et broyé sous forme de poudre (1,27g), a été analysé par la méthode RMN solide en utilisant un spectromètre Bruker Avance-400. Les spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{13}\text{C}$  sont recueillis en utilisant les rotors et les paramètres expérimentaux indiqués dans le Tableau 2.7. Le logiciel Topspin 3.1 a été utilisé pour le traitement et l'analyse des spectres RMN obtenus.

Tableau 2.7. Paramètres expérimentaux pour l'analyse par RMN solide.

Elément	Champ magnétique (T)	Diamètre de rotor (mm)	Nombre de scan	Fréquence (MHz)	Vitesse de rotation (kHz)	Durée d'impulsion ( $\mu\text{s}$ )	Retard de relaxation (S)
$^{29}\text{Si}$	9,4	7	128	79,48	MAS Ro= 5	2	60
$^{13}\text{C}$	9,4	4	256	100,6	CP-MAS Ro= 12.5	1	3

### II.6.6. Microscopie Optique

La microscopie optique est très utile pour une observation simple et rapide qui peut donner des premières idées au niveau de la surface du revêtement. Pendant nos études, l'observation par microscopie optique est réalisée à l'aide du microscope OLYMPUS GX51.

### II.6.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation puissant qui utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief. Cette méthode est très souvent utilisée dans l'étude des revêtements pour visualiser des défauts sur leur surface [13-15].

L'observation de la surface des revêtements n'est en générale pas suffisante pour l'étude de leurs comportements, il est souvent nécessaire d'observer la coupe transversale de ces échantillons revêtus. Cette observation permet de donner des informations sur l'épaisseur, la porosité, l'adhérence des revêtements et les défauts au sein des revêtements.

L'observation de la surface de nos revêtements a été réalisée à l'aide d'un microscope Hitachi S4700 (Figure 2.12). La tension d'accélération des électrons est de 5 kv et le courant est de 15  $\mu$ A. Pour l'observation en coupe transversale les échantillons sont enrobés dans une résine, puis polis avec du papier abrasif SiC de différents grades (SiC #400 à #4000). Les échantillons polis sont métallisés au carbone avant d'être observés au MEB. Différents grossissements ont été utilisés pour caractériser les échantillons.



Figure 2.12. Microscopie Electronique à Balayage Hitachi S4700.

## II.6.8. Caractérisations électrochimiques

Les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en polyméthacrylate (Figure 2.13). Les cellules sont équipées d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'acier comme électrode de travail (*ET*), le platine comme électrode auxiliaire (*CE*) et une électrode au calomel Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl saturée (*ECS*) comme électrode de référence. Elles sont munies d'une double-enveloppe permettant la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté.



Figure 2.13. Cellules électrochimiques. 1 : électrode de travail, 2 : électrode de platine, 3 : électrode au calomel saturé.

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps ( $E_{OCP}$ ) a été réalisé à l'aide d'un potentiostat Solartron SI 1287 piloté par un logiciel d'acquisition de données "CorrWare2.80". Les échantillons de dimension  $10 \times 10 \times 0,3 \text{ cm}^3$ , exposant une surface circulaire de  $7,55 \text{ cm}^2$  à la solution corrosive, sont utilisés comme électrode de travail. Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée. Les données sont traitées par le logiciel d'analyse CorrView2.80.

La stabilisation du potentiel libre de l'acier atteinte après 2h d'immersion dans NaCl 3%, les mesures d'impédance (SIE) peuvent alors être effectuées. Les mesures SIE sont réalisées à l'aide d'un système électrochimique Solartron SI 1255B et d'un générateur de fréquence Solartron 1255B piloté par un logiciel d'acquisition ZPlot2.80 (Figure 2.14). Les mesures d'impédance sont effectuées en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% en milieu à 30°C. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et  $10^{-2} \text{ Hz}$ . Les résultats d'impédance sont traités et analysés par le logiciel d'analyse Zview2.80. Les différents paramètres électrochimiques sont obtenus en ajustant les diagrammes de Nyquist et de Bode avec différents circuits électriques équivalents (CEE) [16] à l'aide du logiciel ZView 2.80.

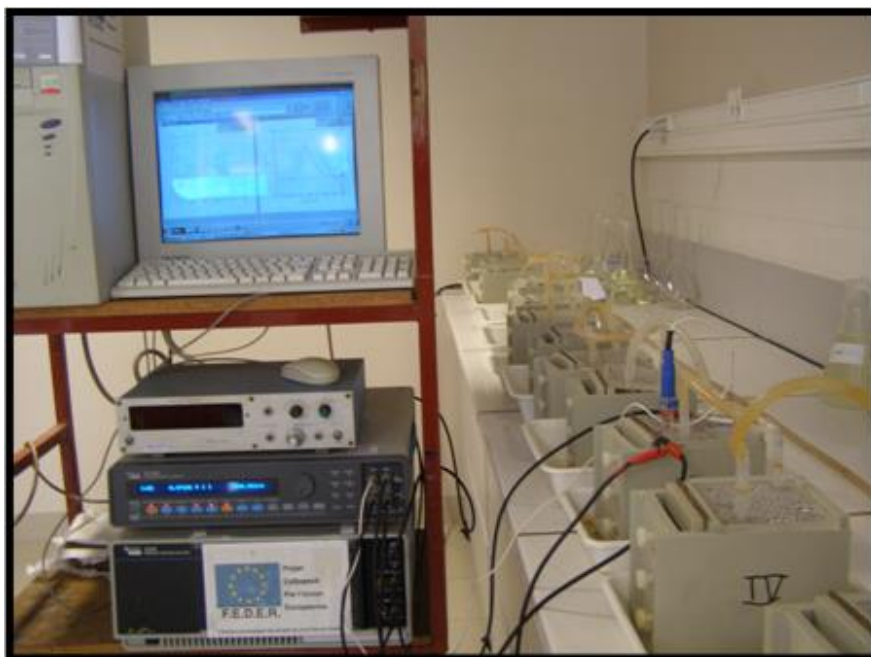


Figure 2.14. Potentiostat-générateur de fréquence Solartron SI 1287/1255B.

## Références

- [1] C. Dupret, P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, *The Review of Scientific Instruments*, 65 (1994) 3439.
- [2] N. Ghali, C. Vivien, B. Mutel, A. Rives, *Surface and Coatings Technology*, 259 (2014) 504.
- [3] P. Supiot, "Etude spectroscopique en volume et modélisation d'un plasma froid différé d'azote : diagnostic spatial et interaction avec le 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane induisant une polymérisation", Thèse de l'Université de Lille 1, 1993.
- [4] A. Quede, "Procédé de dépôt en couche mince par polymérisation assistée par plasma d'azote pour la protection ignifuge des polyamides-6", Thèse de l'Université de Lille 1, 2003.
- [5] C. Jama, "Dépôts en couches minces et traitements de surface assistés par plasma froid différé d'azote", Thèse de l'Université de Lille 1, 1995.
- [6] A. Mayot, "Formation à température ambiante, caractérisation et application à la protection anticorrosion de revêtements adhérents de silice amorphe", Thèse de l'Université de Lille 1, 1990.
- [7] F. Andretta, L. Paussa, A. Lanzutti, N.C. Rosero Navarro, M. Aparicio, Y. Castro, A. Duran, D. Ondratschek, L. Fedrizzi, *Progress in Organic Coatings*, 72 (2011) 3.
- [8] Y. Zhu, Q. Zhao, Y.-H. Zhang, G. Wu, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2012) 2961.
- [9] S. Azoubel, R. Cohen, S. Magdassi, *Surface and Coatings Technology*, 262 (2015) 21.
- [10] H. Gallou, "Amélioration du comportement au feu du polyamide 6,6 par traitement de surface et en masse", Thèse de l'Université de Lille 1, 2010.
- [11] A.K. Ferchichi, "Etude des propriétés mécaniques de couche hybrides organiques-inorganiques en fonction de leur structure", Thèse de l'Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, 2009.
- [12] T.T. Phan, "Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol-gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion", Thèse de l'Université de Lille 1, 2015.
- [13] S.D. Pech, "Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma", Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [14] C.P. Etienne, "Dépôt d'oxyde de silicium par procédé plasma hors équilibre à basse pression et à pression atmosphérique sur de l'acier : application aux propriétés anticorrosion", Thèse de l'Université Paris VI, 2007.
- [15] E. Angelini, R. D'agostino, F. Fracassi, S. Grassini, F. Rosalbino, *Surface and Interface Analysis*, 34 (200) 155.
- [16] F.Z. Bouanis, "Amélioration des propriétés anticorrosion d'un acier au carbone par nitruration par plasma froid radiofréquence", Thèse de l'Université de Lille 1, 2009.



---

## **Chapitre III**

### **Optimisation des paramètres expérimentaux du procédé de dépôt**

### III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'optimiser les différents paramètres qui interviennent dans le procédé d'élaboration des revêtements organosilicés pour la protection contre la corrosion de l'acier. La qualité de la protection dépend de plusieurs paramètres expérimentaux à savoir le débit de l'azote, le débit d'oxygène, le débit du monomère TMDSO, le temps du dépôt, la puissance du générateur micro-onde, etc... Il est donc nécessaire de procéder à une optimisation des conditions de dépôts pour déterminer d'une part les paramètres les plus influents et d'autre part mettre au point les conditions opératoires pour une protection efficace. La démarche consiste à prendre en compte tous les paramètres importants afin de réduire le nombre d'essais en utilisant des méthodes d'optimisation : étude de surfaces des réponses, méthode dite encore chimiométrie. La corrélation entre les conditions de dépôt, la microstructure et les propriétés barrières doit permettre de définir les conditions optimales en fonction des performances anticorrosion requises pour une application donnée. L'influence des paramètres du procédé sur l'épaisseur, la mouillabilité, l'adhérence, la structure, la morphologie et la performance anticorrosion des revêtements sera étudiée en utilisant la méthode des plans d'expériences. La durabilité du caractère protecteur sera évaluée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans NaCl 3%.

Les plans d'expériences sont largement étudiés dans la littérature pour optimiser les procédés. Ils sont utilisés pour à déterminer de façon quantitative les variations de la réponse vis-à-vis des facteurs influents, identifiés lors d'une première étude de criblage (screening) [1-9].

### III.2. Plans d'expériences

Le procédé de dépôt fait intervenir deux étapes : la première consiste en un prétraitement de la surface de l'acier et la seconde concerne l'élaboration du dépôt. L'optimisation ne concernera que l'étape de déposition. Pour le prétraitement le débit du gaz plasmagène et la puissance du générateur micro-onde seront les même que ceux utilisés pour le dépôt. La durée du prétraitement sera fixée à 5min. Nous avons choisi cinq facteurs, les plus importants, pour optimiser les conditions de dépôt :

- $U_1$  : débit d'azote  $N_2$  (slpm),
- $U_2$  : débit d'oxygène  $O_2$  (slpm),
- $U_3$  : débit du monomère TMDSO (sccm),
- $U_4$  : puissance du générateur micro-onde (W),

- $U_5$  : temps de traitement (dépôt) (min).

Afin de prendre en compte les effets de ces paramètres sur la vitesse de dépôt, l'adhérence et le caractère hydrophile/hydrophobe des couches déposées, trois réponses expérimentales ont été évaluées :

- $Y_1$  : épaisseur du revêtement ( $\mu\text{m}$ ),
- $Y_2$  : adhérence du revêtement / substrat métallique (Norme : ASTM D3359-02),
- $Y_3$  : angle de contact à l'eau ( $^\circ$ ).

### III.2.1. Définition du domaine expérimental

La définition du domaine expérimental résulte de la définition des facteurs et de leurs niveaux et des contraintes pouvant éventuellement exister entre les niveaux des facteurs [10-22]. Dans notre étude, on cherche à optimiser cinq paramètres à savoir :

- $U_1$  : débit d'azote  $\text{N}_2$  (slpm),
- $U_2$  : débit d'oxygène  $\text{O}_2$  (slpm),
- $U_3$  : débit du monomère TMDSO (sccm),
- $U_4$  : puissance du générateur micro-onde (W),
- $U_5$  : temps de traitement (dépôt) (min).

Pour chacun des cinq facteurs choisis, un niveau min et max a été défini. Les bornes pour chacun des facteurs sont présentées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1. Bornes utilisées pour la surface de réponse.

Facteur	Niveau Minimal	Niveau Maximal
Débit d'azote $\text{N}_2$ (slpm)	2,5	4,9
Débit d'oxygène $\text{O}_2$ (slpm)	0,025	0,105
Débit du monomère TMDSO (sccm)	2,5	4,9
Temps de traitement (min)	6	30
Puissance du générateur micro-onde (W)	300	1100

Dans notre cas, un maillage plus fin a été choisi. Le tableau 3.2 présente les niveaux du domaine expérimental des 5 facteurs. Le logiciel MODDE 7.0 a été utilisé pour déterminer la matrice d'expérience optimale grâce à la construction de plan composite, constitué de 29 expériences.

Tableau 3.2. Valeurs codées et réelles des facteurs utilisés dans la construction du plan composite central (CCD).

Variable codée	Facteur	Niveau				
		-2	-1	0	+1	+2
$X_1$	$U_1$ (slpm)	2,5	3,1	3,7	4,3	4,9
$X_2$	$U_2$ (slpm)	0,025	0,045	0,05	0,085	0,105
$X_3$	$U_3$ (sccm)	2,5	3,1	3,7	4,3	4,9
$X_4$	$U_4$ (min)	6	12	18	24	30
$X_5$	$U_5$ (W)	300	500	700	900	1100

### III.2.2. Expérimentation

La matrice d'expérience est constituée de 29 expériences, y compris trois matrices principales :

- un plan factoriel fractionnaire  $2^{k-1}$ , comprenant les expériences 1 à 16,
- 10 points axiaux à une distance de  $\alpha = 2$  du centre du plan, qui sont calculés avec la quatrième racine du nombre 16 comprenant les expériences 17 à 26,
- la procédure a été validée en termes de répétabilité (précision intraday) en fonction de 3 répétitions du point central, dont les facteurs codés sont tous réglés à 0, comprenant les expériences 27, 28 et 29.

Pour les calculs statistiques, les variables  $U_i$  ont été codées selon  $X_i$  à partir de la transformation suivante :

$$X_i = \frac{(U_i - U_0)}{\Delta U} \quad \text{Eq.3.1}$$

Avec :

$X_i$  est la valeur codée (sans dimension) de la variable  $U_i$ ,  $U_0$  représente la valeur de  $U_i$  au point central et  $\Delta U$  qui représente le changement de pas.

Les niveaux codés avec leur association des valeurs expérimentales des différentes variables sont donnés dans le Tableau 3.2. Au début, les facteurs ont été synthétisés avec les réponses de surface définies par la méthode des plans d'expériences : méthode de surface de

réponse. La construction du plan a permis d'analyser les réponses de l'épaisseur de surface ( $Y_1$ ), l'angle de contact ( $Y_2$ ) et l'adhésion ( $Y_3$ ) dans le champ des facteurs sélectionnés dans un modèle quadratique complet.

Les conditions expérimentales ( $U_i$ ) avec leurs valeurs codées ( $X_i$ ) appliquées pour les 29 expériences sont présentées dans le Tableau 3.3. Les expériences ont été réalisées de manière aléatoire (Run Order) pour fournir une protection contre les facteurs étrangers, ce qui pourrait affecter la réponse mesurée.

Tableau 3.3. Matrice d'expérience des valeurs codées et réelles (CCD).

Expérience	Run Order	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$U_1$	$U_2$	$U_3$	$U_4$	$U_5$
1	1	-1	-1	-1	-1	1	3,1	0,045	3,1	12	900
2	9	1	-1	-1	-1	-1	4,3	0,045	3,1	12	500
3	16	-1	1	-1	-1	-1	3,1	0,085	3,1	12	500
4	18	1	1	-1	-1	1	4,3	0,085	3,1	12	900
5	15	-1	-1	1	-1	-1	3,1	0,045	4,3	12	500
6	26	1	-1	1	-1	1	4,3	0,045	4,3	12	900
7	22	-1	1	1	-1	1	3,1	0,085	4,3	12	900
8	4	1	1	1	-1	-1	4,3	0,085	4,3	12	500
9	29	-1	-1	-1	1	-1	3,1	0,045	3,1	24	500
10	12	1	-1	-1	1	1	4,3	0,045	3,1	24	900
11	7	-1	1	-1	1	-1	3,1	0,085	3,1	24	900
12	23	1	1	-1	1	-1	4,3	0,085	3,1	24	500
13	5	-1	-1	1	1	1	3,1	0,045	4,3	24	900
14	20	1	-1	1	1	-1	4,3	0,045	4,3	24	500
15	14	-1	1	1	1	-1	3,1	0,085	4,3	24	500
16	28	1	1	1	1	1	4,3	0,085	4,3	24	900
17	6	-2	0	0	0	0	2,5	0,065	3,7	18	700
18	17	2	0	0	0	0	4,9	0,065	3,7	18	700
19	27	0	-2	0	0	0	3,7	0,025	3,7	18	700
20	11	0	2	0	0	0	3,7	0,105	3,7	18	700
21	24	0	0	-2	0	0	3,7	0,065	2,5	18	700
22	2	0	0	2	0	0	3,7	0,065	4,9	18	700
23	19	0	0	0	-2	0	3,7	0,065	3,7	6	700
24	3	0	0	0	2	0	3,7	0,065	3,7	30	700
25	21	0	0	0	0	-2	3,7	0,065	3,7	18	300
26	13	0	0	0	0	2	3,7	0,065	3,7	18	1100
27	10	0	0	0	0	0	3,7	0,065	3,7	18	700
28	25	0	0	0	0	0	3,7	0,065	3,7	18	700
29	8	0	0	0	0	0	3,7	0,065	3,7	18	700

### III.2.3. Analyse globale des résultats des essais

Chaque condition expérimentale a été réalisée 3 fois. Les valeurs relevées lors des mesures étant des valeurs particulières de variables aléatoires, la répétition des mesures a permis de s'assurer de ne pas être en présence d'une valeur extrême lors de l'expérimentation. En

présence d'une valeur suspecte, l'essai est réalisé de nouveau et la valeur suspecte est écartée. Les résultats des 29 expériences de la matrice d'expériences sont présentés dans le Tableau 3.4. Pour chaque expérience on a effectué 3 essais et pour chaque essai la moyenne de 5 mesures des réponses de surfaces est calculée, puis la moyenne des moyennes pour les 3 essais est reportée pour chaque expérience dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4. Mesures expérimentales de l'épaisseur, de l'angle de contact et de l'adhésion.

Expérience	Run Order	$Y_{1(\text{exp})}$ ( $\mu\text{m}$ ) (Epaisseur)	$Y_{2(\text{exp})}$ ( $^{\circ}$ ) (Angle de contact)	$Y_{3(\text{exp})}$ (Adhérence)
1	1	$0,7 \pm 0,2$	86,6	5B
2	9	0,8	88,2	5B
3	16	ND	81,1	5B
4	18	$0,7 \pm 0,1$	66,5	5B
5	15	ND	88,7	5B
6	26	$0,8 \pm 0,5$	85,7	5B
7	22	$1,6 \pm 0,4$	86,3	5B
8	4	$0,5 \pm 0,4$	80,3	5B
9	29	$0,6 \pm 0,4$	73,6	4B
10	12	$0,6 \pm 0,1$	69,4	4B
11	7	$3,4 \pm 1,5$	83,4	4B
12	23	$0,7 \pm 0,2$	72,7	4B
13	5	$2 \pm 0,9$	83,1	5B
14	20	0,5	77,6	5B
15	14	$1,6 \pm 0,6$	87,8	4B
16	28	$2,4 \pm 0,5$	76,7	5B
17	6	$1,2 \pm 0,6$	89,8	4B
18	17	$0,7 \pm 0,3$	87,3	4B
19	27	ND	88,8	2B
20	11	$1,8 \pm 0,9$	80,9	5B
21	24	$0,6 \pm 0,2$	70	5B
22	2	$1,2 \pm 0,3$	78,3	4B
23	19	ND	80,5	5B
24	3	$1,2 \pm 0,6$	81,7	3B
25	21	$0,3 \pm 0,1$	79,4	5B
26	13	$2,5 \pm 0,9$	85,4	1B
27	10	$0,9 \pm 0,1$	72,5	5B
28	25	$0,8 \pm 0,2$	72	5B
29	8	$0,8 \pm 0,2$	71	5B

ND : Non Déterminée

Pour chaque échantillon, la surface du revêtement a été observée par microscopie optique après le test de cross-cut afin d'évaluer l'adhérence du film déposé. Les images en microscopie optique présentées dans la Figure 3.1 montrent la surface des revêtements dont l'adhérence est évaluée de 5B à 1B. Le niveau 5B ne présente aucun décollement du revêtement, les autres niveaux montrent la présence d'écaillages plus au moins importants aux coins ainsi que le long des arêtes qui sont formées après le retrait du ruban adhésif et non pas dès le quadrillage. Cette observation nous permet de conclure que la faible adhérence au substrat métallique est responsable du décollement du revêtement et non pas la fragilité ou l'épaisseur importante du revêtement.

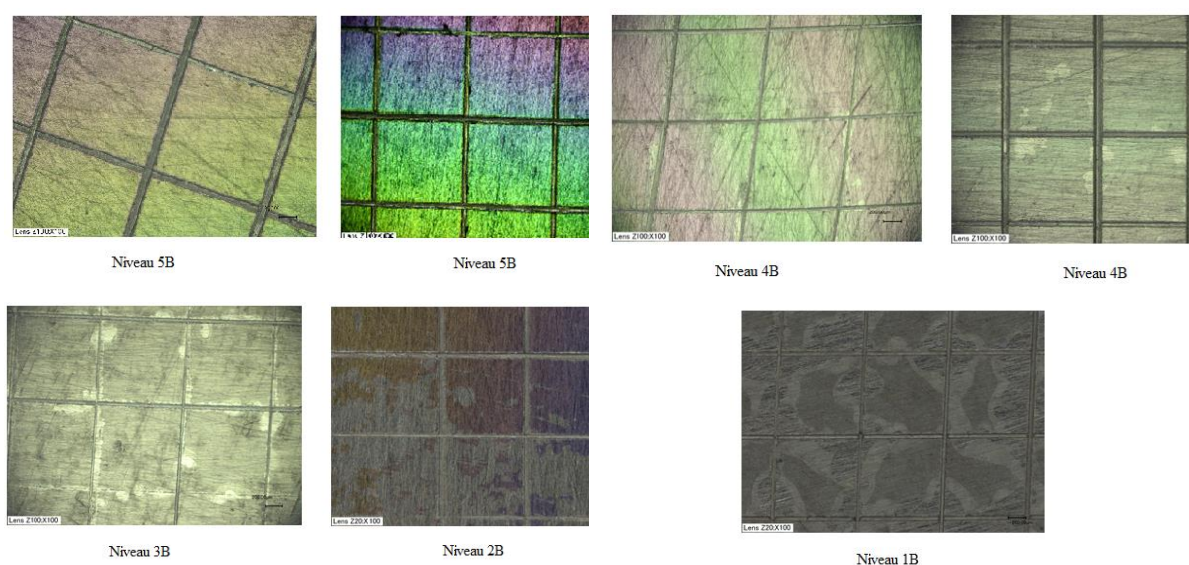


Figure 3.1. Images en microscopie optique des surfaces des revêtements organosilicés après le test de quadrillage pour différentes expériences du plan d'expérience.

L'échelle d'évaluation de l'adhérence permet de différencier six niveaux d'adhésion (0B à 5B). Les résultats obtenus montrent que l'adhérence ne varie pas de manière significative dans les conditions testées (Tableau 3.4). En dehors des expériences 19, 24 et 26, l'adhérence prend des valeurs de 4B ou 5B, indiquant une très bonne adhésion du revêtement au substrat quelle que soit l'expérience testée. La réponse  $Y_3$ (adhérence) n'est pas donc un paramètre discriminant. Concernant les réponses  $Y_1$  (épaisseur) et  $Y_2$  (angle de contact), des différences notables sont observées en fonction des conditions opératoires. Elles varient entre  $0,5\mu\text{m} \leq Y_1 \leq 3,4\mu\text{m}$  pour l'épaisseur et  $66,5^\circ \leq Y_2 \leq 89,8^\circ$  pour l'angle de contact à l'eau. En conséquence, l'optimisation des paramètres de déposition du revêtement sera basée que sur les deux réponses  $Y_1$  et  $Y_2$ .

### III.2.4. Approche statistique et optimisation

Le modèle quadratique utilisé pour prédire les conditions optimales est donné par l'équation Eq. 3.2 [2].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i<j}^n \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 \quad \text{Eq. 3.2}$$

où  $Y$  est la variable de réponse considérée,  $\beta_0$  est la valeur de la réponse ajustée au point central,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  et  $\beta_{ij}$  correspondent respectivement aux termes linéaire, quadratique et d'interaction,  $n$  désigne le nombre de facteurs  $X_i$  pris en considération dans le modèle.

Le logiciel MODDE 7.0 a été utilisé pour les analyses de régression et pour les analyses graphiques des données expérimentales obtenues. L'analyse statistique a été réalisée afin de déterminer les modèles permettant de décrire les variations des deux réponses (l'épaisseur, l'angle de contact). La signification statistique des effets principaux, quadratiques et d'interaction des variables a été déterminée par analyse de variance (ANOVA). Une analyse de régression multiple a été effectuée pour ajuster les données expérimentales aux équations (Eq. 3.2). La qualité descriptive du modèle est décrite par le coefficient de détermination  $R^2$  et la qualité prédictive est évaluée par  $Q^2$  [23-25]. La valeur de  $Q^2$  indique la fraction de la réponse qui peut être prédite par le modèle. L'analyse mathématique consiste essentiellement à identifier les coefficients  $\beta$  des modèles à partir des résultats des  $N$  expériences réalisées. Le nombre de coefficient  $p$  sur chaque réponse a été calculé en utilisant l'équation (Eq. 3.3).

$$p = \frac{(n+1)(n+2)}{2} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Pour les 5 facteurs étudiés (débits  $N_2$ ,  $O_2$ , TMDSO et puissance et temps de dépôt),  $p$  est égale 21 coefficients à déterminer. Les valeurs obtenues des coefficients sont reportées dans le Tableau 3.5. D'après l'analyse des résultats concernant l'épaisseur, on remarque que les coefficients associés au débit d'oxygène, le temps du dépôt, la puissance du générateur et leurs interactions présentent les valeurs les plus élevées. On peut donc supposer que ces paramètres sont les plus influents pour le contrôle de l'épaisseur du dépôt. C'est-à-dire l'épaisseur augmentera avec l'augmentation de chacun de ces trois paramètres. Cependant, l'augmentation du débit d'azote (coefficient négatif) entraînera une diminution de la couche déposée. Pour l'angle de contact, le débit du monomère et la puissance du générateur semblent être les paramètres les plus déterminants pour le contrôle de l'énergie libre de la surface du revêtement. L'optimisation paramètres sera orientée vers la recherche de conditions de dépôts protecteurs



hydrophobes qui pourrait limiter la diffusion de l'électrolyte corrosif, c.a.d. des films avec des angles de contact élevés. L'analyse des résultats dans le Tableau 3.5 nous indique qu'il faudrait privilégier des débits d'oxygène faibles (coefficient négatif) et/ou des débits de monomère, et une puissance élevés (coefficients positifs).

Tableau 3.5. Valeurs des coefficients du modèle selon l'équation Eq. 3.2 pour l'épaisseur et l'angle de contact.

Variable	Coefficient	Y <sub>1</sub> (Epaisseur)	Y <sub>2</sub> (Angle de contact)
Constante	$\beta_0$	0,806522	72,0613
Azote	$\beta_1$	-0,1625	-0,360247
Oxygène	$\beta_2$	0,354167	-1,93333
Monomère	$\beta_3$	0,129167	2,03334
Temps	$\beta_4$	0,379167	0,548081
Puissance	$\beta_5$	0,495833	2,43258
Azote*Azote	$\beta_{11}$	0,0459239	4,03672
Oxygène*Oxygène	$\beta_{22}$	0,0334239	3,11171
Monomère*Monomère	$\beta_{33}$	0,0334239	0,436714
Temps*Temps	$\beta_{44}$	-0,041576	2,17422
Puissance*Puissance	$\beta_{55}$	0,158424	1,94746
Azote*Oxygène	$\beta_{12}$	-0,10625	-2,7375
Azote*Monomère	$\beta_{13}$	0,05625	-0,637499
Azote*Temps	$\beta_{14}$	-0,24375	2,52212
Azote*Puissance	$\beta_{15}$	-0,21875	1,32213
Oxygène*Monomère	$\beta_{23}$	0,0437501	3,74713
Oxygène*Temps	$\beta_{24}$	0,24375	2,4625
Oxygène*Puissance	$\beta_{25}$	0,19375	-1,1375
Monomère*Temps	$\beta_{34}$	0,03125	-0,312507
Monomère*Puissance	$\beta_{35}$	0,05625	-0,337495
Temps*Puissance	$\beta_{45}$	0,15625	3,99712

Le Tableau 3.6 résume les valeurs des qualités descriptives ( $R^2$ ) et prédictives ( $Q^2$ ) ainsi que les degrés de liberté (analyse de variance) pour les deux réponses  $Y_1$  (épaisseur) et  $Y_2$  (angle de contact). Le coefficient de détermination  $R^2$ , obtenu pour la réponse de l'épaisseur ( $Y_1$ ) supérieure à 98,5%, indique que seulement moins de 2% de la variation totale n'a pas été expliquée par le modèle, ce qui indique que le modèle de régression est en corrélation avec les données expérimentales. L'épaisseur du revêtement peut être relativement bien prédite avec une valeur de  $Q^2$  égale à 61,2%. De la même manière, en ce qui concerne l'angle de contact ( $Y_2$ ), la qualité descriptive  $R^2$  égale à 99,6%, indique que moins de 1% de la variation totale n'a pas été expliquée par le modèle. La qualité prédictive du modèle,  $Q^2$  égale à 76,6%, est également très bonne. Les valeurs de  $R^2$  proches de 1 témoignent de la bonne qualité du modèle utilisé.

Tableau 3.6. Degré de liberté et qualité descriptive et prédictive du modèle.

	$Y_1$ (Epaisseur)	$Y_2$ (Angle de contact)
Degré de liberté	8	5
$R^2$	0,985	0,996
$Q^2$	0,612	0,766

En résumé, bien que l'adhésion a été jugée dans un premier temps comme paramètre non discriminant, elle constitue de toute évidence un facteur important pour l'élaboration d'un revêtement permettant d'assurer une protection performante contre la corrosion de l'acier. Finalement, lors de l'optimisation des conditions expérimentales du dépôt, l'adhérence a été prise en compte. Le Tableau 3.7 résume pour chacun des cinq paramètres le sens de la variation de la réponse ( $Y_1$ ,  $Y_2$  ou  $Y_3$ ). A titre d'exemple, l'augmentation du débit d'azote entrainerait la formation de couche moins épaisse, plus hydrophile et plus adhérente. En revanche, une augmentation de la puissance, provoquerait la formation de couches plus épaisses, hydrophobes et moins adhérentes.

Tableau 3.7. Valeurs positives et négatives des facteurs pour les 3 réponses.

Facteur	$Y_1$ (Epaisseur) ( )	$Y_2$ (Angle de contact)	$Y_3$ (Adhésion)
Débit d'azote	—	—	+
Débit d'oxygène	+	—	+
Débit du monomère	+	+	—
Temps du dépôt	+	+	—
Puissance du générateur	+	+	—

### III.2.5. Analyse graphique

Afin de présenter graphiquement les conditions optimales d'épaisseur et d'angle de contact en fonction du débit de l'azote  $N_2$  et du monomère (TMDSO), les valeurs des autres paramètres ont été fixées au centre du domaine expérimental comme suit : le débit d' $O_2$  égale à 0,1 slpm, le temps du dépôt égale à 24 min et une puissance du générateur de 900 W. Les figures 3.2 et 3.3, présentées en 2D et 3D, montrent respectivement l'évolution de l'épaisseur et de l'angle de contact en fonction des paramètres de dépôt. L'analyse des résultats obtenus montrent en effet que les revêtements les plus épais et les plus hydrophobes nécessitent un débit d'azote faible et un débit de TMDSO élevé. Les valeurs prédites par le modèle utilisé sont : une épaisseur de 5,36  $\mu m$  et un angle de contact à l'eau de 121,9° pour un débit de TMDSO de 5 sccm et un débit d'azote de 2,5 slpm.

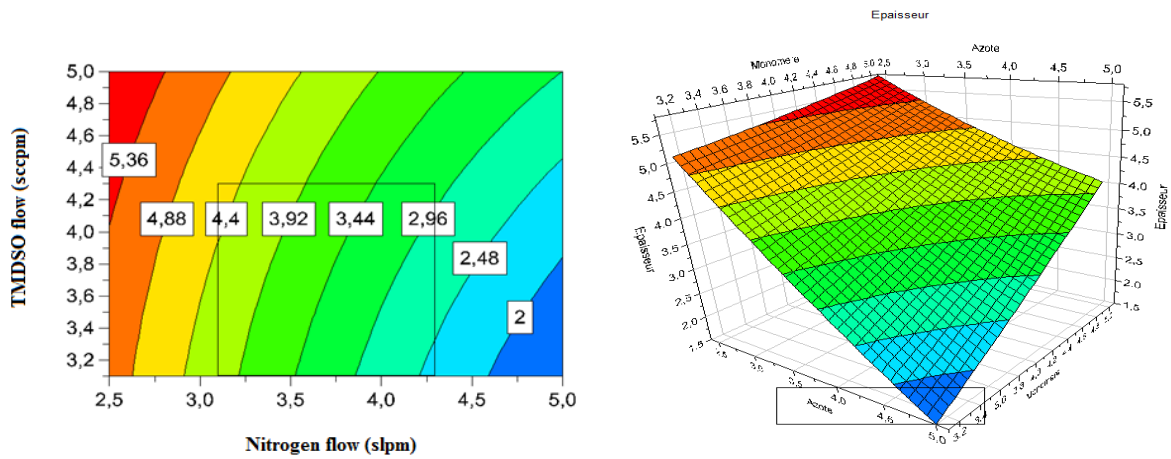


Figure 3.2. Surface de réponse de la variation de l'épaisseur en 2D et 3D en fonction des paramètres de dépôt.

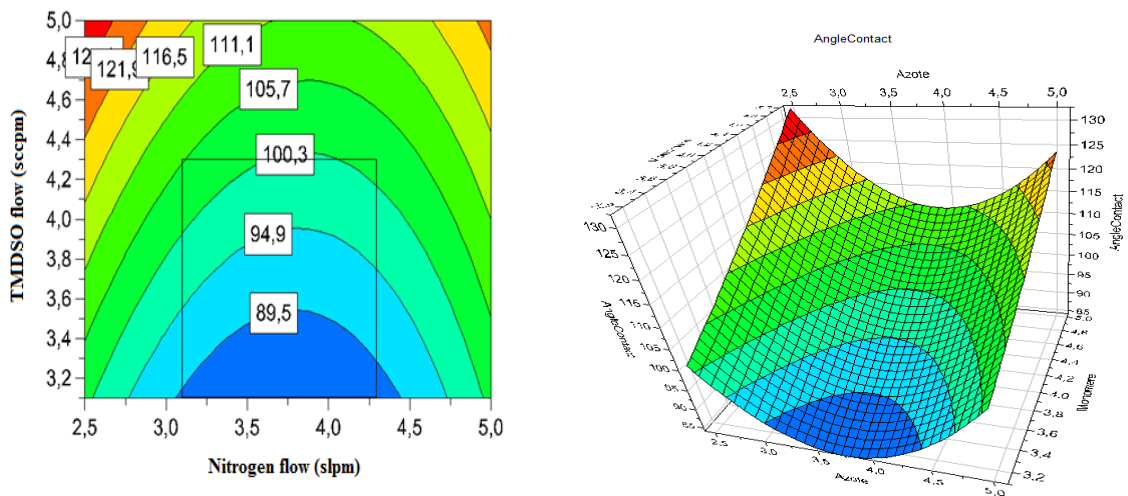


Figure 3.3. Surface de réponse de la variation de l'angle de contact en 2D et 3D en fonction des paramètres de dépôt.

### III.2.6. Validation du modèle

Afin de valider le modèle, différentes nouvelles expériences (13) ont été effectuées en faisant varier le débit de l'azote  $N_2$  ( $U_1$ ) et du TMDSO ( $U_3$ ). Les autres paramètres sont maintenus constants dans les mêmes conditions décrites dans le paragraphe III.2.5 5 (débit d' $O_2$  égale à 0,1 slpm ( $U_2$ ), le temps du dépôt égale à 24 min ( $U_4$ ) et une puissance du générateur de 900 W ( $U_5$ )). Le Tableau 3.8 présente les valeurs mesurées et prédites pour l'épaisseur ( $Y_1$ ) et pour l'angle de contact à l'eau ( $Y_2$ ). Les résultats mesurés sont inclus dans les domaines des réponses prédites pour les deux grandeurs présentées dans les Figures 3.2 et 3.3. Les résultats mesurés et prédits sont généralement en bon accord. Les valeurs mesurées pour l'épaisseur sont comprises entre 1,76 et 5,45  $\mu\text{m}$  et celles de l'angle de contact sont comprise entre 85,8 et 120,2°. Finalement, la procédure d'optimisation par plans d'expériences nous a permis de dégager les conditions nécessaires à l'élaboration d'un revêtement organosilicé anticorrosion en se basant sur son épaisseur et son caractère hydrophobe. Pour l'évaluation du caractère protecteur de ces revêtements ainsi élaborés, cinq conditions de dépôt parmi les treize expériences validées seront testées en milieu corrosif NaCl 3% par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Tableau 3.8. Valeurs mesurées et prédites de l'épaisseur et de l'angle de contact à l'eau des revêtements élaborés.

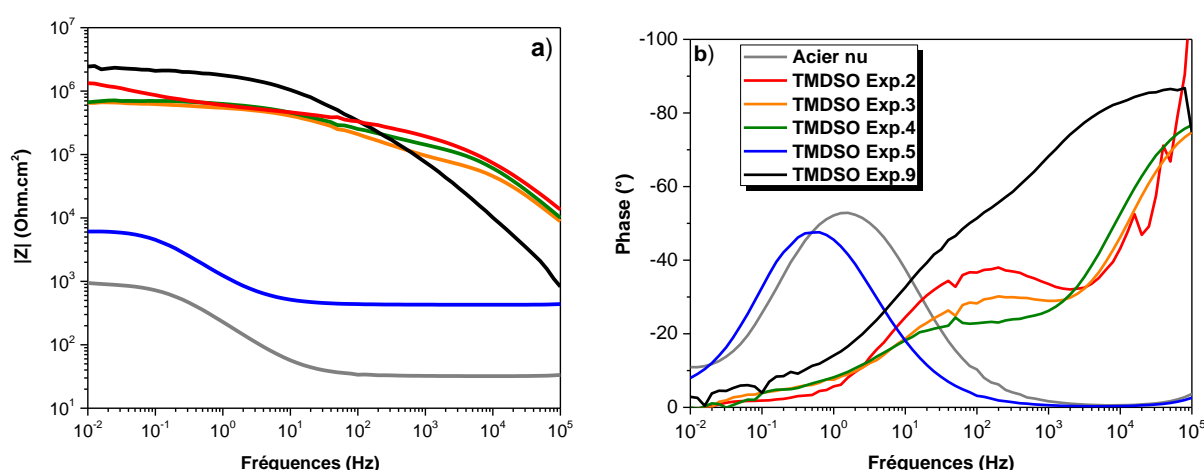
Expérience	$U_1$ (slpm)	$U_2$ (slpm)	$U_3$ (sccm)	$U_4$ (min)	$U_5$ (W)	$Y_1$ ( $\mu\text{m}$ ) Epaisseur		$Y_2$ ( $^\circ$ ) Angle de contact à l'eau	
						Prédite	Mesurée	Prédite	Mesurée
1	2,5	0,100	4	24	900	4,88	3,91	116,5	119,8
2	2,5	0,100	4,5	24	900	5,36	4,86	121,9	120,2
3	2,5	0,100	4,8	24	900	5,36	5,02	121,9	95,7
4	2,5	0,100	5	24	900	5,36	5,41	121,9	97,2
5	3	0,100	3,2	24	900	4,4	1,76	94,9	85,8
6	3	0,100	4	24	900	4,4	3,75	100,3	98,7
7	3	0,100	4,5	24	900	4,4	3,87	111,1	87,2
8	3	0,100	4,8	24	900	4,4	5,40	116,5	94,9
9	3	0,100	5	24	900	4,88	5,45	116,5	100,0
10	3,5	0,100	5	24	900	3,92	4,34	111,1	102,7
11	4	0,100	5	24	900	3,44	3,57	111,1	98,9
12	4,5	0,100	5	24	900	2,96	2,45	111,1	100,6
13	5	0,100	5	24	900	2,48	2,11	121,9	118,4

### III.3. Propriétés anticorrosion des revêtements organosilicés

#### III.3.1. Caractérisations microstructurale et électrochimique

Le Tableau 3.8 montre que dans le cas des expériences 2, 3, 4 et 9, les revêtements déposés sont les plus hydrophobes et les plus épais. Le revêtement élaboré dans les conditions de l'expérience 5 présente l'angle de contact et l'épaisseur les plus faibles. Dans ce qui suit, on évaluera les propriétés barrières de ces cinq revêtements par SIE. Les mesures impédancemétriques sont effectuées en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 3% à 30°C afin d'évaluer l'efficacité et la durabilité du caractère protecteur de ces revêtements contre la corrosion de l'acier.

La Figure 3.4 présente les diagrammes d'impédance de Bode obtenus après 2 heures d'immersion dans NaCl 3% à 30 °C pour les cinq revêtements choisis. Les diagrammes de phase montrent que les revêtements (expériences 2, 3, 4 et 9), avec une épaisseur  $\sim 5 \mu\text{m}$  et une bonne adhérence (4B, 5B), présentent une constante de temps à hautes fréquences qui correspond à un effet barrière du revêtement (Figure 3.4b). Cependant, aucun effet barrière n'est observé pour le revêtement 5. En effet, ce dernier présente une constante de temps à basse fréquence de la même manière que le substrat non revêtu, qui correspond au transfert de charges à l'interface métal/revêtement. C'est-à-dire qu'après seulement 2h d'immersion dans NaCl 3%, l'électrolyte est déjà en contact avec la surface métallique. En ce qui concerne le module global à basse fréquence (à 0,01 Hz),  $|Z|_{0,01}$ , les valeurs obtenus sont  $2,44 \times 10^6$ ;  $1,33 \times 10^6$ ;  $6,66 \times 10^5$ ;  $6,53 \times 10^5$  et  $6,11 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$  respectivement pour les revêtements des expériences 9, 2, 4, 3 et 5.



Figures 3.4. Diagrammes d'impédance de Bode obtenus après 2 heures d'immersion dans NaCl 3% à 30 °C pour les revêtements testés : a) module global d'impédance et b) la phase.

La très faible valeur du  $|Z|_{0,01}$  dans le cas de l'expérience 5 confirme le caractère non protecteur du film déposé. L'analyse des résultats des quatre expériences (2, 3, 4 et 9) montre cependant la présence d'un effet barrière, marqué par la présence d'une constante de temps à haute fréquence (Figure 3.4b). Cet effet est plus ou moins important en fonction des conditions de dépôts. En effet, l'expérience 9 présente le module global  $|Z|_{0,01}$  le plus élevé et un effet barrière qui s'étale sur trois décades.

Ces résultats montrent que l'effet barrière ne dépend pas que de l'épaisseur mais également de la qualité de la couche et de l'adhérence au niveau de la surface métallique. Ces résultats sont cohérents avec les travaux décrits précédemment qui mentionnent le rôle important de la composition chimique du revêtement (présence ou non du groupement silanol) et de la porosité [26-29]. Les images de la surface des revêtements organosilicés, obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), sont présentées dans la Figure 3.5. Elles montrent des morphologies de surface différentes pour les différents revêtements et l'absence de fissures. Pour le revêtement de l'expérience 9, la surface du revêtement est lisse, homogène et exempte de fissures et semble différente des autres surfaces. Cet aspect de surface différent pourrait vraisemblablement être dû à un film plus réticulé et donc plus dense. A l'inverse, la surface du revêtement de l'expérience 5 semble poreuse et moins dense. La microstructure décrite pour les différents revêtements corrobore leur comportement électrochimique précédemment décrit.

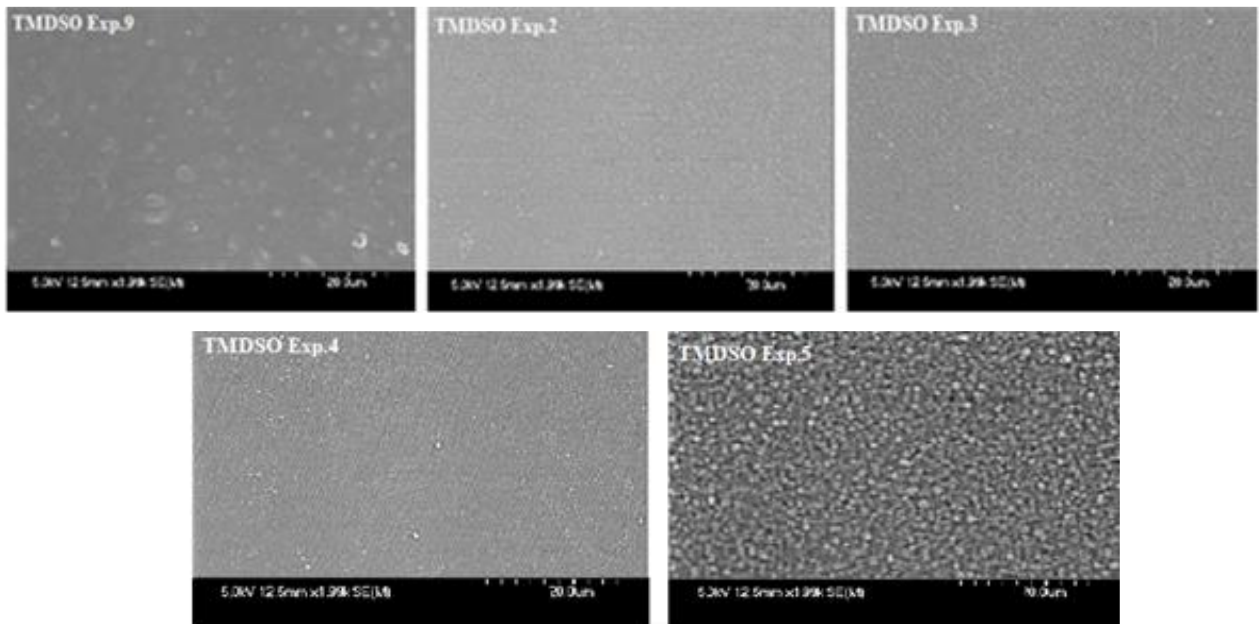
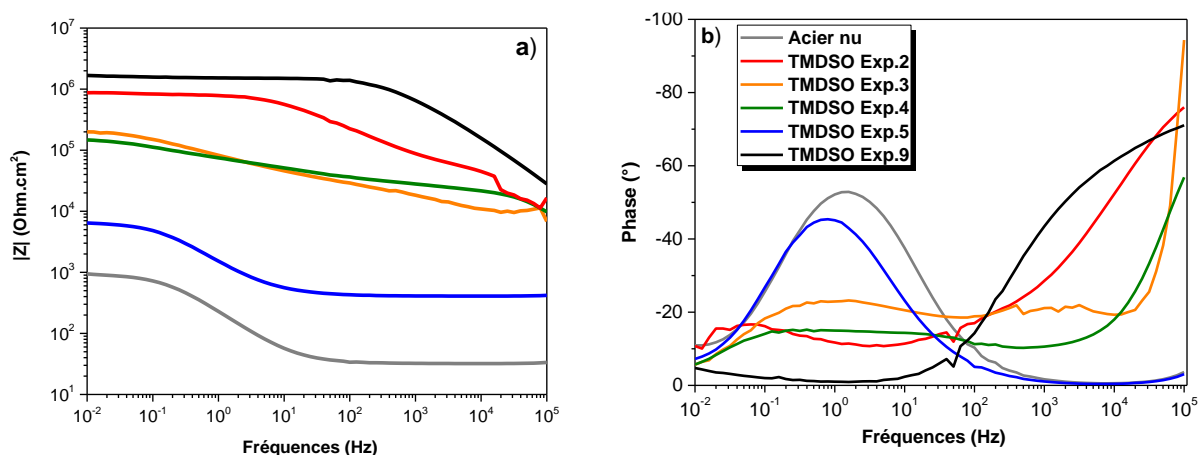


Figure 3.5. Images MEB des revêtements organosilicés élaborés pour les différentes expériences testées.

### III.3.2. Etude de la durabilité des revêtements organosilicés

Les diagrammes de Bode des revêtements organosilicés après 48 h d'immersion dans NaCl 3% sont présentés dans la Figure 3.6. Après 48h d'immersion, les diagrammes de phase présentent le même comportement que ceux après 2 h d'immersion. On note toujours la présence d'une constante de temps à hautes fréquences qui traduit le maintien de l'effet barrière du revêtement (Figure 3.6b). En ce qui concerne le module global à basse fréquence  $|Z|_{0,01}$ , les valeurs obtenues après 48 h d'immersion varient peu en comparaison avec celles obtenues après 2 h (Figure 3.6a). Néanmoins, des différences légères en terme de comportement vis-à-vis de la durabilité de l'effet barrière de ces revêtements peuvent déjà être remarquées pour quatre expériences. Par conséquent, le revêtement élaboré à partir de l'expérience 5 ne sera pas considéré pour l'étude de vieillissement pour des temps plus lents.



Figures 3.6. Diagrammes d'impédance de Bode obtenus après 48 heures d'immersion dans NaCl 3% à 30 °C pour les revêtements testés : a) module global d'impédance et b) la phase.

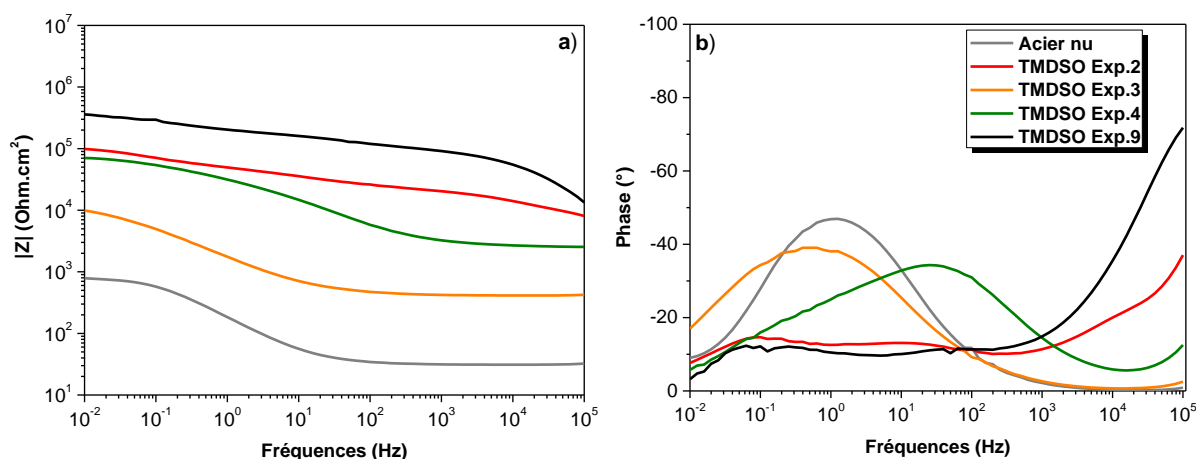
Le Tableau 3.9 regroupe les valeurs du module à basse fréquence  $|Z|_{0,01}$  des différents revêtements en fonction du temps d'immersion dans NaCl à 3%. Les résultats présentés mettent en évidence des différences notables vis-à-vis du vieillissement pour les cinq revêtements testés.

Les diagrammes de Bode des revêtements organosilicés après 336 h d'immersion dans NaCl 3% sont présentés dans la Figure 3.7. Après 336 h d'immersion, la valeur du module à basse fréquence  $|Z|_{0,01}$  est égale à  $3,59 \times 10^5$ ;  $9,87 \times 10^4$ ;  $7,04 \times 10^4$  et  $9,89 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$  respectivement pour les revêtements des expériences 9, 2, 4 et 3. Les valeurs du module global d'impédance diminuent en fonction du temps d'immersion dans la solution corrosive mais restent nettement supérieures à celle de l'acier non revêtu ( $7,86 \times 10^2 \Omega \text{ cm}^2$ ).

Tableau 3.9. Module global d'impédance  $|Z|_{0,01}$  des revêtements testés en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

Expérience	Module global $ Z _{0,01}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) vs. du temps d'immersion		
	2 h	48 h	336 h
Non revêtu	$9,44 \times 10^2$	$9,43 \times 10^2$	$7,86 \times 10^2$
2	$1,33 \times 10^6$	$8,73 \times 10^5$	$9,87 \times 10^4$
3	$6,53 \times 10^5$	$1,99 \times 10^5$	$9,89 \times 10^3$
4	$6,66 \times 10^5$	$1,47 \times 10^5$	$7,04 \times 10^4$
5	$6,11 \times 10^3$	$6,42 \times 10^3$	—
9	$2,44 \times 10^6$	$1,68 \times 10^6$	$3,59 \times 10^5$

Cependant, on note un changement considérable, notamment pour les échantillons des expériences 3 et 4. En effet, les diagrammes de phase montrent la disparition de la constante de temps à hautes fréquences et l'apparition d'une constante de temps à basses fréquences (Figure 3.7b). Cela indique la perte de l'effet barrière nécessaire pour la protection de l'acier contre la corrosion. Les revêtements réalisés à partir des expériences 2 et 9 montrent un effet protecteur durable, caractérisé par la persistance de l'effet barrière même après 336 h d'immersion (Figure 3.7b). Par ailleurs, le revêtement issu de l'expérience 9 présente un module global d'impédance  $|Z|_{0,01}$  plus élevé, égal à  $3,59 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ , que celui de l'expérience 2, égal à  $9,87 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$  (Tableau 3.9). Finalement, le revêtement issu de l'expérience 9 peut être donc considéré comme le revêtement le plus performant contre la corrosion parmi les revêtements organosilicés étudiés.



Figures 3.7. Diagrammes d'impédance de Bode obtenus après 336 heures d'immersion dans NaCl 3% à 30 °C pour les revêtements testés : a) module global d'impédance et b) la phase.



### III.4. Conclusions

L'influence des paramètres du procédé sur l'épaisseur, la mouillabilité, l'adhérence, la structure, la morphologie et la performance anticorrosion des revêtements a été étudiée en utilisant la méthode des plans d'expériences. La durabilité du caractère protecteur a été évaluée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans NaCl 3%. L'optimisation par les plans d'expériences, des différents paramètres qui interviennent dans le procédé d'élaboration des revêtements organosilicés pour la protection contre la corrosion de l'acier, a été réalisée. Celle-ci a mis en évidence que la qualité des revêtements et de la protection contre la corrosion dépend de plusieurs paramètres expérimentaux à savoir le débit de l'azote, le débit d'oxygène, le débit du monomère TMDSO, le temps du dépôt, la puissance du générateur micro-onde, etc...

La procédure d'optimisation par plans d'expériences nous a permis de dégager les conditions nécessaires à l'élaboration d'un revêtement organosilicé anticorrosion en se basant sur son épaisseur et son caractère hydrophobe. Le modèle choisi pour l'optimisation a permis de prédire les effets de différents paramètres. Par exemple, l'augmentation du débit d'azote entraîne la formation de couche moins épaisse, plus hydrophile et plus adhérente. En revanche, une augmentation de la puissance provoque la formation de couches plus épaisses, hydrophobes et moins adhérentes.

Ce modèle a été validé en comparant les résultats mesurés et prédits pour l'épaisseur et pour l'angle de contact à l'eau. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a permis de montrer que l'effet barrière ne dépend pas que de l'épaisseur mais également de la qualité de la couche et de l'adhérence au niveau de la surface métallique. La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de décrire la microstructure de différents revêtements et a corroboré leurs comportements électrochimiques. Le revêtement le moins efficace est poreux et moins dense. A l'inverse, le plus efficace présente une surface lisse, homogène, exempte de fissures et dense. L'étude de la durabilité des différents revêtements a permis de mettre en évidence les paramètres expérimentaux nécessaires pour l'élaboration d'un revêtement organosilicé performant contre la corrosion de l'acier en milieu NaCl 3%, présentées dans le Tableau 3.10.

Tableau 3.10. Paramètres expérimentaux retenus pour le dépôt par PECVD.

Paramètre	Condition du dépôt
Débit d'azote	3 slpm
Débit d'oxygène	0,100 slpm
Débit du Monomère (TMDSO)	5 sccm
Temps du dépôt	24 min
Puissance du générateur micro-onde	900 W

## Références

- [1] G.E.P. Box, N.R. Draper, *Empirical Model-Building and Response Surfaces*, John Wiley and Sons, New York, 1987, p. 669.
- [2] J. Goupy, *La méthode des plans d'expérience*, Ed. Dunod, Paris, 1999, p. 395.
- [3] G.E.P. Box, K.B. Wilson, *Journal of the Royal Statistical Society*, 13 (1951) 1.
- [4] G.E.P. Box, N.R. Draper, *Journal of the American Statistical Association*, 54 (1959) 622.
- [5] G.E.P. Box, D.W. Behnken, *Technometrics*, 2 (1960) 455.
- [6] D.H. Doehlert, *Journal of the Royal Statistical Society*, 19 (1970) 231.
- [7] E.C. Harrington, *Journal of Industrial Quality Control*, 21 (1965) 494.
- [8] R. Derringer, R. Suich, *Journal of Quality Technology*, 12 (1980) 214.
- [9] F. Louvet, L. Delplanque, *Les plans d'expériences : une approche pragmatique et illustrée, Design of Experiments : the French Touch*, Broché, Orléans, 2005.
- [10] J.-J. Dreesbeke, J. Fine, G. Saporta, *Plans d'expériences, Applications à l'entreprise*, Ed. Technip, Paris, 1997, p.520.
- [11] A.I. Khuri, J.A. Cornell, *Response surfaces: designs and analysis*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 1996.
- [12] R. Myers, D. Montgomery, *Response Surface Methodology, Process and product Optimization Using Designed Experiments*, ed. John Wiley and Sons, 1995.
- [13] J. Faucher, "Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue", Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [14] J. Kiefer, *Journal of the Royal Statistical Society*, 21 (1959) 272.
- [15] J. Kiefer, *Journal of the Annals of Mathematical Statistics*, 32 (1961) 485.
- [16] J. Kiefer, *Journal of the Annals of Statistics*, 2 (1974) 849.
- [17] J. Kiefer, J. Wolfowitz, *Journal of the Annals of Mathematical Statistics*, 30 (1959) 271.
- [18] J. Kiefer, J. Wolfowitz, *Canadian Journal of Mathematics*, 12 (1960) 363.
- [19] G.E.P. Box, N.R. Lucas, *Biometrika*, 46 (1959) 77.
- [20] K.G. Roquemore, *Technometrics*, 18 (1976) 419.
- [21] G. Mozzo, *Plan quadratique Gigogne*, *Revue de statistique appliquée*, vol. 38, 1990, p. 23.
- [22] R.L. Rechtschaffner, *Technometrics*, 9 (1967) 569.
- [23] N. Draper, H. Smith, *Applied regression analysis*, ed. John Wiley and Sons, New-York, 1981.
- [24] L. Eriksson, E. Johansson, N. Kettaneh-Wold, C. Wilkstrom, S. Wold, *Design of Experiments: Principles and Application*, Umetrics Academy, 2000.
- [25] W.W. Chin, *The partial least square approach to structural equation modelling, Modern methods for business research*, G.A. Marcoulides ed., Mahwah, New Jersey, 1998, p. 295.
- [26] Y. Qi, T.D. Mantei, *Surface and Coatings Technology*, 177-178 (2004) 394.
- [27] F. Fracassi, R. D'Agostino, F. Palumbo, E. Angelini, S. Grassini, F. Rosalbino, *Surface and Coatings Technology*, 174-175 (2003) 107.
- [28] E. Angelini, R. D'Agostino, F. Fracassi, S. Grassini, F. Rosalbino, *Surface and Interface Analysis*, 34 (2002) 155.
- [29] E. Vassallo, A. Cremona, L. Laguardia, E. Mesto, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 3035.

---

## **Chapitre IV**

### **Evaluation des performances anticorrosion des revêtements élaborés**

## IV.1. Introduction

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence les conditions d'obtention d'un dépôt organosilicé performant contre la corrosion de l'acier en milieu NaCl 3%. Par ailleurs, la synthèse bibliographique a montré l'importance du prétraitement et des conditions de préparation de la surface du substrat sur les propriétés anticorrosion du film déposé. Dans ce chapitre, on présentera les effets de différents prétraitements chimiques et physiques sur les performances des revêtements élaborés. La phosphatation, procédé largement utilisé dans le domaine de la corrosion, a été choisie comme prétraitement chimique. Deux différents procédés de traitement de surface par plasma froid ont été testés comme prétraitement physique. Le premier, un plasma froid radiofréquence d'argon, est très utilisé pour le nettoyage des surfaces. Le second, un plasma froid post décharge utilisé pour l'élaboration des couches organosilicées étudiées sans remise à l'air, a l'intérêt de réaliser le prétraitement et ensuite le dépôt dans le même réacteur.

## IV.2. Analyse chimique du dépôt organosilicé optimisé

### IV.2.1. Analyse FTIR-ATR

On rappelle ci-dessous les conditions de prétraitement et de dépôt par plasma froid d'azote du film :

Conditions de prétraitement :

- débit d'azote : 3 slpm,
- puissance du générateur micro-onde : 900 W,
- temps de prétraitement : 5 min.

Conditions de dépôt : les conditions optimales pour le dépôt sont celles déterminées dans le chapitre III :

- débit d'azote de 3slpm,
- débit d'oxygène de 0,100 slpm,
- débit du monomère (TMDSO) de 5 sccm,
- puissance du générateur micro-onde de 900 W,
- temps de dépôt de 24 min.

Le dépôt du revêtement par plasma froid micro-onde sur l'acier est analysé par FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance). Les spectres infrarouges du précurseur 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (TMDSO) et du film déposé (ppTMDSO) sont présentés dans les

Figures 4.1 et 4.2. Le Tableau 4.1 représente les principales attributions des pics caractéristiques et leurs positions [1-8].

Tableau 4.1. Attributions des pics caractéristiques du spectre infrarouge du dépôt organosilicé (ppTMDSO).

Position du pic (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Ref.
3315	$\nu(\text{OH})$ , Si-OH	[4,8]
2964	$\nu(\text{CH}_3)_{\text{as}}$	[3]
2910	$\nu(\text{CH}_3)_{\text{s}}$	[3]
1410	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}}$ , Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	[4,5]
1259	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{s}}$ , Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[4,5]
1015	$\nu(\text{Si-O-Si})_{\text{as}}$	[4,7]
887	$\delta(\text{CH}_3)$ , $\nu(\text{Si-C})$ , Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[4,5]
846	$\delta(\text{CH}_3)$ , $\nu(\text{Si-C})$ , Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[4,5]
784	$\nu(\text{Si-C})$ , Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[4,5]
692	$\nu(\text{Si-C})$	[6]

Les spectres infrarouges indiquent principalement la présence des groupements Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> et Si-O-Si, présents à la fois dans le monomère (TMDSO) et dans le film déposé (ppTMDSO).

Le spectre infrarouge du monomère (Figures 4.1) présente une bande d'élongation ( $\nu(\text{Si-O-Si})$ ) asymétrique localisée à 1050 cm<sup>-1</sup>. Les bandes d'élongation asymétrique et symétrique des CH<sub>3</sub> ( $\nu(\text{CH}_3)$ ) se situent respectivement à 2960 et 2910 cm<sup>-1</sup>, les bandes de torsion asymétrique et symétrique des CH<sub>3</sub> ( $\delta(\text{CH}_3)$ ) sont respectivement localisées à 1410 et 1253 cm<sup>-1</sup>. Les bandes d'élongation ( $\nu(\text{Si-C})$ ) sont comprises entre 700 et 900 cm<sup>-1</sup>, et enfin on observe la bande d'adsorption localisée à 2122 cm<sup>-1</sup> sur le spectre du TMDSO, est attribuée à  $\nu(\text{Si-H})$ .

Après le dépôt du TMDSO (Figure 4.2) sur l'acier au carbone, le spectre montre en plus une large bande d'adsorption située à 3315 cm<sup>-1</sup>, attribuée à  $\nu(\text{OH})$  dans un environnement silanol (Si-OH). Cela indique la présence d'espèces oxygénées hydroxylées dans le film et fixées sur des atomes de Si [9]. De plus, on remarque la disparition totale de la bande Si-H, comme c'est clairement

montré dans la superposition du spectre infrarouge du TMDSO et du dépôt organosilicé (ppTMDSO), dans la Figure 4.3. Cependant, Ghali *et al.* ont détecté un pic de très faible intensité de cette liaison vers  $2200\text{ cm}^{-1}$  dans le ppTMDSO [9]. (Ce shift ( $\Delta$  d'environ  $80\text{ cm}^{-1}$  en comparaison avec le monomère TMDSO ( $2122\text{ cm}^{-1}$ )) a été expliqué par la contribution de plusieurs facteurs notamment le nouvel environnement chimique de la bande Si-H dans le dépôt. La persistance de cette liaison dans le dépôt pourrait provenir d'une réaction de polymérisation incomplète du précurseur. Aux environs de  $1015\text{ cm}^{-1}$  dans le ppTMDSO, l'augmentation et l'élargissement de ce pic, caractéristique de la bande d'élongation Si-O-Si asymétrique, correspond à une conformation polymérique de type siloxane. Par conséquent, le dépôt présente essentiellement une structure de type polysiloxane.

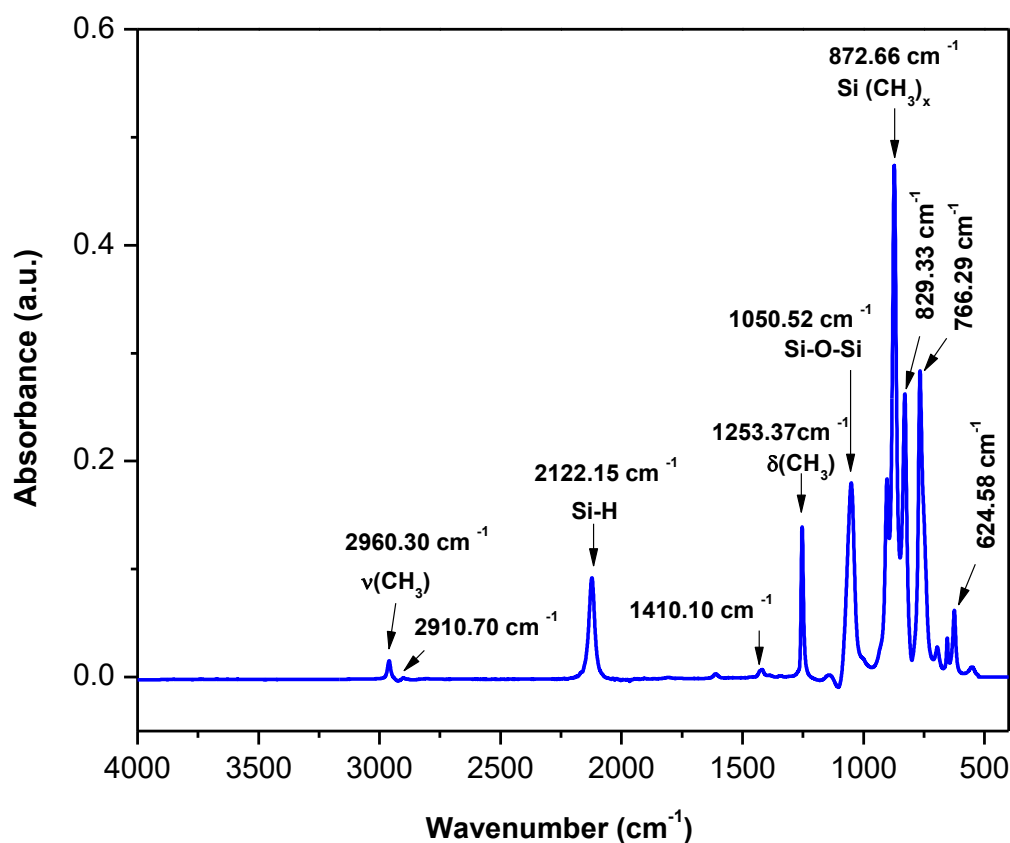


Figure 4.1. Spectre infrarouge du monomère TMDSO.

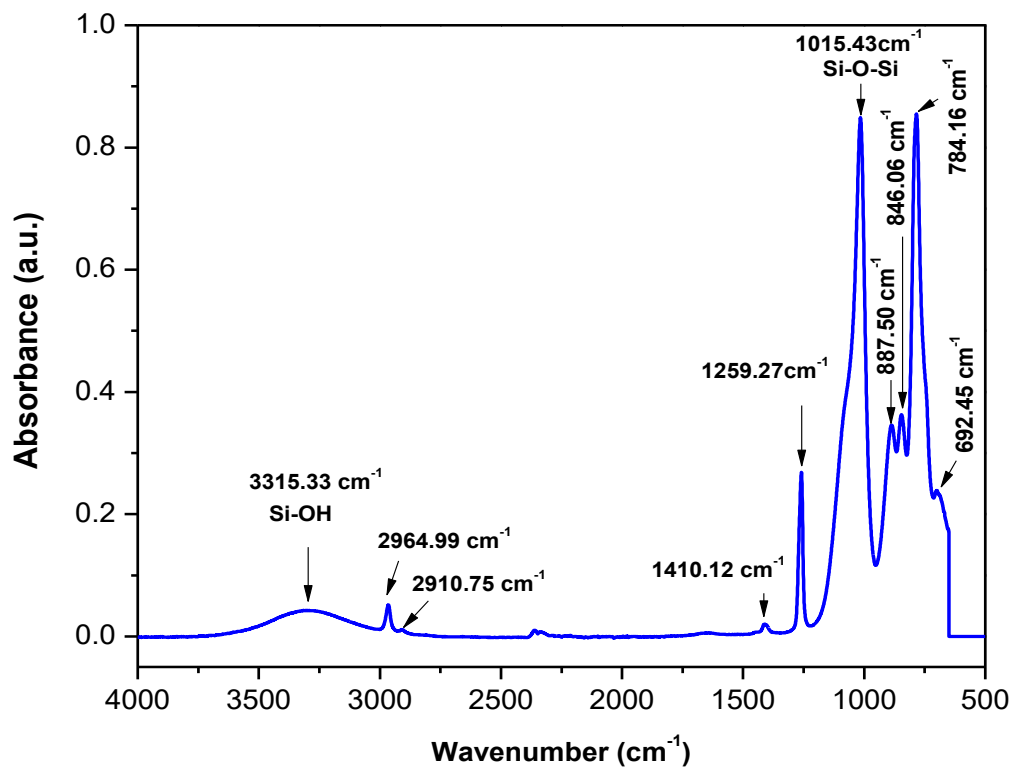


Figure 4.2. Spectre infrarouge du dépôt organosilicé (ppTMDSO).

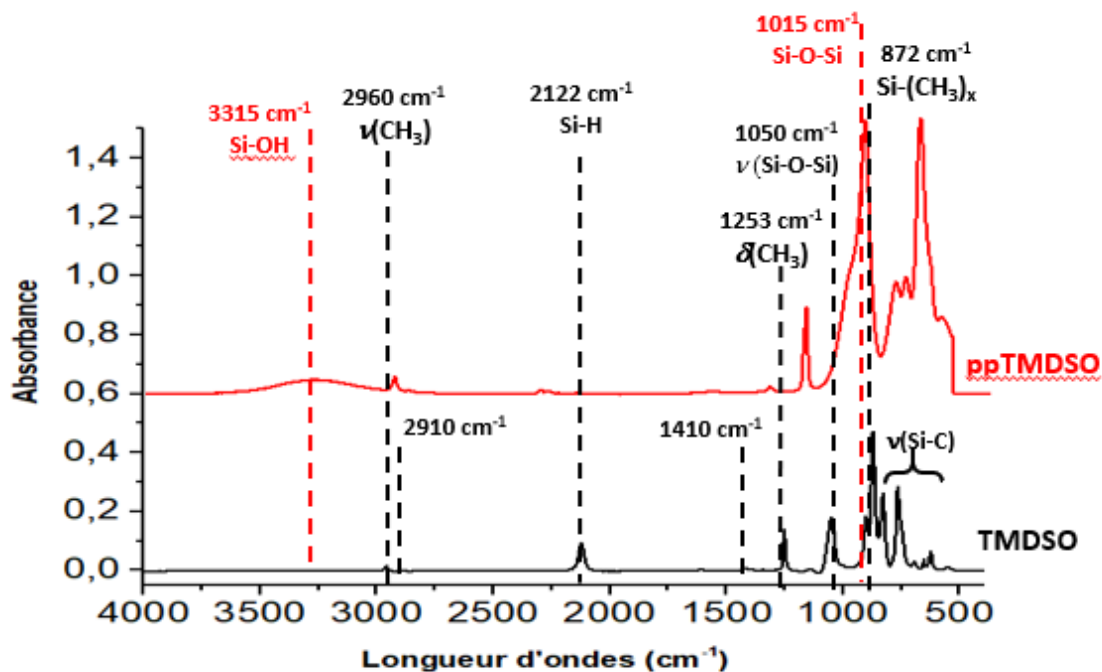


Figure 4.3. Superposition des Spectres infrarouge du monomère TMDSO et dépôt organosilicé (ppTMDSO).



### IV.2.1. Analyse CP-MAS RMN $^{29}\text{Si}$ et $^{13}\text{C}$

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) présente un grand intérêt dans l'acquisition d'informations supplémentaires au sujet de la structure des espèces, en complément de l'FTIR. La RMN du  $^{29}\text{Si}$  et  $^{13}\text{C}$  sont des outils puissants pour l'étude des environnements de liaison chimique (fonctionnalité) de ces éléments donnant des structures complexes dans le processus de dépôt par plasma froid micro-onde. L'analyse RMN de films organosilicés déposés par PECVD a été étudiée par Alexander *et al.* [10], Rau et Kulisch [11] et Tajima et Yamamoto [12].

Le spectre RMN solide du  $^{29}\text{Si}$  du revêtement organosilicé (ppTMDSO) est présenté dans la Figure 4.4.

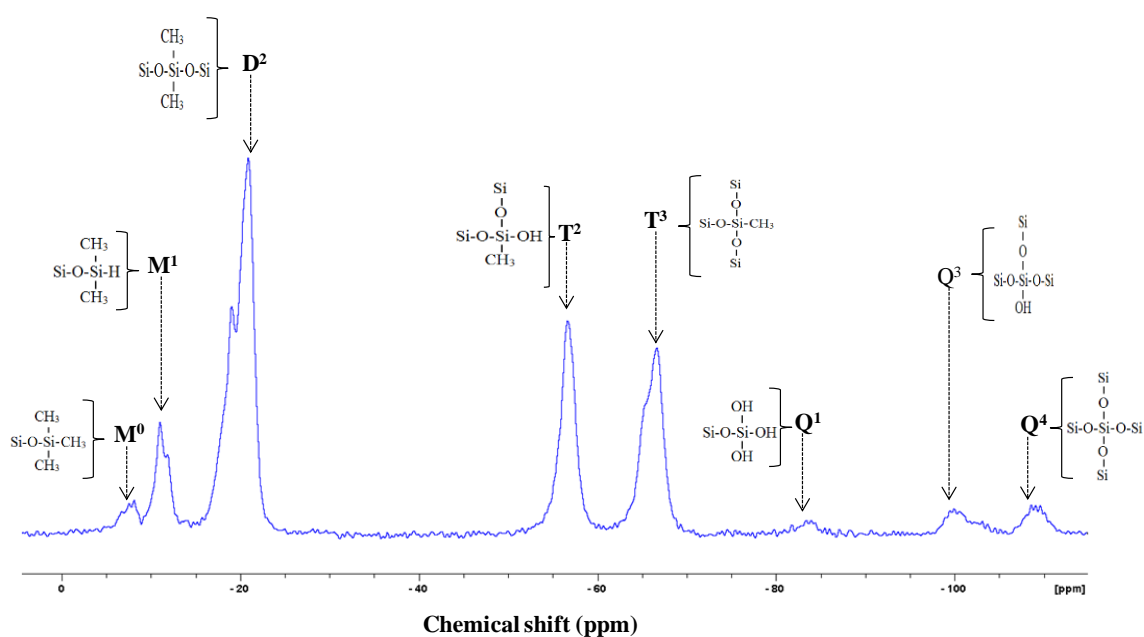


Figure 4.4. Spectre RMN solide de  $^{29}\text{Si}$  MAS pour les dépôts organosilicés (ppTMDSO).

Les déplacements chimiques  $\delta$ (ppm), ainsi que leurs attributions sont présentés dans le Tableau 4.2. L'environnement du  $^{29}\text{Si}$  dans le spectre RMN peut être représenté par des structures  $M_n$  (monofonctionnel),  $D_n$  (difonctionnel),  $T_n$  (trifonctionnel) et  $Q_n$  (quaternaire), qui représentent les quatre états possibles concernant le nombre d'atomes d'oxygène liés à un atome de silicium. Les différentes structures possibles sont schématisées dans la Figure 4.5.

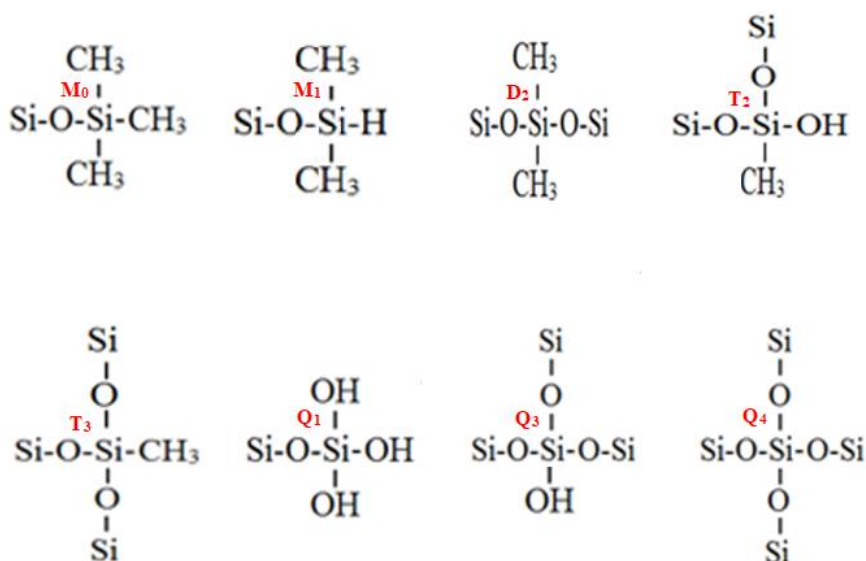


Figure 4.5. Représentations schématiques des structures  $M_n$ ,  $D_n$ ,  $T_n$  et  $Q_n$  du Si dans le spectre RMN solide.

Tableau 4.2. Déplacements chimiques et leurs attributions dans le spectre RMN solide de  $^{29}\text{Si}$  pour les dépôts organosilicés (ppTMDSO).

Attribution	$M_0$	$M_1$	$D_2$	$T_2$	$T_3$	$Q_1$	$Q_3$	$Q_4$
$\delta(^{29}\text{Si})/\text{ppm}$	-8,14	-11,5	-19,06	-56,69	-66,68	-83,90	-100,7	-109,8
Intensité intégrale	1,35	8,11	49,32	19,240	21,59	0,75	0,55	0,72
Structure	$\text{Si}(\text{SiO})(\text{CH}_3)_3$	$\text{Si}(\text{SiO})(\text{H})(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si}(\text{SiO})_2(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si}(\text{SiO})(\text{OH})\text{CH}_3$	$\text{Si}(\text{SiO})_3\text{CH}_3$	$\text{Si}(\text{OSi})(\text{OH})_3$	$\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$	$\text{Si}(\text{OSi})_4$

L'analyse par RMN  $^{29}\text{Si}$  de la Figure 4.4 obtenu pour le ppTMDSO montre une structure complexe significativement différente de celle du TMDSO, caractérisée par un seul pic de résonance à environ -5 ppm ( $M^H$ ) [13-14]. En revanche, les lignes de résonance attribuées aux différents pics de  $^{29}\text{Si}$  dans le ppTMDSO s'étendent de 0 ppm à -120 ppm, ce qui signifie que les atomes de Si sont détectés dans une large gamme d'environnement de liaisons. La Figure 4.4 montre l'existence de 8 résonances clairement distinctes positionnées aux déplacements chimiques isotopiques  $\delta(^{29}\text{Si})$  de différentes intensités détaillées dans le Tableau 4.2. Le spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  montre quatre groupes principaux de lignes de résonance, qui correspond à quatre fragments de siloxane qui sont de type M-, D-, T- et Q-, qui se rapportent au nombre d'atomes d'oxygène 1, 2, 3 ou 4 liés respectivement aux atomes de Si. Les signaux de sous-résonance sont affectés à des sites  $^{29}\text{Si}$  avec des voisins les

plus proches, c'est-à-dire H, CH<sub>3</sub> ou OH. Les nombreux déplacements observés suggèrent une réticulation très importante ou la substitution de groupements méthyles par des groupements hydroxyles.

On peut noter que la présence d'un pic à -11,5 ppm reflète la structure chimique du monomère TMDSO. Comme le montre la Figure 4.4, la configuration la plus oxydée, de type Q, semble être en faible proportion par rapport aux configurations de type M, D et T. Ceci donne une preuve d'une fragmentation efficace du monomère TMDSO en utilisant une haute fréquence et une énergie élevée du générateur plasma micro-onde. Il n'ya pas de limitation significative des liaisons qui peuvent se former, contrairement à la polymérisation traditionnelle, et donc des atomes de silicium sont observés comme le montre le spectre obtenu avec une large gamme d'environnement [15]. Les données RMN quantitatives pour les structures individuelles de type M, D, T et Q ont été normalisées par rapport à la teneur totale en Si (intensité intégrale) comme montré dans le Tableau 4.2. Le revêtement montre un niveau réduit de Q et une augmentation des bandes M, D et T, avec la structure D qui présente le plus haut niveau d'intensité. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux précédemment décrit par de Hall et *al.* [13]. Les analyses par RMN <sup>29</sup>Si montrent que le plasma froid micro-onde permet un changement radical de la structure moléculaire du monomère dû à un niveau élevé de fragmentation moléculaire du monomère TMDSO et une forte réticulation du ppTMDSO expliquant ainsi la présence de bandes de type T et Q.

Le spectre RMN du <sup>13</sup>C du ppTMDSO est présenté dans la Figure 4.6. Les déplacements chimiques δ(ppm) ainsi que leurs attributions sont présentés dans le Tableau 4.3. Les pics du <sup>13</sup>C, apparaissent sous la forme de groupement méthyl, soit dans un arrangement de terminaison (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-(-Si) -O- à -2,79 ppm avec une intensité moyenne (soit sur la chaîne linéaire (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(-Si) -(O)<sub>2</sub> à 0,89 ppm avec une forte intensité [16,17]. Ce qui est cohérent avec les structures M et D observées sur les spectres RMN <sup>29</sup>Si (Figure 4.4). L'effet du rapport TMDSO/O<sub>2</sub> a été étudié par RMN [13]. L'intensité des groupements méthoxy, alcools, alcènes et carbonyles, apparaissant dans la région 40-50 ppm, diminue et tend à disparaître lorsque le rapport TMDSO/O<sub>2</sub> diminue. Ces résultats confirment l'absence de ces pics dans notre étude (Figure 4.6). Cela confirme la structure type polysiloxane du revêtement déposé mis en évidence par FTIR (Figure 4.2).

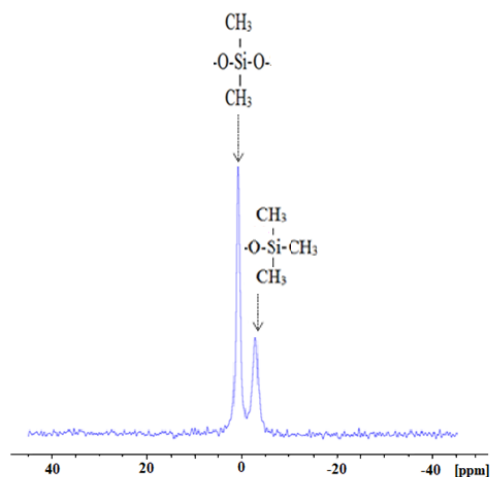


Figure 4.6. Spectre RMN solide de  $^{13}\text{C}$  CP MAS pour les dépôts organosilicés élaborés par plasma froid micro-onde(ppTMDSO).

Tableau 4.3. Déplacements chimiques et leurs attributions dans le spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  pour le ppTMDSO.

$\delta$ ( $^{13}\text{C}$ ) / ppm	-2,79	0,89
Intensité intégrale	Moyenne	Forte
Structure	$(\text{CH}_3)_3(-\text{Si})-\text{O}-$	$(\text{CH}_3)_2(-\text{Si})-(\text{O})_2$

### IV.3. Effet du prétraitement sur la surface de l'acier

Le prétraitement avant l'étape du dépôt est souvent utilisé en vue d'augmenter l'adhérence des revêtements déposés et également pour améliorer leur résistance à la corrosion [18-25]. La phosphatation amorphe a été choisie comme prétraitement chimique en utilisant l'acide phosphorique, permettant la formation d'un dépôt phosphaté extrêmement adhérent constituant une base d'accrochage pour les revêtements [26]. La couche formée n'a en revanche que des propriétés médiocres d'anticorrosion et doit être suivie d'un traitement de passivation. La phosphatation sera comparée à deux prétraitements physiques par plasma froid, un prétraitement par plasma froid radiofréquence d'argon et un prétraitement par plasma froid post décharge micro-onde  $\text{N}_2$  ou  $\text{N}_2/\text{O}_2$ . Afin d'assurer une homogénéité au niveau de la composition de la surface, les échantillons d'acier au carbone sont d'abord polis puis le prétraitement est ensuite réalisé. Le détail des conditions expérimentales de chaque prétraitement est indiqué dans le chapitre II, paragraphe II.5. On rappelle les dénominations utilisées pour les différents substrats dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4. Dénominations des aciers avec les différents prétraitements.

Dénomination	Prétraitement	Etat de surface
Acier poli	Polissage	Brillant
P <sub>a</sub>	Phosphatation amorphe	Grisâtre et jaunâtre avec des petites bulles
P <sub>Ar</sub>	Plasma d'argon (plasma froid radiofréquence)	Brillant grisâtre
P <sub>N2</sub>	Plasma d'azote (plasma froid micro-onde)	Brillant grisâtre

### IV.3.1. Analyse de surface

#### IV.3.1.1. Rugosité et angle de contact à l'eau

Les prétraitements constituent un moyen d'activation permettant ainsi une augmentation de l'énergie de surface par nettoyage de contaminants présents sur la surface ou par réaction chimique avec celle-ci. Cette activation est nécessaire avant l'étape de dépôt afin d'améliorer la mouillabilité et l'adhésion du revêtement. Les modifications de l'état de surface des substrats induites par les différents prétraitements étudiés ont été suivies par des mesures de rugosité par profilométrie et d'angle de contact à l'eau. Les valeurs mesurées sont regroupées dans le Tableau 4.5. On remarque d'une diminution de l'angle de contact à l'eau quel que soit le prétraitement utilisé. Cette diminution est moins marquée dans le cas du prétraitement P<sub>N2</sub> en comparaison avec P<sub>Ar</sub> et P<sub>a</sub>. Ce qui indique que les prétraitements P<sub>Ar</sub> et P<sub>a</sub> entraînent l'apparition d'un état de surface plus hydrophile. Ce comportement peut être lié à la formation de phosphates de fer dans le cas de P<sub>a</sub>, et à une efficacité plus élevée, en ce qui concerne le nettoyage de surface, du plasma de décharge d'argon par rapport au plasma post décharge d'azote.

Tableau 4.5. Rugosités moyennes et angles de contact à l'eau des échantillons pour les différents prétraitements de surface.

Echantillon	Rugosité (µm)		Angle de contact à l'eau (°)
	R <sub>a</sub>	R <sub>q</sub>	
Acier poli	0,045	0,055	58 ± 2
P <sub>a</sub>	0,043	0,056	18 ± 1
P <sub>Ar</sub>	0,044	0,060	18 ± 1
P <sub>N2</sub>	0,044	0,057	36 ± 1

Les mesures de rugosité,  $R_a$  et  $R_q$ , ne montrent pas de différence significatives entre les différents prétraitements (Tableau 4.5). Les images obtenues par microscopie optique des différentes surfaces prétraitées sont présentées dans la Figure 4.7. Ces images montrent une surface homogène pour les échantillons prétraités par plasma d'azote ( $P_{N_2}$ ) et plasma d'argon ( $P_{Ar}$ ), semblables à la surface de l'acier poli. Pour l'échantillon prétraité par phosphatation amorphe ( $P_a$ ), une surface granulaire et poreuse est formée due à la création d'une couche de phosphate de fer. On signale que l'acier prétraité par phosphatation amorphe se corrompt rapidement en surface ce qui conduirait à une mauvaise adhérence du revêtement déposé. Pour s'affranchir de cet inconvénient, le dépôt doit être réalisé immédiatement après le prétraitement  $P_a$ .

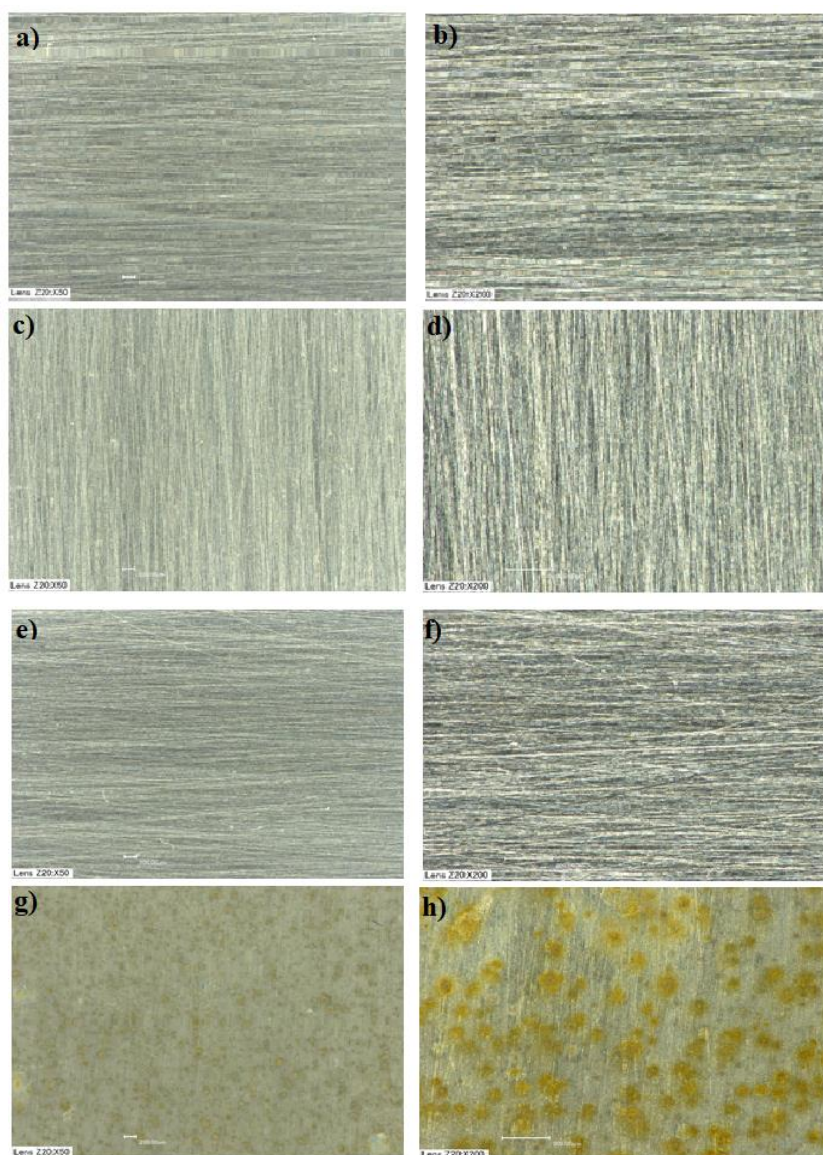


Figure 4.7. Images par microscopie optique pour différentes surfaces prétraitées : (a, b) acier poli, (c, d)  $P_{N_2}$ , (e, f)  $P_{Ar}$  et (g, h)  $P_a$  à deux grossissements  $\times 50$  (a, c, e, g) et  $\times 200$  (b, d, f, h).

### IV.3.1.2. Analyse microstructurale

La comparaison de la morphologie de l'état de surface des substrats prétraités par plasma  $N_2$ , plasma d'argon et par phosphatation amorphe, réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), est présentée dans la Figure 4.8. Des traits parallèles sont observés sur la surface de l'acier poli, caractéristique du papier abrasif (Figure 4.8a). Pour les différents prétraitements, les images montrent une surface granulaire et rugueuse pour l'échantillon  $P_a$ , une surface homogène pour l'échantillon  $P_{Ar}$  et une surface parfaitement homogène pour l'échantillon  $P_{N_2}$ .

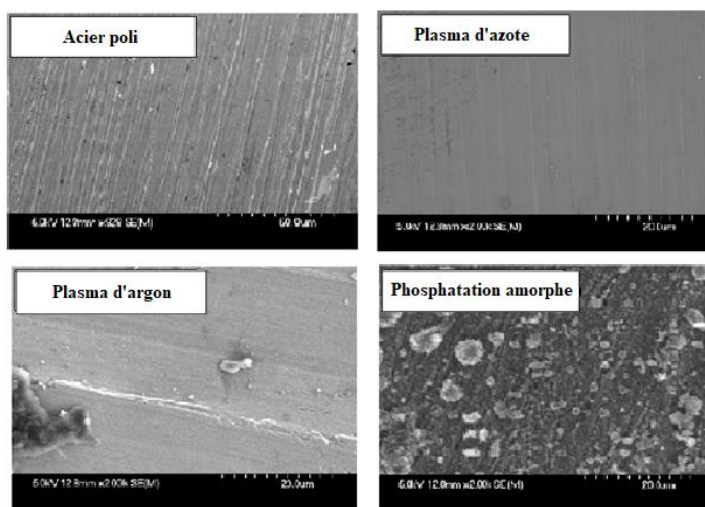


Figure 4.8. Images MEB pour différentes surfaces : acier poli, aciers prétraités par plasma d'azote, plasma d'argon et par phosphatation amorphe.

La Figure 4.9 montre des images MEB de l'échantillon prétraité  $P_a$  à différents grossissements. Elle confirme la présence de structures granulaires invraisemblablement dû à la formation de phosphates de fer.

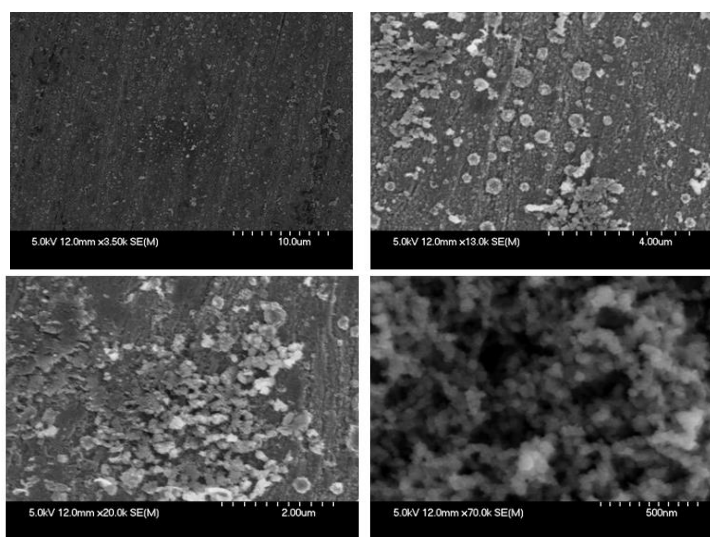


Figure 4.9. Images MEB pour l'acier phosphaté ( $P_a$ ) à différents grossissements.

### IV.3.2. Caractérisations électrochimiques

#### IV.3.2.1. Suivi du potentiel libre ( $E_{OCP}$ )

L'évolution du comportement électrochimique en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% des aciers prétraités a été suivi par les mesures du potentiel libre ( $E_{OCP}$ ). La Figure 4.10 montre les courbes d'évolution de l' $E_{OCP}$  en fonction du temps pour les différents substrats pendant 2 h d'immersion. Elle montre une évolution différente du potentiel libre en fonction de la nature du prétraitement utilisé. Pour l'échantillon prétraité par phosphatation amorphe ( $P_a$ ), on note un déplacement du potentiel vers des valeurs moins nobles, ce qui est dû à l'oxydation de l'état de surface. Pour l'acier prétraité par  $P_{N_2}$  et par  $P_{Ar}$ , on note un déplacement du potentiel vers des valeurs plus nobles en comparaison avec l'acier poli, traduisant une passivation de la surface vis-à-vis du milieu corrosif. Concernant la phosphatation amorphe, le potentiel libre est pratiquement stable en fonction du temps, du fait de l'oxydation intrinsèque de toute la surface avant immersion. Pour les autres échantillons, on note une évolution du potentiel libre en fonction du temps due à l'oxydation suivie d'une dissolution du fer métallique. Par ailleurs, les potentiels des substrats par plasma froid se stabilisent autour de la même valeur ( $\sim -0,62$  V/ECS) à partir de 40 min d'immersion dans NaCl 3%.

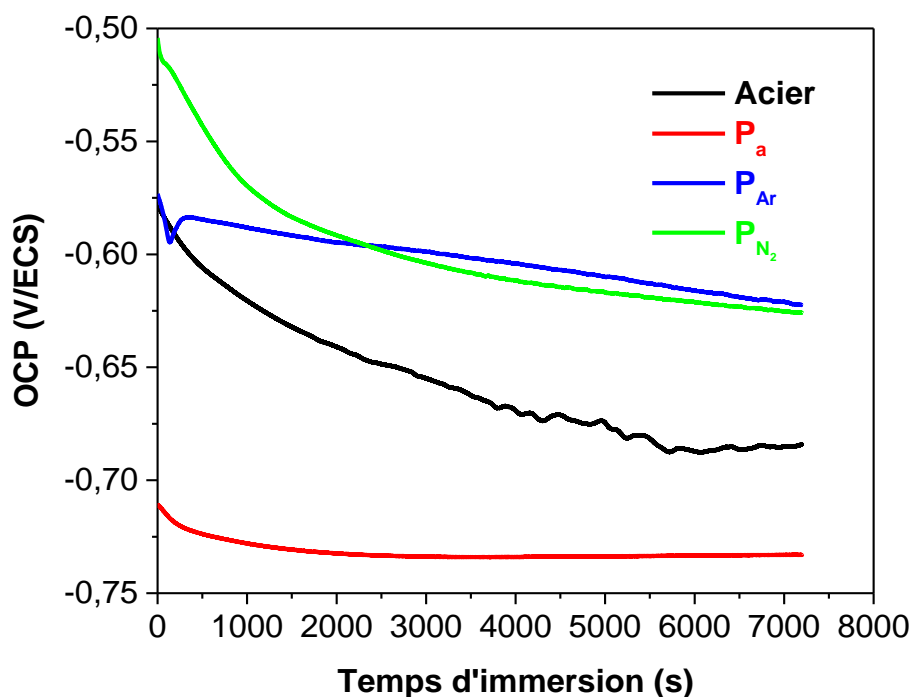


Figure 4.10.  $E_{OCP}$  en fonction du temps d'immersion pour l'acier poli et pour les aciers prétraités en milieu NaCl 3% à 30°C.



### IV.3.2.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'évaluation des propriétés anticorrosion des aciers prétraités sont examinées par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C. Les diagrammes de Bode obtenus sont présentés respectivement dans les Figures 4.11 et 4.12 pour 2 h et 24 h d'immersion. Les diagrammes de phase montrent que tous les échantillons prétraités présentent, de façon similaire au substrat non prétraité, une seule constante de temps à basses fréquences, caractéristique des réactions à l'interface métal/ électrolyte (Figures 4.11b et 4.12b).

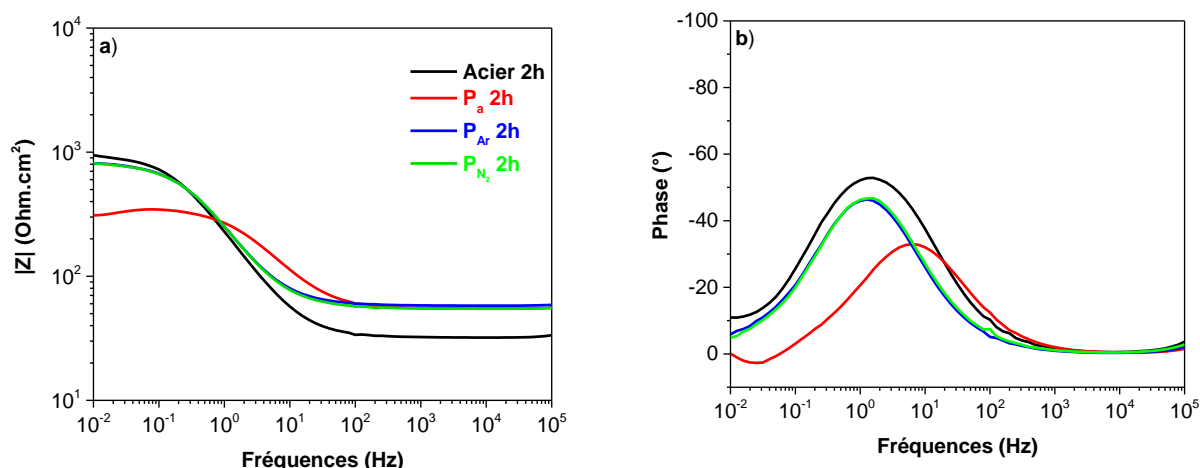


Figure 4.11. Diagrammes de Bode a) module d'impédance et b) phase pour les substrats prétraités après 2h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C.

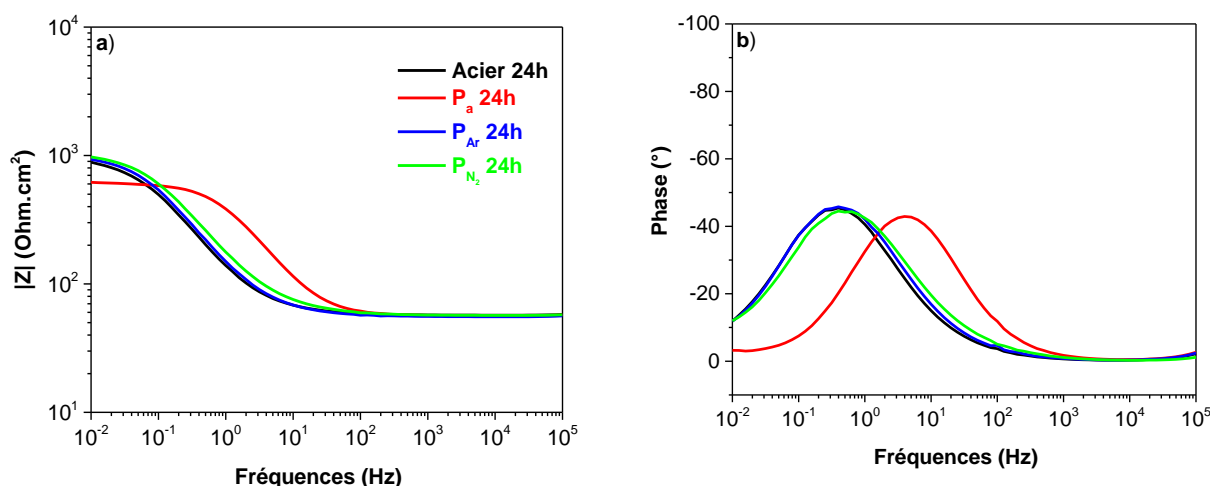


Figure 4.12. Diagrammes de Bode a) module d'impédance et b) phase pour les substrats prétraités après 24 h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C.

Les diagrammes du module d'impédance, après 2 et 24 h d'immersion dans le milieu corrosif, montrent que les valeurs du module à basse fréquence ( $|Z|_{0,01}$ ) des deux échantillons après prétraitement par plasma froid de l'acier ( $P_{N_2}$  et  $P_{Ar}$ ) sont du même ordre que celle de l'acier poli et

sont plus élevées que celle de l'échantillon prétraité  $P_a$ . Ces résultats indiquent que les modifications de surface induites par les procédés plasma utilisées pour le prétraitement n'ont aucune incidence sur les phénomènes de transfert de charges à l'interface électrolyte/métal, et par conséquent n'entraînent aucune amélioration des propriétés anticorrosion de l'acier. Concernant la phosphatation amorphe, la valeur plus faible du module  $|Z|_{0,01}$  pour les deux durées d'immersion est liée à l'oxydation de la surface et confirme une corrosion plus rapide que le substrat non prétraité.

#### IV.4. Effet du prétraitement sur le revêtement déposé

##### IV.4.1. Caractérisation microstructurale

La surface des revêtements organosilicés déposés par plasma froid micro-onde (ppTMDSO) sur les différents aciers prétraités ( $P_a$ ,  $P_{Ar}$  et  $P_{N_2}$ ) a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images obtenues sont présentées dans la Figure 4.13. Elles montrent des morphologies différentes pour le revêtement en fonction de la nature du prétraitement utilisé. On note la présence de particules à la surface des revêtements de taille plus au moins importante. Le revêtement déposé sur le substrat  $P_a$  présente une structure granulaire et poreuse, qui pourrait être due à la formation d'une couche de phosphate de fer avant le dépôt.

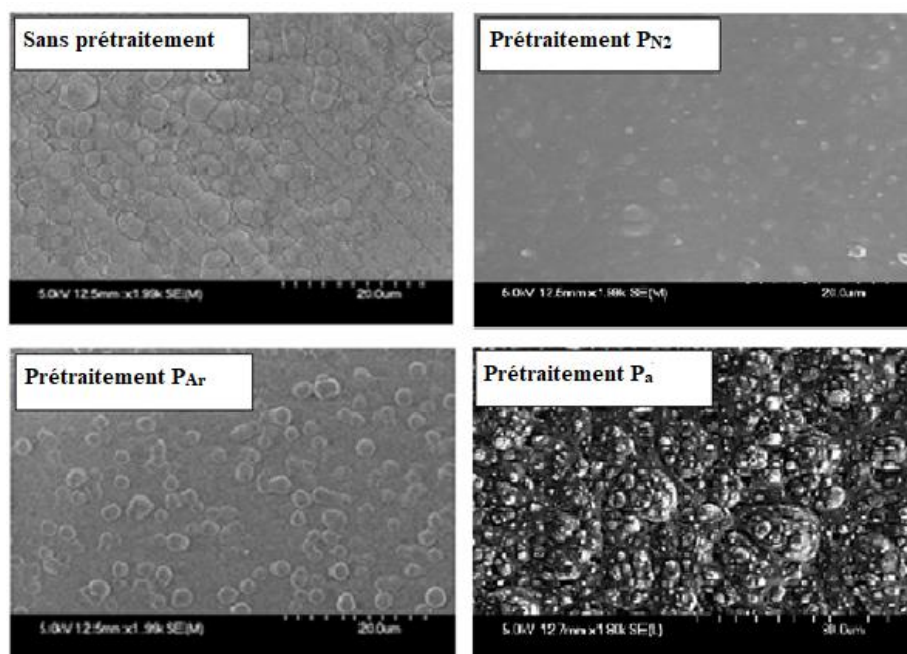


Figure 4.13. Images MEB de la surface des revêtements organosilicés (ppTMDSO) sur les substrats prétraités.

La Figure 4.14 montre cet aspect granulaire à différents grossissements. On peut donc supposer que les particules de phosphates de fer, formées lors du procédé de phosphatation, sont enrobées par le ppTMDSO déposé. Le revêtement obtenu lorsque le prétraitement  $P_{Ar}$  est utilisé

présente une morphologie dans laquelle on peut voir encore la présence de particules tandis que le revêtement semble plus homogène et plus compact quand le prétraitement  $P_{N_2}$  est utilisé. Ces résultats indiquent que les conditions du prétraitement affectent considérablement l'état de surface du revêtement et induisent des changements dans la morphologie du revêtement.

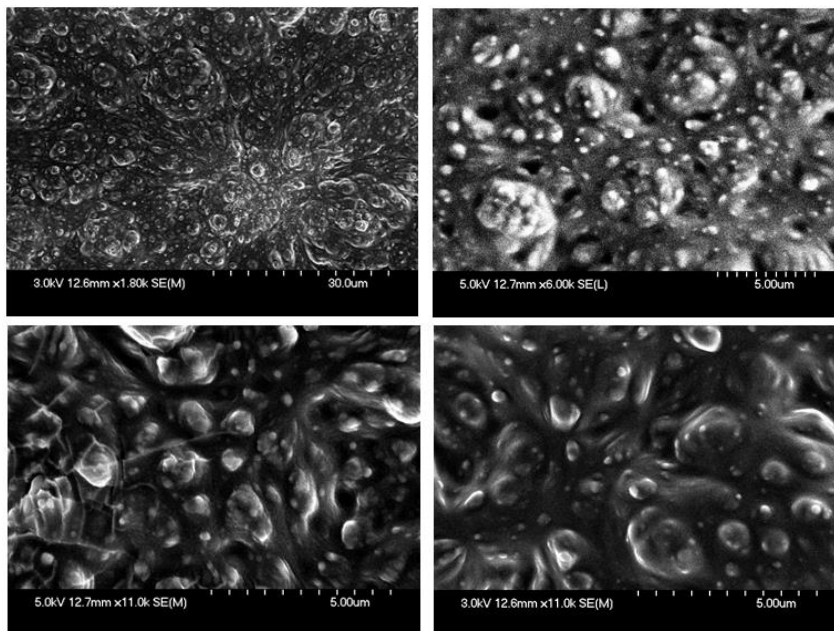


Figure 4.14. Images MEB de la surface du revêtement (ppTMDSO) sur l'acier prétraité  $P_a$  à différents grossissements.

La coupe transversale a été également observée par MEB (Figure 4.15). On remarque que le revêtement se fissure et se décolle. Cela est due probablement à la nature fragile de la couche déposée.

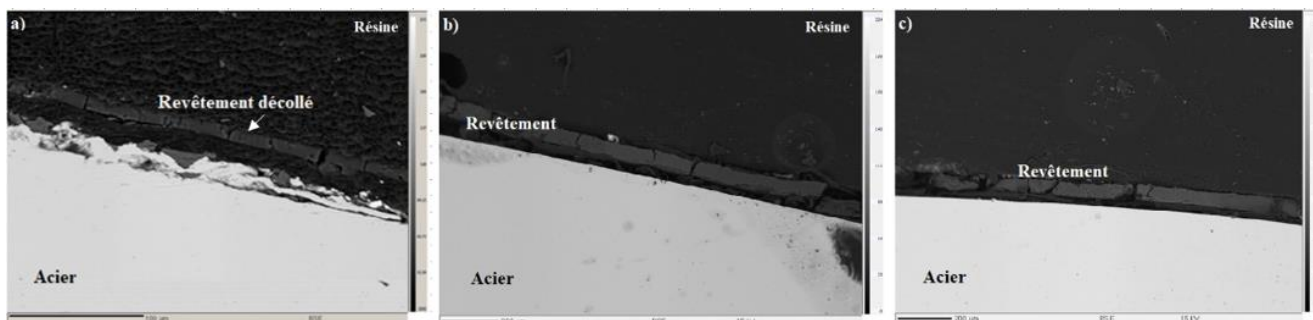


Figure 4.15. Images MEB de la coupe transversale des revêtements (ppTMDSO) sur les substrats : a) sans prétraitement; b)  $P_{N_2}$  et c)  $P_a$ .

#### IV.4.2. Adhérence

L'adhérence des revêtements organosilicés (ppTMDSO) déposés sur les différents aciers prétraités ( $P_a$ ,  $P_{Ar}$  et  $P_{N_2}$ ) a été évaluée par la méthode cross-cut (ASTM D3359). Les images des différents substrats après le quadrillage, obtenues par microscopie optique, sont présentées dans la Figure 4.16.

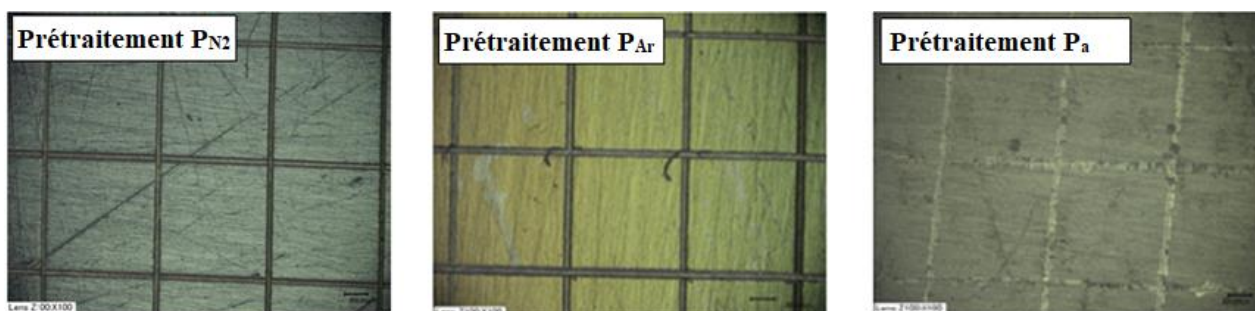


Figure 4.16. Images par microscopie optique après le test d'adhérence par cross-cut pour les revêtements organosilicés (ppTMDSO) déposés sur les substrats prétraités.

Les niveaux d'adhérence du revêtement obtenus dans le cas des prétraitements  $P_{Ar}$  et  $P_{N_2}$  sont maximaux (5B), en revanche un niveau d'adhérence 2B a été obtenue dans le cas du prétraitement  $P_a$ . En effet, l'échantillon  $P_a$  présente des zones décollées le long des arêtes (~ 20% de revêtement décollé). En revanche, l'utilisation des procédés plasma pour le prétraitement ( $P_{Ar}$  et  $P_{N_2}$ ) s'avère efficace pour l'obtention de revêtements adhérents, due vraisemblablement à l'incorporation de groupements fonctionnels polaires azotés et oxydés, favorisant ainsi l'accrochage du revêtement à la surface.

#### IV.4.3. Epaisseur et angle de contact à l'eau

Les épaisseurs et les angles de contact à l'eau des revêtements organosilicés sur les différents aciers prétraités ( $P_a$ ,  $P_{Ar}$  et  $P_{N_2}$ ) ont été mesurés afin d'étudier l'influence de la nature du prétraitement sur la qualité du dépôt. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6. Epaisseur et angle de contact à l'eau pour les revêtements organosilicés (ppTMDSO) déposés sur les substrats prétraités.

Prétraitement de surface	Caractérisation de surface	
	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Angle de contact ( $^\circ$ )
$P_{N_2}$	$5,45 \pm 0,05$	$100 \pm 2$
$P_{Ar}$	$4,8 \pm 0,5$	$94 \pm 2$
$P_a$	$2,8 \pm 0,4$	$89 \pm 1$

Les valeurs rapportées sont la moyenne de 5 mesures. Les valeurs obtenues de l'angle de contact à l'eau indiquent le caractère hydrophobe des couches déposées quel que soit le prétraitement utilisé (89 à 100°). Par ailleurs, les valeurs des épaisseurs des couches déposées sont relativement du même ordre pour les revêtements prétraités par plasma froid. Cependant, la valeur de l'épaisseur pour le revêtement prétraité par phosphatation amorphe est relativement faible

#### IV.4.4. Caractérisations électrochimiques

##### IV.4.4.1. Suivi du potentiel libre ( $E_{OCP}$ )

L'évolution du comportement électrochimique en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% des revêtements organosilicés (ppTMDSO) déposés sur les substrats prétraités a été suivi par les mesures du potentiel libre ( $E_{OCP}$ ). Les valeurs de l' $E_{OCP}$  après 2h d'immersion sont regroupées dans le Tableau 4.7. La Figure 4.17 montre les courbes d'évolution de l' $E_{OCP}$  en fonction du temps pour les différents substrats pendant 2 h d'immersion. Elle montre une évolution différente du potentiel libre en fonction de la nature du prétraitement utilisé. En effet, une diminution plus marquée de l' $E_{OCP}$  est observée au stade initial de l'immersion pour le revêtement prétraité P<sub>Ar</sub>, probablement due à la porosité de la couche déposée. Ensuite, le potentiel semble se stabiliser après une heure d'immersion. Cependant, les valeurs de l' $E_{OCP}$  sont stables en fonction du temps lorsque le prétraitement P<sub>a</sub> est utilisé. Concernant le prétraitement P<sub>N<sub>2</sub></sub>, les valeurs de  $E_{OCP}$  obtenues indiquent un anoblissement du potentiel, traduisant le caractère isolant du revêtement élaboré.

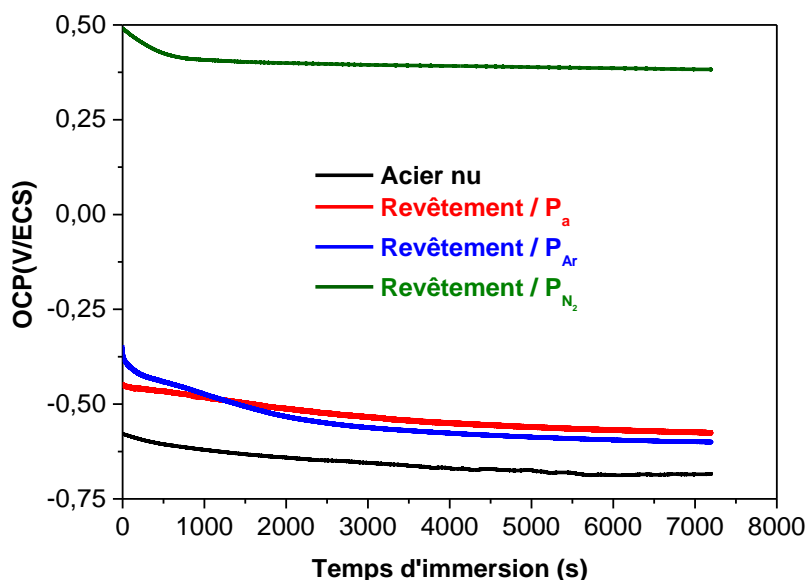


Figure 4.17.  $E_{OCP}$  en fonction du temps d'immersion pour les revêtements organosilicés (ppTMDSO) déposés sur les substrats prétraités en milieu NaCl 3% à 30°C.

De plus, on note une stabilisation très rapide (15 min) du potentiel. Les valeurs de l' $E_{OCP}$ , après 2 h d'immersion, obtenues pour les différents échantillons à l'équilibre sont respectivement

+0,40; -0,58 et -0,55 V/ECS pour P<sub>N2</sub>, pour P<sub>Ar</sub> et pour P<sub>a</sub>. En comparaison avec le substrat non revêtu (-0,69 V/ECS), un déplacement vers les valeurs les nobles du potentiel est observé pour les trois revêtements. Cela démontre le caractère stable et les bonnes propriétés d'isolation des revêtements organosilicés vis-à-vis de la diffusion de l'électrolyte, et plus particulièrement lorsque le prétraitement P<sub>N2</sub> est utilisé.

Tableau 4.7.  $E_{OCP}$  pour l'acier nu et revêtus (ppTMDSO) avec différents prétraitements après 2h d'immersion dans NaCl 3%.

Substrat	$E_{OCP}$ (V/ECS)
Acier nu	-0,69
P <sub>a</sub>	-0,55
P <sub>Ar</sub>	-0,58
P <sub>N2</sub>	+0,40

#### IV.4.4.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La performance anticorrosion des revêtements organosilicés (ppTMDSO) déposés sur les substrats prétraités a été évaluée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C. Les diagrammes de Bode obtenus sont présentés dans les Figures 4.18-4.20, respectivement pour 2 h, 48 h et 336 h d'immersion. Après 2h d'immersion, les diagrammes de phase montrent la présence de deux constante de temps pour tous les substrats revêtus, la première à hautes fréquences relative à l'effet barrière du revêtement, et la seconde à basses fréquences correspond au transfert de charges à l'interface revêtement/substrat. Pour le substrat non revêtu, seule la constante de temps à basses fréquences, caractéristique du transfert de charges à l'interface électrolyte/métal, est observée (Figure 4.18b). Les diagrammes du module d'impédance ( $|Z|_{0,01}$ ) montrent qu'il y a une grande différence entre les deux revêtements prétraités P<sub>N2</sub> et P<sub>Ar</sub> ( $2,44 \times 10^6$  et  $1,32 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$  respectivement) et le revêtement prétraité P<sub>a</sub> ( $9,14 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ ) (Figure 4.18a). Toutefois, le module d'impédance de ce dernier est fort logiquement plus élevé que celui de l'acier non revêtu ( $9,43 \times 10^2 \Omega \text{ cm}^2$ ). Ces résultats montrent que l'effet barrière des revêtements étudiés est fortement influencé par la nature du prétraitement et augmente dans l'ordre suivant  $P_a < P_{Ar} < P_{N2}$ . Par ailleurs, une bonne corrélation est observée entre les valeurs de l'angle de contact à l'eau (Tableau 4.6) et les valeurs du module globale  $|Z|_{0,01}$ . En effet, la littérature indique qu'un revêtement hydrophile (faible angle de contact) montre une plus faible résistance à la corrosion par rapport à un revêtement hydrophobe (angle de contact élevé) [27]. En comparaison avec le substrat nu, le module global  $|Z_{0,01}|$  du revêtement prétraité P<sub>N2</sub> est plus élevé de trois décades.

Cela traduit le caractère protecteur important de ce revêtement. La littérature concernant l'étude de l'effet du prétraitement par plasma sur les performances anticorrosion des revêtements organosilicés montre une amélioration plus au moins importante en fonction du gaz plasmagène utilisé [19,22,27,29]. La comparaison du module global  $|Z_{0,01}|$  du revêtement prétraité  $P_{N_2}$  par rapport aux valeurs des revêtements précédemment décrits est présentée dans le Tableau 4.8. Les résultats mettent en évidence l'efficacité du prétraitement  $P_{N_2}$  pour l'amélioration des propriétés anticorrosion de l'acier. Par ailleurs, il est très intéressant de noter que l'effet barrière du revêtement prétraité  $P_{N_2}$ , présenté dans la Figure 4.18b, montre un angle de phase  $\theta < -80^\circ$  s'étalant sur 2 décades en fréquences (de  $10^5$  à  $10^3$  Hz) suggérant un comportement capacitif avec un caractère fortement bloquant [30].

Après 48h d'immersion, on note que le module global  $|Z_{0,01}|$  des revêtements prétraités  $P_{Ar}$  et  $P_a$  diminue rapidement, ce qui indique la perte de propriétés barrières de ces revêtements (Figure 4.19a). Les diagrammes de phase montrent d'une part, le maintien de la constante de temps à hautes fréquences pour les substrats prétraités  $P_{Ar}$  et  $P_{N_2}$  et d'autre part, l'apparition de la constante de temps à basses fréquences pour l'échantillon prétraité  $P_{Ar}$ , liée aux réactions à l'interface électrolyte substrat. Cependant, l'absence de la constante de temps à basses fréquences pour l'échantillon prétraité  $P_{N_2}$ , ainsi que la valeur élevée du module global  $|Z_{0,01}|$  ( $1,68 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ) similaire à celui obtenu après 2h d'immersion ( $2,43 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ) montre que ce revêtement conserve le caractère protecteur après 48 h d'immersion.

Tableau 4.8. Valeurs du module global  $|Z_{0,01}|$  pour des revêtements organosilicés élaborés par plasma en utilisant différents prétraitements issus de la littérature.

Précurseur	Gaz plasmagène pour le prétraitement	Electrolyte	Temps d'immersion (h)	$ Z_{0,01} $ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	Référence
HMDSO/ $O_2$ / $Ar$	$Ar/O_2$	NaCl 3,5%	0,5	$2 \times 10^9$	[9]
TEOS/ $O_2$	$H_2$	NaCl 0,1 M	1	$4,8 \times 10^5$	[22]
TMS	$O_2/H_2$	NaCl 3,5%	1	$2 \times 10^3$	[27]
TEOS	$H_2$	NaCl 3%	100	$2 \times 10^6$	[29]
TMDSO	$Ar$	NaCl 3 %	2	$1,32 \times 10^5$	Ce travail
TMDSO	$N_2$	NaCl 3%	2	$9,43 \times 10^6$	Ce travail
TMDSO	$N_2$	NaCl 3%	336	$3,59 \times 10^5$	Ce travail

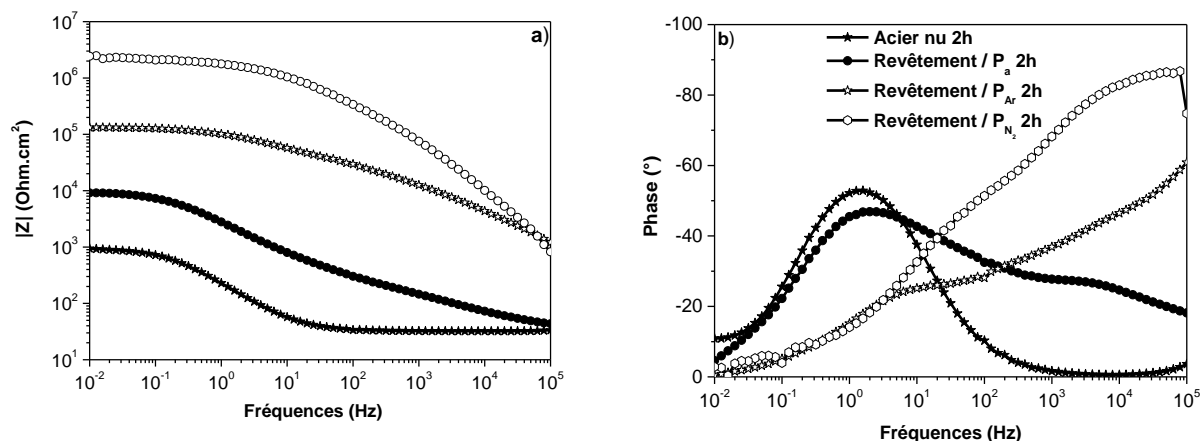


Figure 4.18. Diagrammes de Bode a) module d'impédance et b) la phase pour les revêtements organosilicés (ppTMDSO) déposés sur les substrats prétraités après 2h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C.

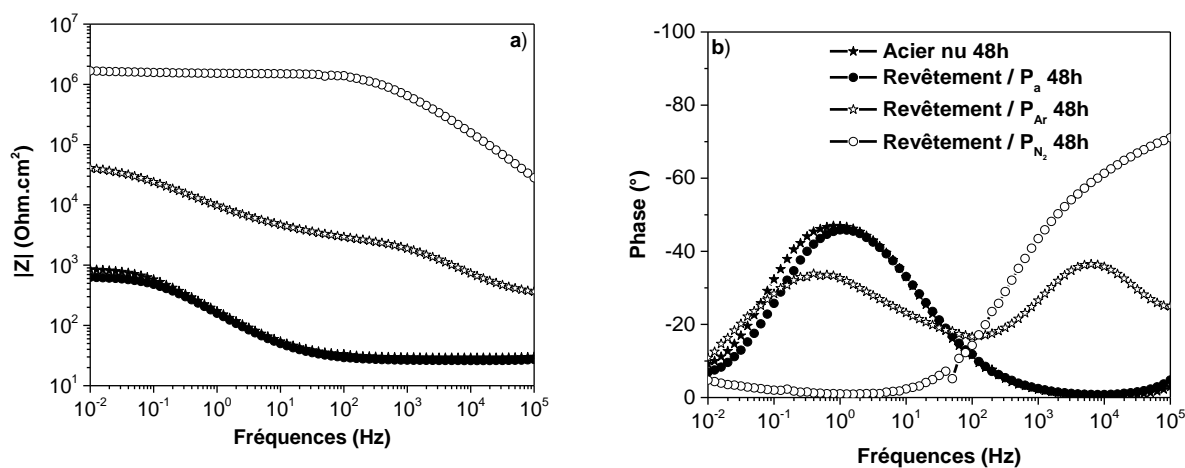


Figure 4.19. Diagrammes de Bode a) module d'impédance et b) la phase pour les revêtements organosilicés (ppTMDSO) déposés sur les substrats prétraités après 48 h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C.

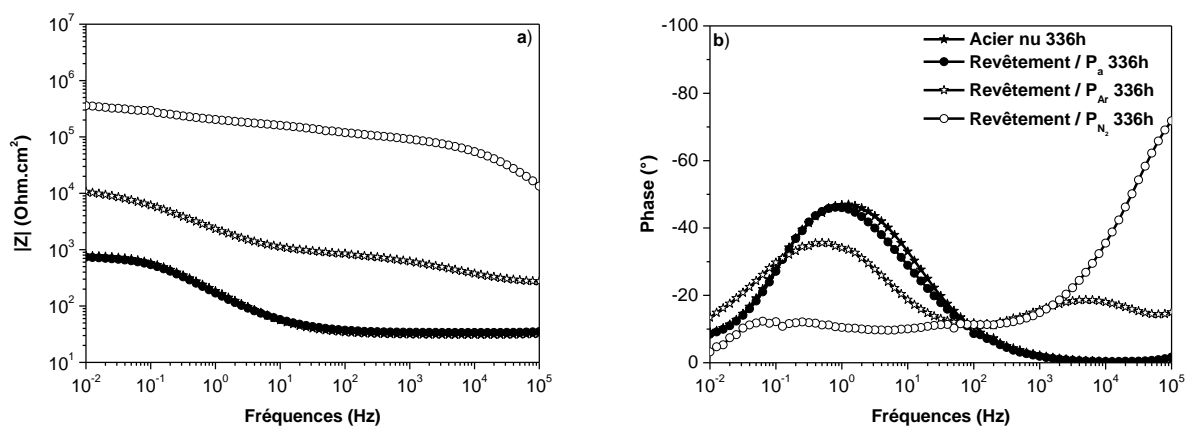


Figure 4.20. Diagrammes de Bode a) module d'impédance et b) la phase pour les revêtements organosilicés (ppTMDSO) déposés sur les substrats prétraités après 336 h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C.



Les diagrammes de Bode des substrats revêtus après 336 h d'immersion dans NaCl 3% sont présentés dans la Figure 4.20. Les valeurs du module d'impédance  $|Z|_{0,01}$  pour l'acier nu et pour les substrats revêtus après un prétraitement  $P_{N_2}$ ,  $P_{Ar}$  et  $P_a$  sont respectivement  $7,86 \times 10^2$ ;  $3,59 \times 10^5$ ;  $1,06 \times 10^4$  et  $7,38 \times 10^2 \Omega \text{ cm}^2$  (Figure 4.20a). On note que les valeurs de  $|Z|_{0,01}$  diminuent en fonction du temps d'immersion dans la solution corrosive, indiquant que le substrat prétraité par plasma d'azote ( $P_{N_2}$ ) présente les meilleures performances anticorrosion et que celles-ci se maintiennent en fonction du temps d'immersion. Les diagrammes de phase montrent la quasi disparition de la constante de temps à hautes fréquences pour le substrat revêtu avec prétraitement  $P_{Ar}$  (Figure 4.20b). Cela indique la perte totale de l'effet barrière après 336h d'immersion. Par contre dans le cas du prétraitement ( $P_{N_2}$ ), deux constantes de temps sont encore observées et confirment la persistance de l'effet barrière.

Les images des échantillons après 336 h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C pour les différents substrats revêtus ppTMDSO sont présentées dans la Figure 4.21. Elles montrent que la surface de l'acier nu et celle de l'acier revêtu prétraité  $P_a$  sont totalement corrodées. Pour l'acier revêtu prétraité  $P_{Ar}$ , un degré de corrosion moins important est observé. Cependant, pour l'acier revêtu prétraité  $P_{N_2}$ , aucune corrosion n'apparaît sur la surface confirmant ainsi les très bonnes performances de résistance à la corrosion et leurs maintiens en fonction du temps d'immersion.

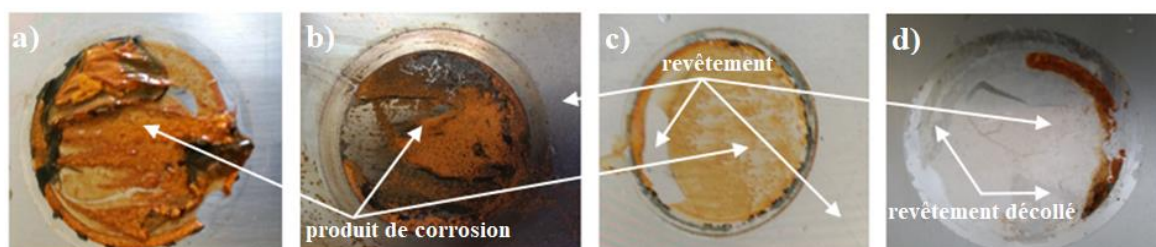


Figure 4.21. Images d'échantillons d'acier prétraités et revêtus ppTMDSO après 336h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C : a) acier non revêtu; b) prétraité  $P_a$ ; c) prétraité  $P_{Ar}$ ; d) prétraité  $P_{N_2}$ .

#### IV.4.4.3. Modélisation et interprétation par circuits électriques équivalents (CEE)

La modélisation de l'interface de l'électrode par un circuit électrique équivalent est couramment employée pour l'analyse des résultats SIE [18,29,31,32]. L'interprétation théorique des mesures d'impédance électrochimique s'appuiera sur des modèles réactionnels, dont nous analyserons l'évolution en fonction du temps d'immersion. Les résultats expérimentaux des analyses SIE ont été interprétés sur la base des circuits électriques équivalents (CEE) présentés dans la Figure 4.22. Les paramètres électrochimiques caractéristiques sont déterminés par ajustement paramétrique des diagrammes de Bode et de Nyquist en utilisant les CEE. La Figure 4.22a présente

le CEE utilisé pour ajuster les diagrammes SIE présentant une seule constante de temps c'est-à-dire pour l'acier nu et pour l'acier revêtu lorsque le dépôt ne présente plus d'effet barrière. Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ) de la solution corrosive, une résistance de transfert de charges ( $R_{ct}$ ) caractéristique des réactions à la surface du substrat d'acier et une pseudo-capacité de double couche  $CPE_{dl}$ . L'élément de phase constant (CPE) est utilisé à la place de la capacité pour prendre en compte l'hétérogénéité de la surface du système étudié. L'impédance du CPE est exprimée par l'équation suivante :

$$Z_{CPE} = A^{-1} (i\omega)^{-n} \tag{Eq.4.1}$$

où  $A$  est la constante du CPE (en  $\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$ ),  $\omega$  est la pulsation (en  $rad/s^{-1}$ ),  $i^2 = -1$  et  $n$  est un paramètre qui varie entre 0 et 1 (quand  $n = 1$ , le CPE est considéré comme une capacité et  $n = 0$  le CPE représente une résistance) [33].

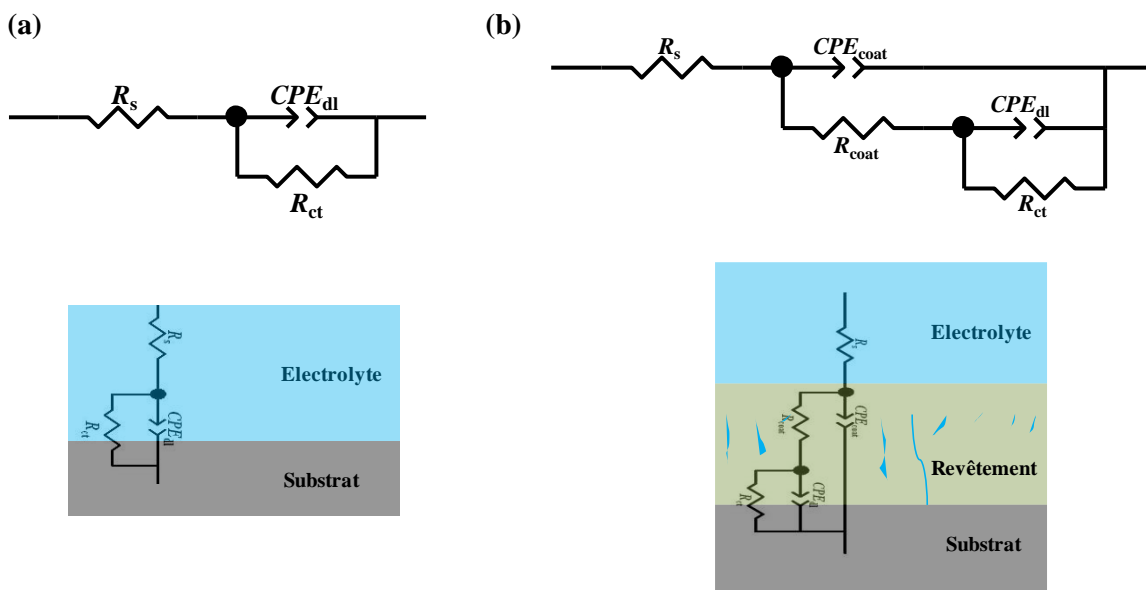


Figure 4.22. Circuits électriques équivalents (CEE) utilisés pour l'ajustement des diagrammes de Bode et de Nyquist obtenus pour a) l'acier non revêtu et revêtu présentant une seule constante de temps et b) pour l'acier revêtu présentant deux constantes de temps.

Le CEE décrit dans la Figure 4.22b est utilisé pour ajuster les diagrammes d'impédance présentant deux constantes de temps. Ce CEE comprend, en plus par rapport au CEE (Figure 21.a), une résistance  $R_{coat}$  et une pseudo-capacité  $CPE_{coat}$  correspondant respectivement à la résistance du revêtement et la pseudo-capacité du revêtement. La superposition des diagrammes simulés et expérimentaux sont présentés dans la Figure 4.23. Les valeurs des différents paramètres électrochimiques sont collectées dans le Tableau 4.8. Une bonne superposition des spectres

d'impédance expérimentaux et simulés a été observée avec des faibles valeur du facteur d'erreur,  $\chi^2$ , comprises entre  $1 \times 10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-3}$ , validant donc l'utilisation des circuits proposés. Les valeurs de  $C_{\text{coat}}$  et  $C_{\text{dl}}$  sont calculées en utilisant la formule de Hsu et Mansfeld [34] et sont données dans la Tableau 4.8:

$$C = (AR^{1-n})^{1/n} \quad \text{Eq.4.2}$$

Les deux échantillons revêtus prétraités P<sub>Ar</sub> ou P<sub>N2</sub> présentent des valeurs élevées de  $R_{\text{coat}}$  et  $R_{\text{ct}}$  après 2 h d'immersion dans le milieu salin en comparaison avec l'échantillon prétraité P<sub>a</sub>. Après 336 h d'immersion,  $R_{\text{coat}}$  diminue de manière significative dans le cas de l'acier revêtu prétraité P<sub>Ar</sub> et disparaît complètement dans le cas de l'acier revêtu prétraité P<sub>a</sub>. A l'inverse  $C_{\text{coat}}$  augmente lorsque l'acier revêtu est prétraité P<sub>Ar</sub>, indiquant la dégradation du revêtement [35]. Cependant, le substrat revêtu prétraité P<sub>N2</sub> présente des valeurs élevées de  $R_{\text{coat}}$  ( $>10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ) et de  $R_{\text{ct}}$  ( $> 2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ) même après 336h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C. Une valeur élevée de la résistance de transfert de charges est directement liée à la faible corrosion observée dans le substrat étudié [22,27]. Les performances anticorrosion plus élevées du substrat revêtu prétraité P<sub>N2</sub> par rapport au prétraité P<sub>Ar</sub> peuvent être expliquées par un effet de passivation de l'interface métal/revêtement lors de la procédure du prétraitement par plasma froid d'azote. En effet, l'efficacité de la post décharge d'azote a été démontrée dans le domaine de la protection de l'acier contre la corrosion du fait de la nitruration de la surface [36,37].

Tableau 4.8. Valeurs des paramètres électrochimiques déterminées par ajustement paramétrique des diagrammes de Bode et de Nyquist en utilisant les CEE pour les différents substrats en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C.

Prétraitement	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{\text{coat}}$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	$10^6 \text{CPE}_{\text{coat}}$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_1$	$C_{\text{coat}}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R_{\text{ct}}$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	$10^4 \text{CPE}_{\text{dl}}$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_2$	$C_{\text{dl}}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$ Z _{0.01\text{Hz}}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\chi^2$
Après 2 h d'immersion dans NaCl 3%											
Acier non revêtu	32	—	—	—	—	0,94	9,99	0,79	982	$9,44 \times 10^2$	0,001
Phosphatation amorphe	35	0,3	33,1	0,59	1249	9,95	0,56	0,71	44,36	$9,15 \times 10^3$	0,003
Plasma Ar	56	5,7	0,80	0,50	36,1	81,4	0,013	0,67	0,43	$1,32 \times 10^5$	0,002
Plasma Azote	52	10,1	$4 \times 10^{-4}$	1	0,4	2370	0,0007	0,54	0,014	$2,44 \times 10^6$	0,004
Après 336 h d'immersion dans NaCl 3%											
Acier non revêtu	31	—	—	—	—	0,83	14,23	0,73	1517	$7,86 \times 10^2$	0,001
Phosphatation amorphe	34	—	—	—	—	0,78	15,61	0,72	1682	$7,38 \times 10^2$	0,003
Plasma Ar	193	0,8	0,15	0,50	168,4	11,7	1,52	0,65	208	$1,06 \times 10^4$	0,001
Plasma Azote	180	119,1	$0,9 \times 10^{-4}$	0,63	0,19	258,3	0,03	0,48	1,5	$3,59 \times 10^5$	0,005

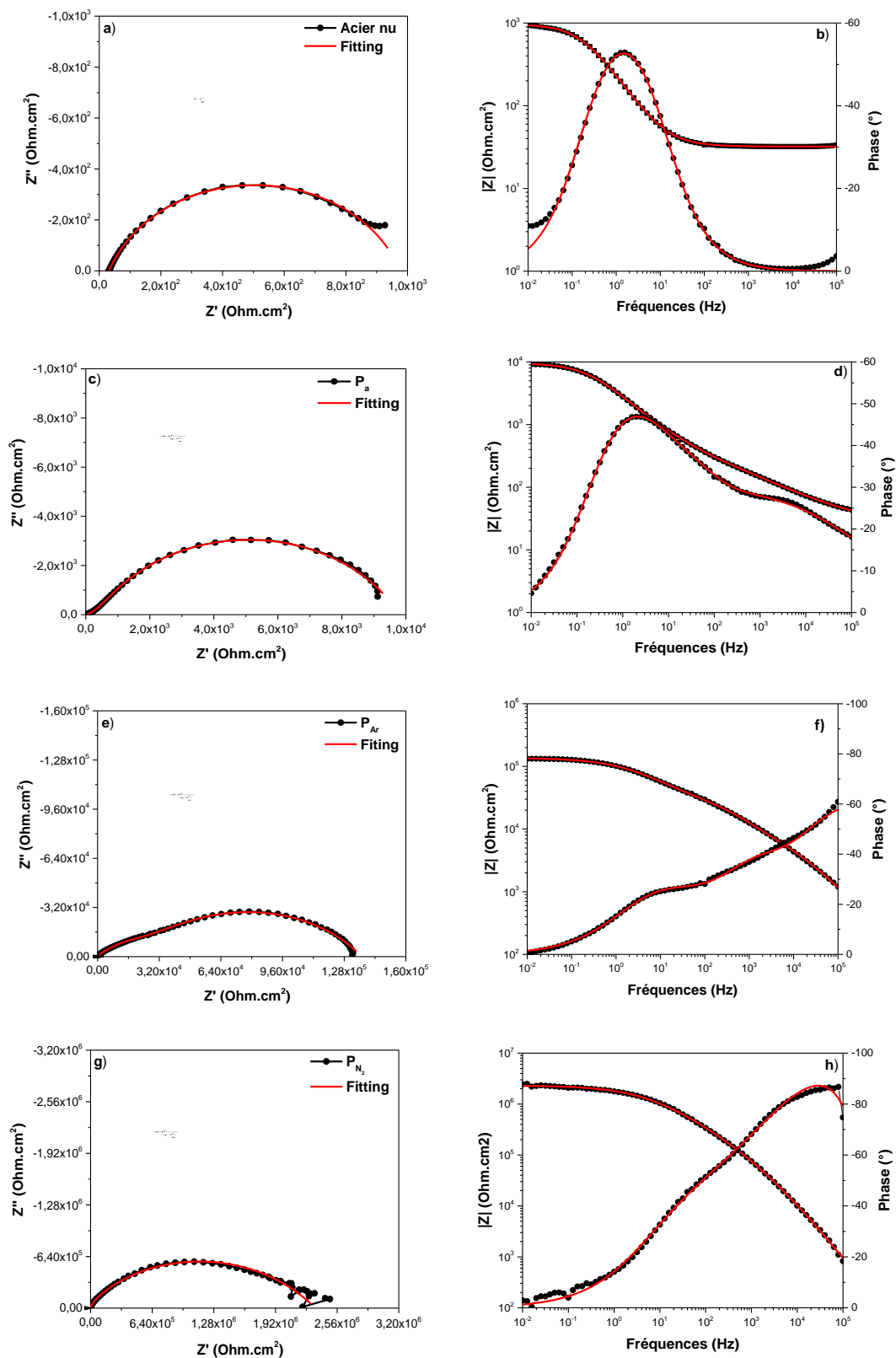


Figure 4.23. Diagrammes de Nyquist (a, c, e et g) et de Bode (b, d, f et h) ajustés et expérimentaux respectivement pour l'acier nu, l'acier revêtu prétraité  $P_a$ , l'acier revêtu prétraité  $P_{Ar}$  et l'acier revêtu prétraité  $P_{N_2}$  après 2 h d'immersion dans NaCl 3% :

#### IV.4.4.4. Etude de la durabilité du substrat revêtu prétraité P<sub>N2</sub>

Les diagrammes de Bode du substrat revêtu prétraité P<sub>N2</sub> en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%, pour des durées supérieures à 336 h, sont présentés dans la Figure 4.24. A titre comparatif, les valeurs du module d'impédance  $|Z|_{0,01}$  sont données pour toutes les durées d'immersion étudiées. Elles sont de  $2,44 \times 10^6$ ,  $1,68 \times 10^6$ ,  $3,59 \times 10^5$ ,  $9,87 \times 10^4$ ,  $7,04 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  respectivement pour à 2, 48, 336, 576 et 672 h d'immersion. On note une chute plus rapide du module  $|Z|_{0,01}$  après 336 h d'immersion. Cette accélération pourrait être due à la dégradation du film protecteur. En effet, il est clairement montré dans la Figure 4.24b que le revêtement appliqué sur l'acier revêtu prétraité P<sub>N2</sub> a perdu ses propriétés protectrices, on observe quasiment plus la constante, de temps à haute fréquence, relative à l'effet barrière.

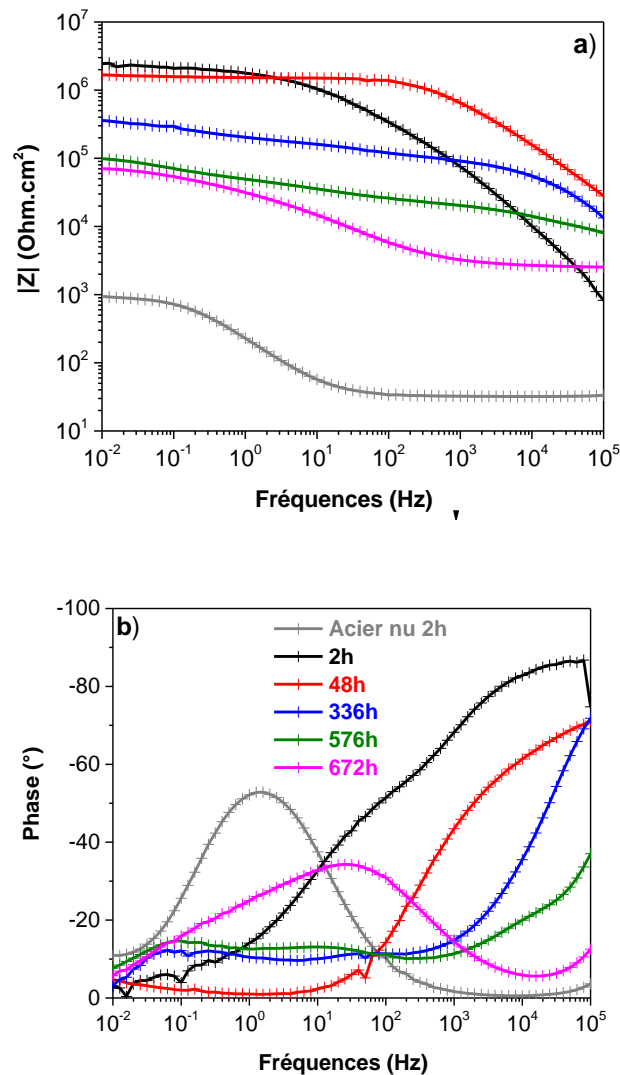


Figure 4.24. Diagrammes de Bode du substrat revêtu prétraité P<sub>N2</sub> en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C : a) module d'impédance et b) la phase.

## IV.5. Prétraitement par plasma froid N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Lors de l'étape de dépôt, le revêtement organosilicé se forme sur le substrat mais également sur toute les parois du réacteur. Une étape de nettoyage est nécessaire. Cependant, on note, après chaque expérience lors de l'étape de prétraitement, l'apparition d'une luminescence violette, caractéristique d'une réaction entre les espèces actives du plasma et les parois du réacteur revêtues. La littérature indique que cette réaction conduit à l'élimination des groupements méthyl du revêtement et à l'oxydation de la partie organique du revêtement et la formation d'une couche plus inorganique[9,22,28]. Ces réactions ne se limitent pas uniquement à l'étape du prétraitement mais continuent, tant qu'il reste une couche organique sur les parois du réacteur, lors de l'étape du dépôt. Dans ce qui suit, on présentera l'effet d'un prétraitement par un plasma post décharge N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, connu pour ses propriétés oxydantes efficaces afin de limiter la perte de l'énergie du plasma par réactions sur les parois du réacteur.

### IV.5.1. Conditions de prétraitement

Les conditions du prétraitement plasma N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (P<sub>N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub></sub>) sont identiques à celles utilisés pour le prétraitement P<sub>N<sub>2</sub></sub>. Différents prétraitements par plasma N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ont été utilisés en faisant varier la teneur en volume d'oxygène en gardant un débit total constant égal à celui utilisé pour P<sub>N<sub>2</sub></sub>, c.a.d. 3 slpm (Tableau 4.9). On rappelle ci-dessous les autres paramètres du prétraitement P<sub>N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub></sub> :

- débit total (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) = 3 slpm,
- puissance = 900 Watt,
- temps du traitement = 300 s.

Tableau 4.9. Conditions du prétraitement plasma froid N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Pourcentage vol. (%)	0% O <sub>2</sub>	3,33% O <sub>2</sub>	5% O <sub>2</sub>	10% O <sub>2</sub>
Débit N <sub>2</sub> (slpm)	3	2,90	2,85	2,70
Débit O <sub>2</sub> (slpm)	0	0,10	0,15	0,30
Luminescence du plasma	Jaune	Blanche	Bleue-violette	Verte

### IV.5.2. Epaisseur et angle de contact à l'eau

Les épaisseurs et les angles de contact à l'eau des revêtements organosilicés déposés sur les substrats métalliques prétraités (P<sub>N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub></sub>) ont été mesurés afin d'étudier l'influence de la nature du prétraitement sur la qualité du dépôt. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 4.10. Les valeurs rapportées sont la moyenne de 5 mesures. Les valeurs obtenues de l'angle de contact à l'eau indiquent le caractère hydrophobe des couches déposées quel que soit le pourcentage d'oxygène

utilisé (100 à 105°). Ces valeurs de l'angle de contact à l'eau permettent de conclure que la nature du revêtement hydrophobe n'a pas changé et que les différents prétraitements n'induisent que peu d'influence sur l'hydrophobicité du revêtement organosilicé. Par ailleurs, les valeurs des épaisseurs des couches déposées sont plus au moins différentes en fonction du ratio N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. L'épaisseur plus faible pour le revêtement prétraité P<sub>N<sub>2</sub></sub> (sans O<sub>2</sub>) peut être expliquée par la perte d'une partie d'énergie du plasma par les réactions aux parois. L'introduction d'oxygène lors du prétraitement P<sub>N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub></sub> permet d'éliminer pratiquement tout ce qui est organique à la surface des parois du réacteur, et donc moins de perte d'énergie lors de l'étape du dépôt, expliquant ainsi la formation de couches organosilicées plus épaisses.

Tableau 4.14. Epaisseurs, rugosités moyennes et angles de contact à l'eau des revêtements prétraités plasma N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à différents pourcentages volumiques.

Pourcentage d'O <sub>2</sub>	Epaisseur (μm)	Rugosité (μm)		Angle de contact à l'eau (°)
		R <sub>a</sub>	R <sub>q</sub>	
Acier nu	—	0,045	0,055	58 ± 2
0%	5,45 ± 0,05	0,051	0,066	100 ± 2
3,33%	28,1 ± 7,1	0,185	0,208	100 ± 3
5%	19,9 ± 2,8	0,131	0,173	104 ± 1
10%	16,7 ± 2,6	0,092	0,121	105 ± 1

#### IV.5.3. Caractérisation par FTIR-ATR

Les substrats revêtus prétraités P<sub>N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub></sub> ont été analysés par FTIR-ATR et leurs spectres infrarouges sont présentés dans la Figure 4.25. Toutes les bandes caractéristiques du ppTMDSO sont détectées. En comparaison avec le spectre FTIR du substrat revêtu prétraité P<sub>N<sub>2</sub></sub> (Figure 4.26), l'introduction d'oxygène lors du prétraitement P<sub>N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub></sub> provoque un élargissement de la bande d'élongation asymétrique ν(Si-O-Si) à 1015 cm<sup>-1</sup>. Cet élargissement est d'autant plus important que le pourcentage volumique en O<sub>2</sub> augmente, ce qui indique la formation de films ppTMDSO plus réticulés et plus denses.

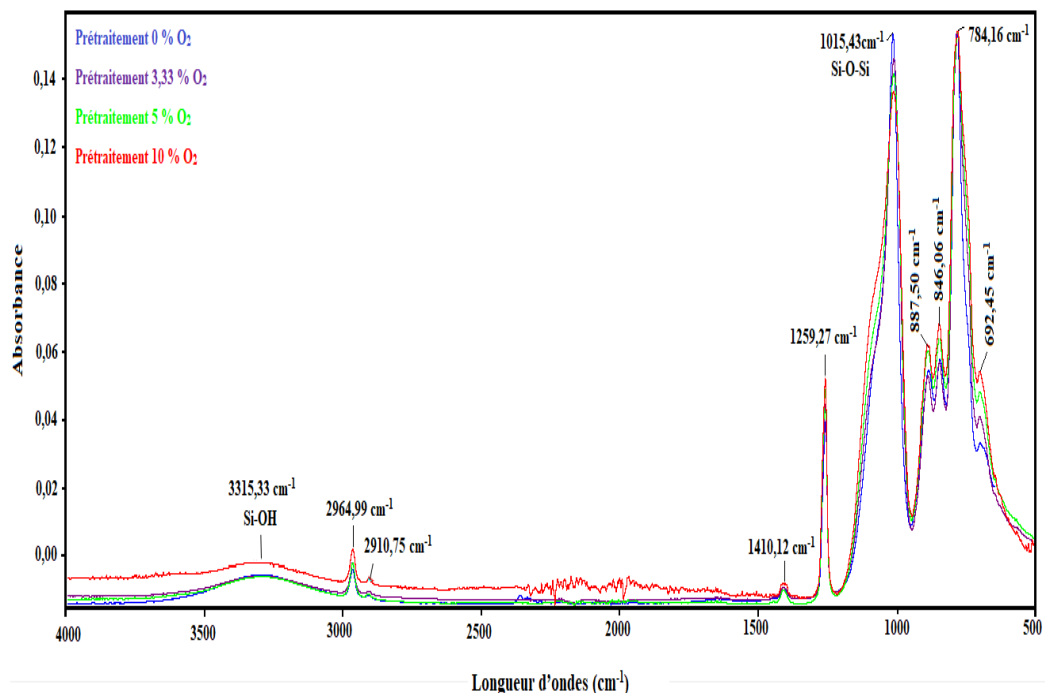


Figure 4.25. Spectres infrarouges des substrats revêtus (ppTMSO) prétraités plasma  $P_{N_2/O_2}$  à différents pourcentages volumiques d' $O_2$ .

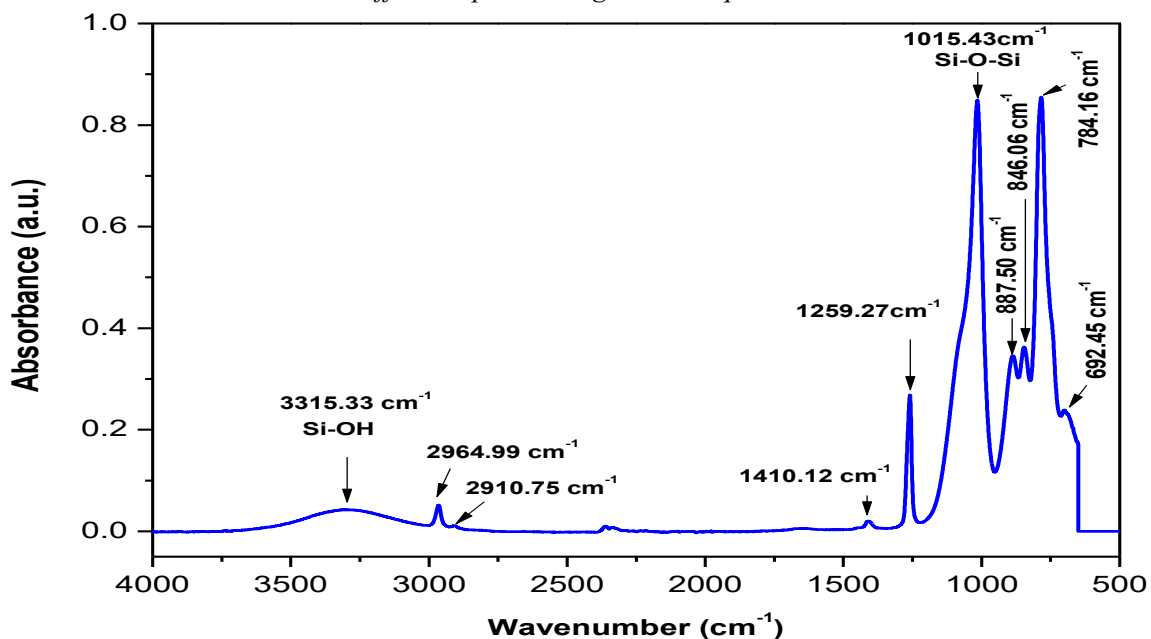


Figure 4.26. Spectres infrarouges du substrat revêtu (ppTMSO) prétraité plasma  $P_{N_2}$ .

#### IV.5.4. Adhérence

L'adhérence des substrats revêtus (ppTMSO) prétraités  $P_{N_2/O_2}$  a été évaluée. Les images des différents substrats après le quadrillage, obtenues par microscopie optique, sont présentées dans la Figure 4.27.



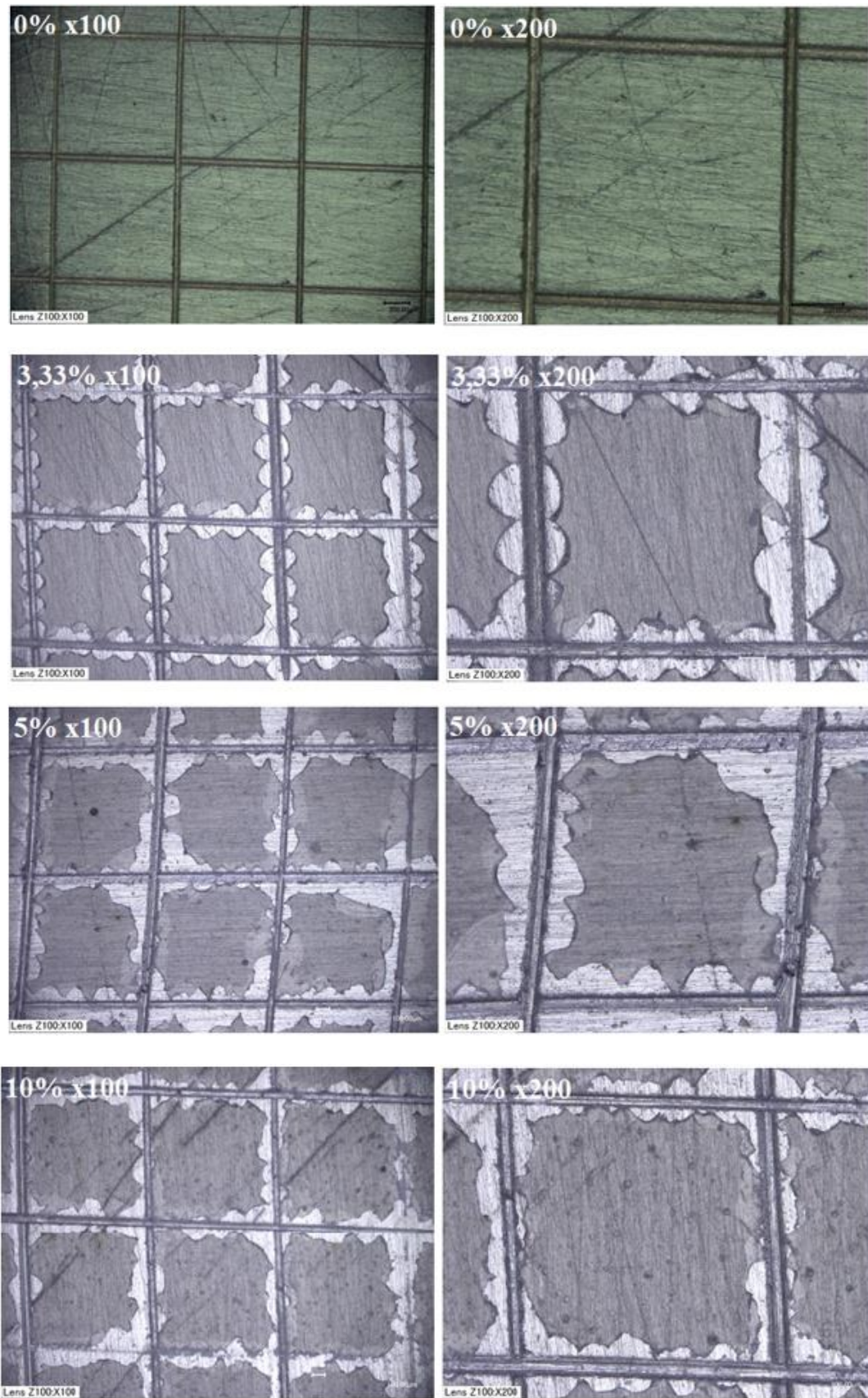


Figure 4.27. Images par microscopie optique après le test d'adhérence pour les revêtements organosilicés (ppTMDSO) déposés sur les substrats prétraités  $P_{N_2/O_2}$  à deux grossissements ( $\times 100$  et  $\times 200$ ).

Les niveaux d'adhérence du revêtement obtenus varient légèrement (4B à 3B). Le fait qu'une meilleure adhérence soit obtenue pour les revêtements appliqués sur les échantillons traités par plasma d'azote seul peut être expliqué par la nature plus organique du revêtement. Comme le montre l'analyse par FTIR, les substrats revêtus ppTMDSO prétraités P<sub>N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub></sub> sont plus inorganiques et donc plus fragiles. De plus, l'épaisseur plus élevée pourrait expliquer le plus faible niveau d'adhérence.

#### IV.5.5. Caractérisation microstructurale par MEB

Les images de la surface des revêtements organosilicés (ppTMDSO) prétraités P<sub>N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub></sub>, obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), sont présentées dans les Figures 4.28 (a, b et c). Elles montrent des morphologies de surface similaires pour les différents prétraitements réalisés quel que soit le pourcentage d'oxygène utilisé. La surface a été observée à quatre grossissements ( $\times 200$ ,  $\times 2000$ ,  $\times 4000$  et  $\times 33000$ ). Ces images montrent une surface granulaire en de forme « chou-fleur ». Les surfaces des revêtements sont homogènes, exemptes de fissures. Cet aspect de surface montre que les films déposés sont bien réticulés, compacts et denses. Ces résultats suggèrent que ces films pourraient ralentir efficacement le processus de la corrosion en empêchant la pénétration de l'électrolyte dans le cœur de la couche du revêtement déposé. L'intérieur du revêtement a été observé après rayure du film déposé (Figures 4.29 et 4.30). Cette observation confirme le caractère dense, homogène et non poreux du revêtement. En plus, l'épaisseur du revêtement mesurée en évaluant la profondeur de la rayure ( $\sim 28 \mu\text{m}$ ) est en bon accord avec celle mesurée par le profilomètre (Tableau 4.14). La Figure 4.30 montre, à deux grossissements ( $\times 13000$  et  $\times 25000$ ), que le revêtement ne présente aucune fissuration et ne montre aucune porosité à cette échelle. Par ailleurs, l'analyse élémentaire par EDS a permis de confirmer la nature polysiloxane des films (teneur élevée en silicium et oxygène et très faible teneur en azote).

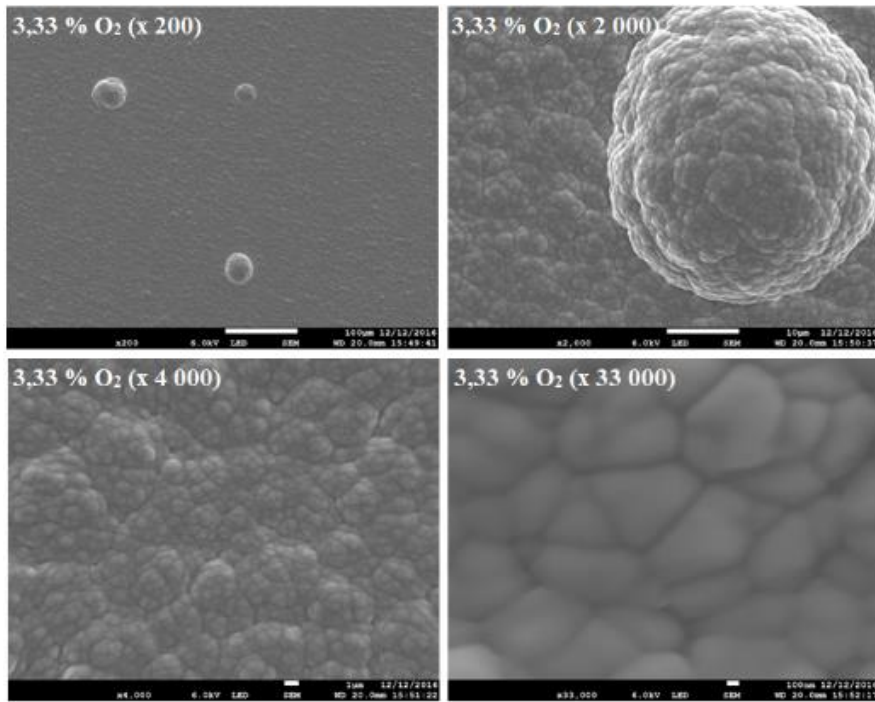


Figure 4.28a. Images MEB de la surface des revêtements organosilicés (ppTMDSO) prétraités  $P_{N_2/O_2}$  à 3,33% d' $O_2$  pour différents grossissements.

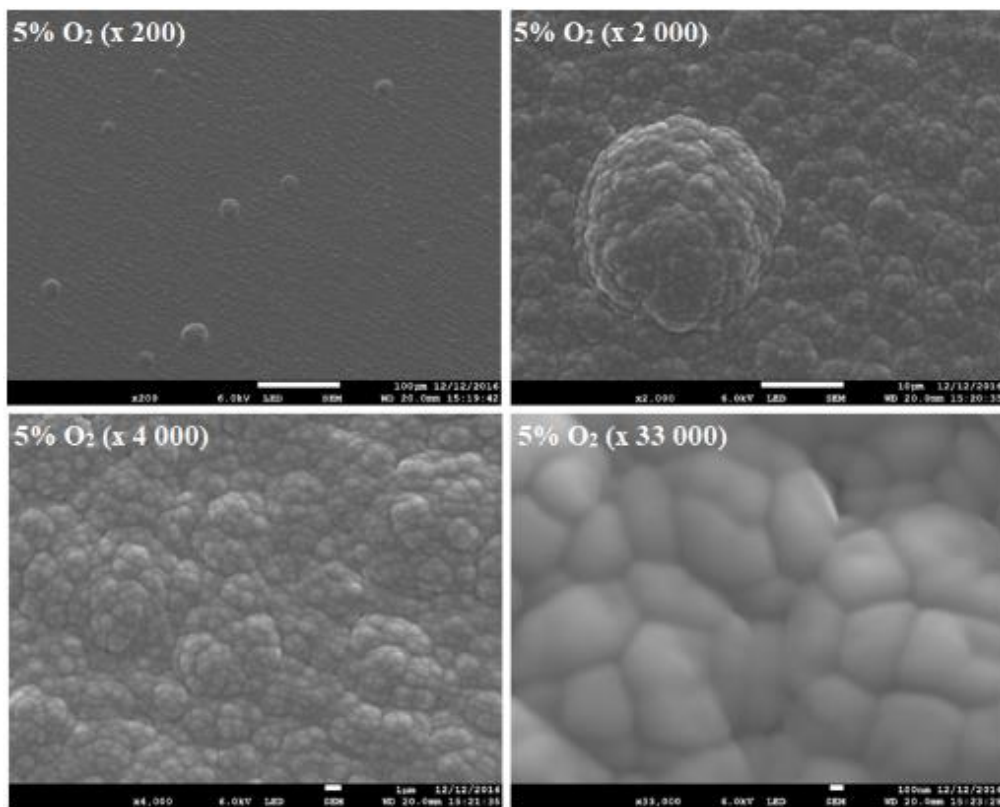


Figure 4.28b. Images MEB de la surface des revêtements organosilicés (ppTMDSO) prétraités  $P_{N_2/O_2}$  à 5% d' $O_2$  pour différents grossissements.

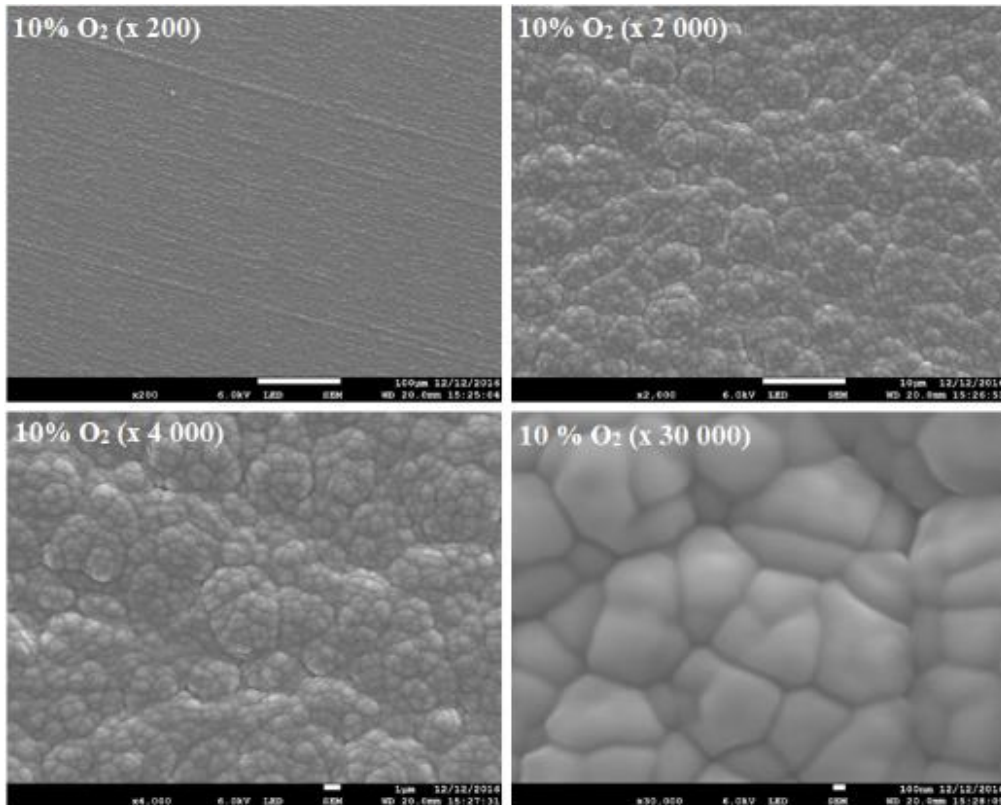


Figure 4.28c. Images MEB de la surface des revêtements organosilicés (ppTMDSO) prétraités  $P_{N_2/O_2}$  à 10% d' $O_2$  pour différents grossissements.

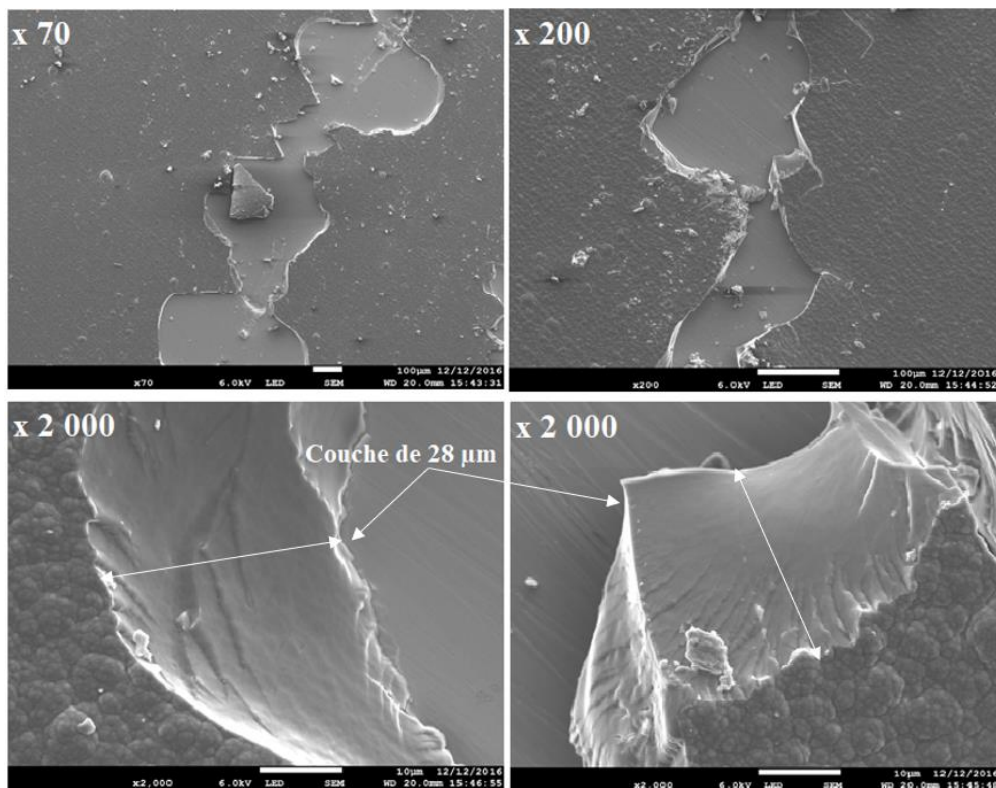


Figure 4.29. Images MEB au niveau de la rayure du revêtement organosilicé (ppTMDSO) prétraité  $P_{N_2/O_2}$  à 3,33% d' $O_2$  pour différents grossissements.

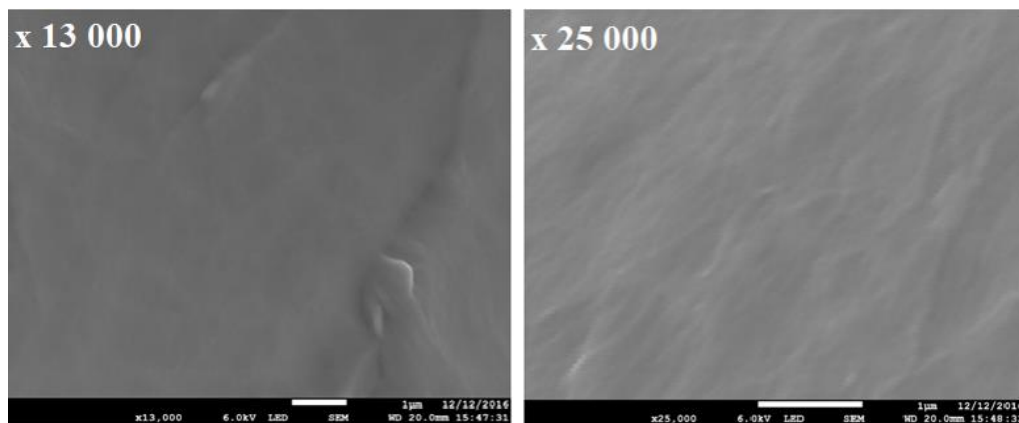


Figure 4.30. Images MEB de l'intérieur du revêtement organosilicé (ppTMDSO) prétraité  $P_{N_2/O_2}$  à 3,33% d' $O_2$  pour deux grossissements.

#### IV.5.6. Caractérisation électrochimique

Les diagrammes de Bode des revêtements organosilicés (ppTMDSO) prétraités  $P_{N_2/O_2}$  en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% sont présentés dans les Figures 4.31-4.33. Les diagrammes de phase pour tous les substrats présentent le même comportement. On note toujours la présence d'une seule constante de temps à hautes fréquences qui traduit le maintien de l'effet barrière du revêtement même après 1008 h d'immersion dans la solution saline. En ce qui concerne le module global à basse fréquence  $|Z|_{0,01}$ , les valeurs obtenues après 2 h et 1008 h d'immersion dans NaCl 3% sont données dans Tableau 4.15.

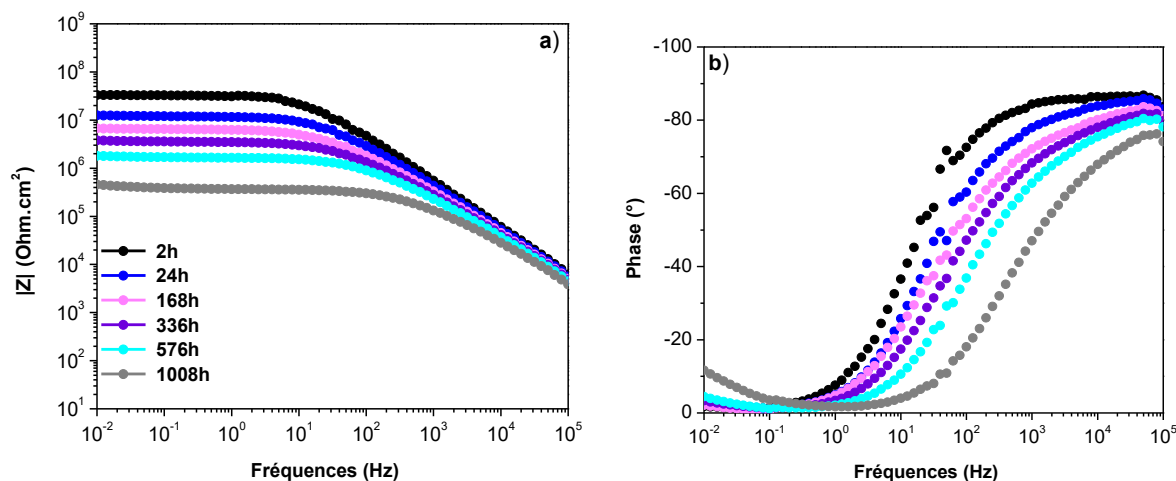


Figure 4.31. Diagrammes de Bode du substrat revêtu prétraité  $P_{N_2/O_2}$  à 3,33% d' $O_2$  en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C : a) module d'impédance et b) la phase.

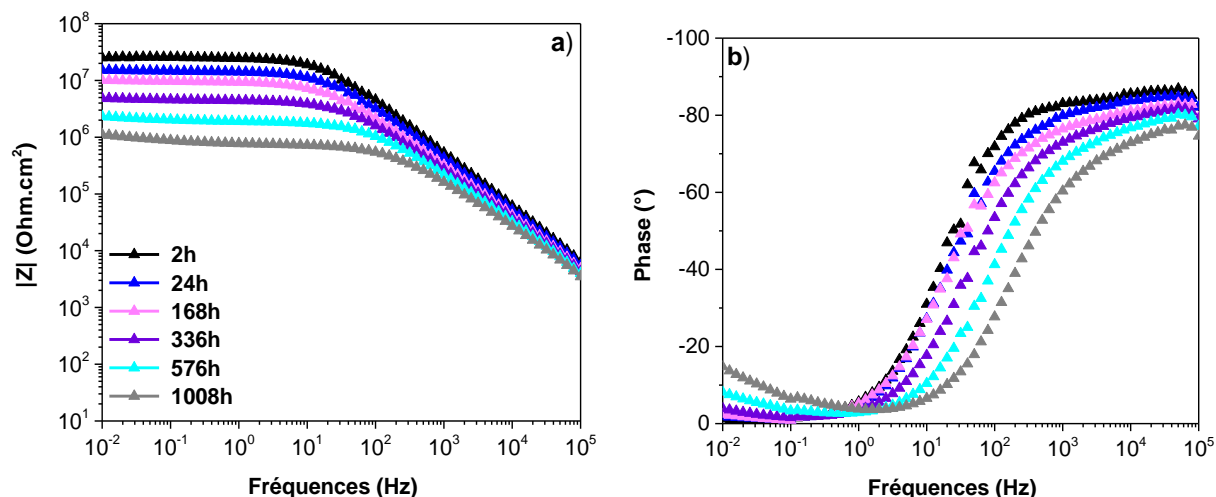


Figure 4.32. Diagrammes de Bode du substrat revêtu prétraité  $P_{N_2/O_2}$  à 5% d' $O_2$  en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C : a) module d'impédance et b) la phase.

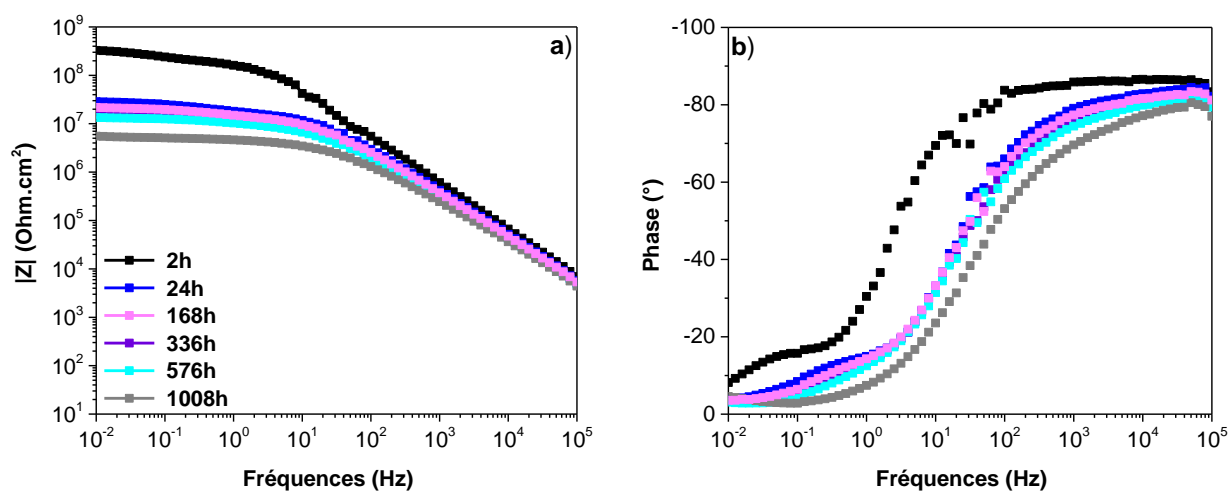


Figure 4.33. Diagrammes de Bode du substrat revêtu prétraité  $P_{N_2/O_2}$  à 10% d' $O_2$  en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C : a) module d'impédance et b) la phase.

Tableau 4.15. Module global d'impédance  $|Z|_{0,01}$  des revêtements ppTMDSO prétraités  $P_{N_2/O_2}$  en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

$ Z _{0,01}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	Pourcentage volumique d' $O_2$		
	3,33 %	5 %	10 %
2 h d'immersion	$3,31 \times 10^7$	$2,51 \times 10^7$	$3,27 \times 10^8$
1008 h d'immersion	$4,57 \times 10^5$	$1,12 \times 10^6$	$5,54 \times 10^6$

L'analyse des résultats obtenus montre que les valeurs du module global  $|Z|_{0,01}$  des substrats revêtus prétraités  $P_{N_2/O_2}$  sont très élevées en comparaison avec le substrat non revêtu dont la valeur est égale  $9,44 \times 10^2 \Omega \text{ cm}^2$  après 2 h d'immersion dans NaCl 3%. Le module d'impédance à hautes fréquences  $|Z|_{0,01}$  mesuré par SIE permet d'avoir une idée sur la porosité des revêtements, plus la valeur de  $|Z|$  est élevée, moins le revêtement est poreux. Ceci indique que les revêtements élaborés

avec un prétraitement  $P_{N_2/O_2}$  sont denses et compacts. On note que le substrat revêtu prétraité  $P_{N_2/O_2}$  à 10 % présente légèrement de meilleures performances anticorrosion. En terme de comportement vis-à-vis de la durabilité de l'effet barrière, ce dernier revêtement confirme son efficacité anticorrosion supérieure (en comparaison avec les deux autres) même après 1008 h d'immersion. En effet, l'effet barrière de ces trois revêtements, en fonction de la teneur d'oxygène ajouté dans le mélange plasmagène  $N_2/O_2$  lors de l'étape du prétraitement, augmente dans l'ordre suivant 3,33 % < 5 % < 10 %. Le comportement électrochimique de ces revêtements est en bon accord avec les résultats des analyses microstructurales par MEB et par FTIR.

#### IV.6. Conclusions

La caractérisation du substrat revêtu ppTMDSO prétraité  $P_{N_2}$  par FTIR montre la présence de la bande caractéristique de la liaison Si-O-Si comme étant la bande principale. L'étude par RMN  $^{29}Si$  et  $^{13}C$  confirme le processus de la polymérisation du TMDSO par plasma et montre également que le dépôt est constitué principalement de liaisons siloxane de type T indiquant un degré de réticulation élevé.

Différents procédés de prétraitements (phosphatation amorphe ( $P_a$ ), plasma d'argon ( $P_{Ar}$ ) ou encore plasma d'azote ( $P_{N_2}$ ) de la surface métallique ont été réalisés avant le dépôt des revêtements ppTMDSO. L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface des aciers prétraités et revêtus montre une morphologie de surface moins poreuse pour le revêtement prétraité  $P_{N_2}$  et une morphologie granulaire et une surface rugueuse pour le revêtement prétraité  $P_a$ . En revanche, une surface homogène a été clairement observée dans le cas des substrats revêtus prétraités  $P_{N_2}$  et  $P_{Ar}$ . Les valeurs de l'angle de contact à l'eau révèlent le caractère hydrophobe des revêtements organosilicés. Par ailleurs, les tests d'adhésion montrent que l'adhérence des revêtements est plus élevée (5B) lorsque les prétraitements physiques par plasma ( $P_{Ar}$  et  $P_{N_2}$ ) sont utilisés par rapport au prétraitement chimique ( $P_a$ ) (niveau 4B). En outre, les mesures électrochimiques effectuées sur les échantillons prétraités montrent que la performance anticorrosion est fortement affectée par la nature du prétraitement et augmente dans l'ordre suivant : prétraitement  $P_a$  < prétraitement  $P_{Ar}$  < prétraitement  $P_{N_2}$ . Ce comportement s'explique par une meilleure adhérence, une structure dense avec une faible porosité du revêtement organosilicé et un effet de passivation de la surface de l'acier lorsque le prétraitement  $P_{N_2}$  est utilisé.

L'incorporation de l'oxygène dans le mélange  $N_2/O_2$  dans l'étape du prétraitement à différents pourcentages volumiques (3,33; 5 et 10 %) a été réalisée. Les résultats par FTIR montrent, par l'élargissement de la bande Si-O-Si, que la structure des revêtements est plus réticulée. L'analyse

MEB indique une morphologie non poreuse et très dense. L'évaluation du comportement électrochimique par SIE montre la présence d'une seule constante de temps à hautes fréquences relative à l'effet barrière même après des durées d'immersion élevées dans NaCl 3%. Les valeurs du module d'impédance  $|Z|_{0,01}$  de ces revêtements restent également très élevés (en accord avec les diagrammes de phase) même après une durée d'immersion de 1008 h dans NaCl 3%. Le substrat revêtu prétraité  $P_{N_2/O_2}$  à 10 % présente légèrement de meilleures performances anticorrosion et l'effet barrière, ajouté dans le mélange plasmagène  $N_2/O_2$  lors de l'étape du prétraitement, augmente en fonction de la teneur d'oxygène dans l'ordre suivant  $3,33 \% < 5 \% < 10 \%$ .



## Références

- [1] A. Essakhi, B. Mutel, P. Supiot, A. Löfberg, S. Paul, V.L. Courtois, V. Meille, I. Pitault, E. Bordes-Richard, *Polymer Engineering and Science*, 51 (2011) 940.
- [2] A. Quédé, B. Mutel, P. Supiot, C. Jama, O. Dessaux, R. Delobel, *Surface and Coatings Technology*, 181 (2004) 265.
- [3] L.L. Tedder, G. Lu, J.E. Crowel, *Journal of Applied physiology*, 69 (1991) 7073.
- [4] D.R. Anderson, *Analysis of silicones, Infrared, raman and ultraviolet spectroscopy*, ed. John Wiley and Sons, New York, 1974, p. 247.
- [5] C. Rau, W. Kulish, *Thin Solid Films*, 249 (1974) 28.
- [6] F. Callebert, P. Supiot, K. Asfardjani, O. Dessaux, P. Goudmand, P. Dhamelinourt, J. Laureyns, *Journal of Applied Polymer Science*, 52 (1994) 1595.
- [7] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 4 (1989) 689.
- [8] J.A. Theil, J.G. Brace, R.W. Knoll, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 12 (1994) 1365.
- [9] N. Ghali, C. Vivien, B. Mutel, A. Rives, *Surface and Coatings Technology*, 259 (2014) 504.
- [10] M.R. Alexander, F. Jones, R.D. Short, *Plasma Processes and Polymers*, 2 (1997) 277.
- [11] C. Rau, W. Kulisch, *Thin Solid Films*, 249 (1994) 28.
- [12] I. Tajima, M. Yamamoto, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 23 (1985) 615.
- [13] C.J. Hall, T. Ponnusamy, P.J. Murphy, M. Lindberg, O.N. Antzutkin, H.J. Griesser, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6 (2014) 8353.
- [14] H.C. Marsmann, F. Uhlig, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 35 (2008) 315.
- [15] H. Gallou, "Amélioration du comportement au feu du polyamide 6.6 par traitement de surface et en masse", Thèse de l'Université de Lille 1, 2010.
- [16] P-Y. Mabboux, K.K. Gleason, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (2005) 7.
- [17] G.C.V. Levy, *Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy*, ed. John Wiley and Sons, New York, 1980, p. 304.
- [18] T.T. Phan, "Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol-gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion", Thèse de l'Université de Lille 1, 2015.
- [19] N.M. Santos, T.M. Gonzales, J. de Amorim, C.M.A. Freire, J.R.R. Bortoleto, S.F. Durrant, R.P. Ribeiro, N.C. Cruz, E.C. Rangel, *Surface and Coatings Technology*, 311 (2017) 127.
- [20] A. Mayot, "Formation à température ambiante, caractérisation et application à la protection anticorrosion de revêtements adhérents de silice amorphe", Thèse de l'Université de Lille 1, 1990.
- [21] C. Voulgaris, E. Amanatides, D. Mataras, S. Grassini, E. Angelini, F. Rosalbino, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 6618.
- [22] F. Fracassi, R. d'Agostino, F. Palumbo, E. Angelini, S. Grassini, F. Rosalbino, *Surface and Coatings Technology*, 174-175 (2003) 107.
- [23] M. Sheng, Y. Wang, Q. Zhong, H. Wu, Q. Zhou, H. Lin, *Surface and Coatings Technology*, 205 (2011) 3455.
- [24] M. Fouladi, A. Amadeh, *Electrochimica Acta*, 106 (2013) 1.
- [25] B.V. Jegdic, J.B. Bajat, J.P. Popic, S.I. Stevanovic, V.B. Miskovic-Stankovic, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2872.
- [26] T. Guéguen, *Phosphatation, Traité Matériaux Métalliques M 1575*, ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [27] W.J. Van Ooij, D. Surman, H.K. Yasuda, *Progress in Organic Coating*, 25 (1995) 319.
- [28] E. Angelini, R. D'Agostino, F. Fracassi, S. Grassini, F. Rosalbino, *Surface and Interface Analysis*, 34 (2002) 155.
- [29] S.D. Pech, "Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma", Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [30] F. dos Santos, S.V. Harb, M.-J. Menu, V. Turq, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, P. Hammer, *RSC Advances*, 5 (2015) 106754.
- [31] S.H. Ahn, J.H. Lee, H.G. Kim, J.G. Kim, *Applied Surface Science*, 233 (2004) 105.
- [32] G.P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, D.E. Tallman, *Progress in Organic Coatings*, 39 (2000) 67.
- [33] T.T. Phan, F. Bentiss, C. Jama, *Progress in Organic Coatings* 89 (2015) 123.
- [34] M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, *Corrosion Science*, 47 (2005) 3368.

- [35] E. Spengler, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 1999.
- [36] F.Z. Bouanis, F. Bentiss, M. Traisnel, C. Jama, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 2371.
- [37] F.Z. Bouanis, F. Bentiss, M. Traisnel, C. Jama, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3180.

---

## **Conclusion générale et perspectives**

Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre d'un programme de Partenariat Hubert Curien (PHC) Toubkal entre l'Université de Lille 1 et l'Université Chouaib Doukkali. L'étude développée concerne l'élaboration de revêtements organosilicés par polymérisation assistée par plasma froid d'azote du 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (TMDSO) mixé avec de l'oxygène pour la protection de l'acier au carbone contre la corrosion en milieu NaCl 3%. Le rôle de différents paramètres du procédé plasma a été étudié en considérant plusieurs aspects notamment le caractère hydrophobe, l'adhérence et l'efficacité des films déposés comme barrière à la diffusion de l'électrolyte.

Le procédé de polymérisation par plasma froid d'azote du tétraméthylidisiloxane (TMDSO) mélangé à de l'oxygène à température ambiante a permis de permettre d'élaborer des films minces organosilicés avec une bonne maîtrise des conditions de dépôt. La vitesse de croissance des couches déposées est élevée tout en préservant les propriétés du substrat.

Les résultats ont permis de mettre en évidence l'influence des paramètres du procédé sur l'épaisseur, la mouillabilité, l'adhérence, la structure, la morphologie et la performance anticorrosion des revêtements en utilisant la méthode des plans d'expériences. La procédure d'optimisation par plans d'expériences nous a permis de dégager les conditions nécessaires à l'élaboration d'un revêtement organosilicé anticorrosion en se basant sur son épaisseur et son caractère hydrophobe. L'augmentation du débit d'azote entraîne la formation de couches moins épaisses, plus hydrophiles et plus adhérentes. En revanche, une augmentation de la puissance provoque la formation de couches plus épaisses, hydrophobes et moins adhérentes. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a permis de montrer que l'effet barrière ne dépend pas que de l'épaisseur mais également de la qualité de la couche et de l'adhérence au niveau de la surface métallique. La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de décrire la microstructure de différents revêtements et a corroboré leurs comportements électrochimiques. Le revêtement le moins efficace est poreux et moins dense. A l'inverse, le plus efficace présente une surface lisse, homogène, exempte de fissures et dense. La durabilité du caractère protecteur a été évaluée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans NaCl 3%. En effet, le revêtement optimisé dans un premier temps, présente un module global d'impédance à basses fréquences ( $|Z|_{0,01}$ ) égal à  $3,59 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$  après 336 h d'immersion dans NaCl 3%. Cette valeur élevée de  $|Z|_{0,01}$  révèle les bonnes propriétés barrière du film élaboré. La caractérisation du substrat revêtu ppTMDSO par FTIR-ATR a montré la présence de la bande caractéristique de la liaison Si-O-Si comme étant la bande principale. L'étude par RMN  $^{29}\text{Si}$  et  $^{13}\text{C}$  a confirmé le processus de la polymérisation du TMDSO par plasma froid et a montré

également que le dépôt est constitué principalement de liaisons siloxane de type T indiquant un degré de réticulation élevé.

L'influence du procédé de prétraitement de la surface métallique avant le dépôt du revêtement ppTMDSO sur les propriétés structurales et sur les performances anticorrosion a été étudiée en utilisant différents prétraitements: la phosphatation amorphe ( $P_a$ ), le plasma d'argon ( $P_{Ar}$ ) et le plasma d'azote ( $P_{N_2}$ ). La surface des aciers prétraités et revêtus présente une morphologie moins poreuse pour le revêtement prétraité  $P_{N_2}$  alors qu'elle est granulaire et rugueuse pour le revêtement prétraité  $P_a$ . En revanche, une surface homogène a été clairement observée dans le cas des substrats revêtus prétraités  $P_{N_2}$  et  $P_{Ar}$ . Quel que soit le prétraitement utilisé, les revêtements organosilicés élaborés sont hydrophobes. Par ailleurs, les tests d'adhésion ont montré que l'adhérence des revêtements est plus élevée (5B) lorsque les prétraitements physiques par plasma ( $P_{Ar}$  et  $P_{N_2}$ ) sont utilisés. La performance anticorrosion est fortement affectée par la nature du prétraitement et augmente dans l'ordre suivant :  $P_a < P_{Ar} < P_{N_2}$ . Ce comportement s'explique par une meilleure adhérence, une structure dense avec une faible porosité du revêtement organosilicé et un effet de passivation de la surface de l'acier lorsque le prétraitement  $P_{N_2}$  est utilisé.

L'incorporation de l'oxygène dans le mélange  $N_2/O_2$  dans l'étape du prétraitement à différents pourcentages volumiques (3,33; 5 et 10 %) a montré par FTIR-ATR un élargissement de la bande Si-O-Si, indiquant que la structure des revêtements est plus réticulée. Le comportement électrochimique indique la présence d'une seule constante de temps à hautes fréquences relative à l'effet barrière même après des durées d'immersion très élevées dans NaCl 3 %. Les valeurs du module d'impédance  $|Z|_{0,01}$  de ces revêtements restent également très élevés même après une durée d'immersion de 1008 h dans NaCl 3%. L'effet barrière en fonction de la teneur d'oxygène, ajouté dans le mélange plasmagène  $N_2/O_2$  lors de l'étape du prétraitement, augmente dans l'ordre suivant  $3,33 \% < 5 \% < 10 \%$ .

En perspective à ce travail, plusieurs directions peuvent être envisagées pour la poursuite de cette étude :

L'évaluation de l'effet barrière des revêtements organosilicés les plus performants par le test du brouillard salin, très utilisé par différentes industries (automobile, ferroviaire, aéronautique...), serait une valeur ajoutée pour une éventuelle valorisation industrielle.

Il serait intéressant d'effectuer une étude plus approfondie de l'influence du prétraitement par plasma d' $N_2/O_2$  sur la microstructure du film organosilicé. En effet, les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique nous ont permis de conclure que le revêtement déposé sur l'acier au carbone possède les propriétés anticorrosion les plus stables

au cours du temps. Des analyses microstructurales complémentaire (RMN, FTIR et XPS) permettraient d'expliquer les performances obtenues.

Les effets éventuels d'une passivation de la surface juste après le prétraitement notamment par plasma seraient intéressants à étudier en utilisant des techniques d'analyses telles que l'XPS ou le ToF-SIMS.

L'utilisation du plasma froid  $N_2/O_2$ , lors de l'étape du dépôt, pour l'élaboration des couches organosilicées serait intéressante à étudier.

L'élaboration par plasma froid à pression atmosphérique de revêtements organosilicés de type ppTMDSO serait également intéressante à étudier pour s'affranchir du coût élevé relatif à l'utilisation du vide indispensable dans le procédé plasma froid basse pression.

---

## **Annexe 1**

### **Concepts généraux utilisés pour l'optimisation des paramètres expérimentaux**

---

## 1. Variables

Pour la retranscription mathématique du problème physique initial, on fait correspondre des variables mathématiques à des grandeurs physiques (électriques, mécaniques, thermiques, ...) supposées intervenir dans le problème.

Les phénomènes étudiés sont mis sous la forme mathématique suivante :

$$Y = f(U_{ij}) \quad \text{Eq. 1}$$

D'où la définition des termes suivants :

### ✓ Réponse

$Y$  : la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur est appelée la réponse, ce sont les grandeurs étudiées ou grandeurs de sortie.

Dans le cadre des processus d'optimisation, la grandeur étudiée dont on recherche les meilleures valeurs est généralement appelée fonction objectif ou fonction réponse. On définit également les fonctions de contrainte qui définissent les expériences non réalisables. Les fonctions objectives et de contrainte peuvent être une réponse particulière ou une combinaison de plusieurs réponses du système étudié.

### ✓ Facteur

$U_{ij}$  : les variables codées qui influencent un phénomène, les variations des réponses, sont appelées les facteurs.

Parmi un ensemble de facteurs donné par l'expérimentateur, tous ne sont pas obligatoirement réellement « influents » sur les variations de la réponse.

$f$  est une fonction mathématique qui prédit les variations de la réponse selon les différentes valeurs données aux  $U_{ij}$ . En principe, il s'agit d'un polynôme du premier ou deuxième degré dans le cas des plans d'expériences.

Les facteurs et les réponses sont les seules variables à intervenir dans l'écriture des plans d'expériences. La méthode des plans d'expériences est en effet un outil permettant d'établir des relations mathématiques entre les réponses et les facteurs (uniquement).

Chaque facteur peut être :

- continu : il peut adopter toutes les valeurs numériques réelles dans l'intervalle  $[b_{\text{inf}} - b_{\text{sup}}]$ ,
- discret : l'ensemble des valeurs que le facteur peut prendre est fini; ces valeurs sont comprises dans un intervalle déterminé,
- qualitatif : l'ensemble des valeurs que le facteur peut prendre est fini. On parle ici de modalité ; celles-ci ne peuvent être comparées entre elles.



---

Les facteurs sont définis en fonction des besoins de l'étude, ses variations sont limitées par deux bornes appelées :

- borne inférieure ( $b_{\text{inf}}$ ) : limite basse (ou niveau bas) des valeurs que le facteur peut prendre, on désigne ce niveau bas (codé -1) par le signe (-).
- borne supérieure ( $b_{\text{sup}}$ ) : limite haute (ou niveau haut) des valeurs que le facteur peut prendre, on désigne ce niveau haut (codé +1) par le signe (+).

Dans le cas où le facteur est considéré comme discret, on rajoute "nombre de valeurs intermédiaires ( $N_{vi}$ )", c'est le nombre de valeurs différentes régulièrement disposées entre la borne inférieure et la borne supérieure, que le facteur peut prendre (avec toujours  $b_{\text{inf}} < b_{\text{sup}}$  et  $N_{vi} \geq 2$ , pour  $N_{vi} = 2$ , le facteur prend les valeurs  $b_{\text{inf}}$  et  $b_{\text{sup}}$ ). Un facteur continu n'est jamais défini par les valeurs qu'il doit prendre, mais par les limites de variation de ses valeurs (par opposition au paramètre). Par la suite, on notera  $k$  le nombre de facteurs définis.

### ➤ Paramètres

Les paramètres jouent le même rôle que les facteurs, mais ils ne sont pas pris en compte dans la définition des plans d'expériences, et ne figurent donc dans les expressions mathématiques des modèles.

Les paramètres sont des variables prenant un nombre fini de valeurs distinctes. De manière pratique, les paramètres permettent de faire intervenir les facteurs qualitatifs. Lorsque plusieurs paramètres sont définis dans la même étude, il y a alors définition des combinaisons de paramètres, c'est-à-dire de toutes les combinaisons possibles entre les valeurs de chaque paramètre. Leur nombre peut devenir rapidement important. L'usage des paramètres s'avère donc délicat car extrêmement coûteux. Lors de l'utilisation typique des paramètres, les calculs utilisant les plans d'expérience (simplement ou dans des algorithmes d'optimisation) sont réalisés pour chacune de ces combinaisons.

#### ✓ Constantes

Ce sont des paramètres à cardinal unitaire.

#### ✓ Variables codées

Pour pouvoir comparer les «poids» des paramètres entre eux, on préfère ne pas utiliser les valeurs des variables naturelles  $U_{ij}$  qui dépendent des unités utilisées. Pour surmonter cette difficulté, on utilise les valeurs des variables codées  $X_{ij}$  dont l'origine correspond au centre du domaine expérimental. Les valeurs des variables codées sont définies de la manière suivante :

---


$$X_{ij} = \frac{U_{ij}U_j^0}{\Delta U_j} \quad \text{Eq. 2}$$

avec :

$X_{ij}$  : valeur de la variable codée  $j$  pour l'expérience  $i$ ,

$U_{ij}$  : valeur de la variable naturelle  $j$  à l'expérience  $i$ ,

$U_j^0$  : valeur de la variable naturelle au centre du domaine,

$\Delta U_j$  : pas de variation de la variable naturelle  $j$  (moitié de l'écart entre la valeur maximum et la valeur minimum de la variable).

Les variables codées ainsi obtenues sont des nombres sans dimension, indépendants des unités, directement comparables entre eux. Au niveau bas de la variable réelle sera associé le niveau -1 de la variable codée et de même le niveau haut de la variable réelle sera associé au niveau +1 de la variable codée. Le modèle sera toujours calculé à l'aide des variables codées puis, pour une meilleure lisibilité, nous repasserons en variables naturelles pour l'exploitation des résultats.

## 2. Domaine d'étude (DE)

Avant toute étude, il faut définir le domaine dans lequel on doit travailler, c'est-à-dire les limites entre lesquelles chaque facteur expérimental va varier. Etant donnée la définition des variables de type facteur, il devient naturel de définir un espace  $k$ -dimensionnel, dans lequel chaque point représente une combinaison des valeurs possibles des  $k$  facteurs. Cet espace est appelé domaine d'étude (DE) ou domaine expérimental, on trouve aussi l'appellation espace de recherche montrant un lien plus fort avec les futures optimisations prenant place dans cet espace. Les points intérieurs à ce domaine sont les points d'expériences, car ils sont la traduction mathématique, par leurs coordonnées, des combinaisons de valeurs des grandeurs physique leur correspondant. Le domaine d'étude est obligatoirement de forme hyperrectangulaire, ses dimensions étant imposées par les plages de variation des  $k$  facteurs. A partir de l'espace où peuvent varier ces facteurs, on déterminera le domaine d'étude possible (DEP), du fait des contraintes dites de domaine. Ainsi, pour  $k = 2$  par exemple, on peut représenter le DE comme une zone rectangulaire limitée par les bornes prises par les 2 facteurs  $x_1$  et  $x_2$  ( $[b_{\text{inf}1} - b_{\text{sup}1}]$  et  $[b_{\text{inf}2} - b_{\text{sup}2}]$  respectivement) (Figure 1):

Ainsi tout point de cet espace  $k$ -dimensionnel est défini par ses coordonnées, c'est-à-dire par un vecteur  $x$  à  $k$  éléments,  $x$  servira de variable de type inconnue pour l'écriture des

modèles exprimant les variations des réponse en fonction des valeurs des facteurs. Un modèle est donc une relation simple de la forme :

$$Y = f(x) \quad \text{Eq. 3}$$

où  $y$  est une réponse en particulier,  $x$  prenant ses valeurs dans le DE et  $f$  est une fonction continue de la variable  $x$ . Le DE peut être vu comme un ensemble de valeurs autorisées.

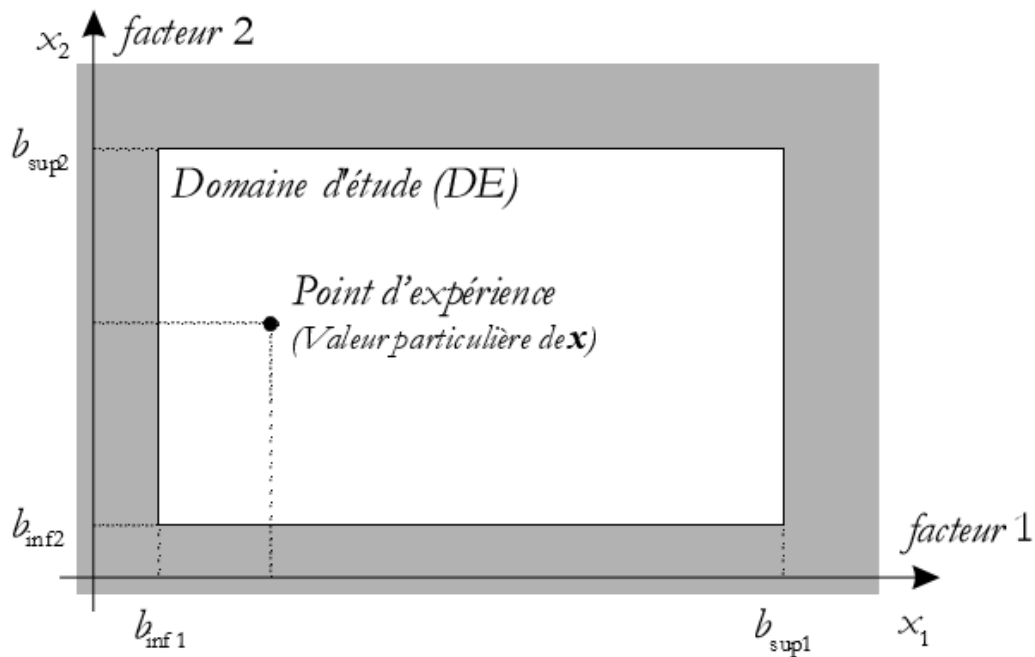


Figure 1. Représentation du domaine d'étude (DE) pour  $k = 2$ .

### 3. Contraintes

Aux limites inférieures et supérieures de chaque facteur, viennent souvent s'ajouter les contraintes, c'est-à-dire des conditions pratiques particulières pour lesquelles il est exclu de réaliser des expériences. Il peut s'agir d'impossibilités manifestes ou plus simplement de limites imposées par l'expérimentateur. On citera par exemple des contraintes théoriques, logicielles, d'existence physique, d'usinage et de bon fonctionnement. Ces contraintes ne sont prises en compte que lorsqu'elles viennent restreindre l'espace de recherche. Elles se traduisent alors par la définition implicite de zones de domaine d'étude pour lesquelles aucune expérience ne doit être menée, elles sont mathématiquement définies par les fonctions de contrainte.

---

➤ **Contraintes en position**

Les contraintes en position sont celles qui ne concernent que les facteurs. Elles lient dans la majorité des cas les facteurs entre eux. Elles ont l'avantage d'être connues avant la réalisation des expériences, et donc de participer à la définition du domaine d'étude possible, comme nous le verrons au paragraphe suivant. Il s'agit souvent de contraintes traduisant davantage des impossibilités réelles que des limites imposées dans le cadre d'optimisations. La présence de contraintes en position, active à l'intérieur du domaine d'étude est problématique car elle interdit souvent la réalisation de plan « classique » possédant des propriétés connues et parfois optimales. De ce fait, elle rend parfois impossible la réalisation des analyses de screening sur l'ensemble du domaine d'étude possible, et complique la construction de surfaces de réponse ainsi que la réalisation d'optimisation.

➤ **Contraintes en valeurs atteintes**

Les contraintes en valeurs atteintes font intervenir les réponses, en plus des facteurs. De la même façon, il est courant que pour de telles contraintes, les réponses soient mutuellement liées. C'est ainsi le cas lors de contraintes définies comme modalités d'un processus d'optimisation. On peut par exemple vouloir que les conditions optimales soient recherchées pour une réponse donnée, tout en imposant que les valeurs d'une seconde réponse ne dépasse pas un certain seuil. Dans ces cas précis, ces contraintes ne décrivent donc pas des zones d'expérimentation impossibles, mais des espaces exclus parce que placés sous conditions.

La définition de telles contraintes est en outre délicate. Les réponses considérées précédemment peuvent en effet correspondre :

- aux réponses mesurées directement ;
- aux réponses calculées, par l'utilisation d'une modélisation particulière à définir.

Ce choix est laissé à l'expérimentateur. Cependant la première alternative ne peut être utilisée lors de processus d'optimisation, puisque dans ce cas, on pourrait être amené à réaliser des expériences donnant des valeurs de réponse invalidées par ces mêmes contraintes. C'est ainsi que ces espaces ainsi exclus ne sont définis qu'après les expériences réalisées et les modèles calculés.

#### **4. Domaine d'étude possible (DEP)**

On définit le domaine d'étude possible comme étant le domaine d'étude soumis aux contraintes de position (Figure 2). Il s'agit donc de l'espace des expériences réalisables.

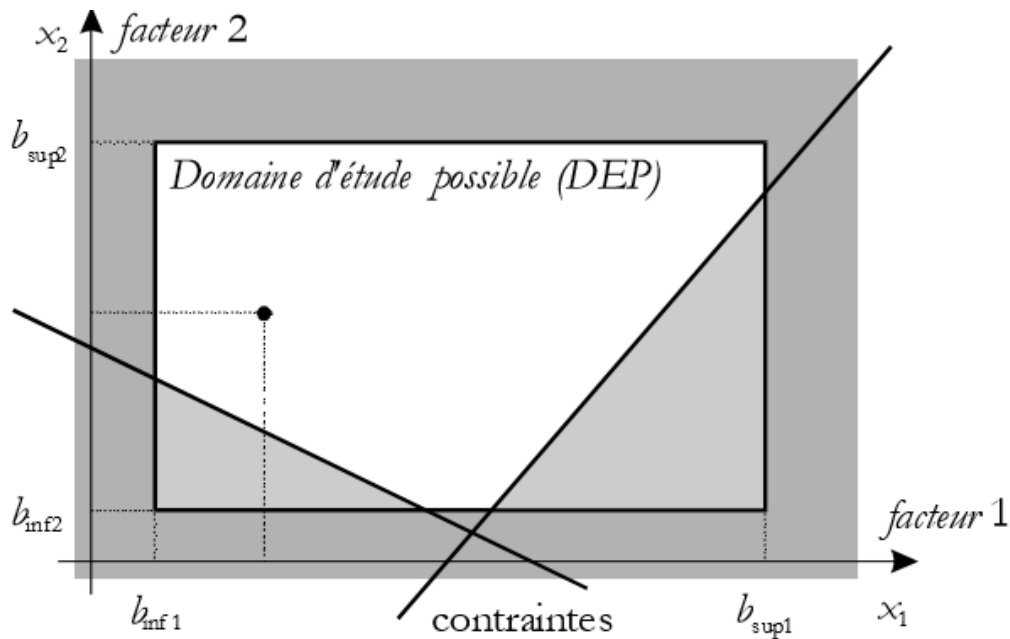


Figure 2. Représentation du domaine d'étude possible (DEP) pour  $k = 2$ .

## 5. Expériences

### a- Expériences réelles

Classiquement, les expériences considérées par la méthode des plans d'expérience sont des processus réels pour lesquels il y a modification effective des conditions expérimentales. Les expériences réelles sont soumises aux erreurs expérimentales et aux erreurs de mesure. Ces dernières peuvent être définies comme suit :

- L'erreur expérimentale : traduit l'erreur imputable à la conception et à la réalisation des expériences. Elle n'est donc liée qu'à l'expérimentation.
- L'erreur de mesure : traduit la variabilité des réponses du fait de la prise en compte des résultats données à l'issue du processus d'expérimentation. Elle peut ainsi s'ajouter à posteriori à l'erreur expérimentale.

### b- Expériences virtuelles

L'avènement de l'ordinateur a vu le développement ininterrompu de l'usage des simulations informatiques. On notera par exemple l'importance extrême des méthodes numériques du type « éléments finis ». Il est possible à présent de réaliser des calculs complexes sur tout type de structures, dans de nombreux domaines physiques. Dans tous les cas, l'objet étudié doit être renseigné informatiquement, c'est-à-dire modélisé. Ces simulations sont considérées comme des expériences relevant d'un caractère virtuel (ou expériences virtuelles). L'objet étudié n'existe pas physiquement mais ses propriétés physiques peuvent être calculées

---

par des outils numériques. Les expériences virtuelles ne sont soumises qu'aux erreurs expérimentales.

---

**Annexe2**

**Vocabulaire employé lors d'une étude par plan  
d'expériences**

**Algorithme d'échanges** : procédure mathématique itérative permettant d'extraire d'un domaine expérimental un ensemble d'essais à réaliser, afin d'estimer de la meilleure façon possible, les coefficients d'un modèle.

**Analyse de régression** : ensemble de tests statistiques permettant de prendre une décision sur un modèle dans sa globalité (test F de Fisher), sur chacun des coefficients (test t de Student) et sur les résidus (test de la normalité des résidus...).

**Analyse de variance (ANOVA ou ANAVAR)** : test statistique (test F de Fisher) permettant de décomposer la variation d'une réponse à partir des changements des modalités des facteurs et du modèle postulé.

**Arrangement orthogonal** : selon la norme [ISO 3534-3, 98], un arrangement orthogonal est un ensemble de combinaisons de traitements tel que pour chaque paire de facteurs, chaque combinaison de traitement survient un même nombre de fois pour tous les niveaux possibles des facteurs.

**Bloc** : groupement judicieux d'essais permettant de prendre en compte des difficultés de mise en œuvre du plan d'expériences de façon à perturber le moins possible l'information recherchée. La capacité d'un four par exemple impose un nombre maximal d'expérimentation pouvant être réalisées en même temps.

**Coefficients** : valeur numérique à estimer dans l'équation du modèle.

**Désirabilité** : indice de satisfaction appartenant à l'intervalle [0 ; 1] caractérisant le niveau d'une réponse par rapport à un objectif fixé.

**Domaine expérimental** : espace défini par les variations des facteurs quantitatifs et/ou par les combinaisons des modalités des facteurs qualitatifs. Le modèle n'est pas valide à l'extérieur du domaine expérimental. Le domaine expérimental peut être de différentes natures :

**Symétrique** : adjectif désignant un plan d'expériences ou un domaine expérimental pour lequel tous les facteurs présentent le même nombre de modalités.

**Asymétrique** : adjectif désignant un plan d'expériences ou un domaine expérimental pour lequel tous les facteurs ne présentent pas le même nombre de modalités.

**Isotrope** : adjectif désignant un domaine expérimental pour lequel les niveaux des facteurs indépendants ne sont pas soumis à des contraintes relationnelles.

**Anisotrope** : adjectif désignant un domaine expérimental pour lequel les niveaux des facteurs indépendants sont soumis à des contraintes relationnelles.

**Effet moyen d'un facteur** : variation de la réponse observée ou modélisée lorsque le facteur change de modalité.

**Estimation** : approximation d'une valeur vraie par une valeur calculée à partir d'une analyse appropriée des résultats d'essais.

**Facteur** : variable quantitative ou qualitative sur laquelle on agit au cours du plan d'expériences.

**Fonction de variance** : expression mathématique permettant de traduire l'incertitude sur la prévision ou la prédiction d'une réponse obtenue à partir d'un modèle.

**Interaction ou couplage** : modification de l'effet d'un facteur en fonction de la modalité d'un autre facteur.

**Iso variance par rotation** : critère propre aux plans d'expérience pour l'étude des surfaces de réponse traduisant le fait que la fonction de variance ne dépende que de la distance au centre du modèle.

**Matrice d'information** : matrice définie à partir de la matrice du modèle (X), dont le déterminant permet d'apprécier la qualité de l'information que l'on peut obtenir grâce à un plan d'expérience. Cette matrice se calcule à l'aide de la formule ( $'XX$ ).

**Méthode des moindres carrés** : méthode mathématique permettant d'obtenir une estimation non biaisée des coefficients par minimisation de la somme des carrés des résidus.

**Modalités** : états distincts que l'on attribue à un facteur au cours du plan d'expériences.



**Modèle** : expression de la relation de cause à effet entre la variation d'une réponse et les variations des facteurs. Ce modèle permet des représentations graphiques et des prédictions dans le domaine expérimental. Il peut être de 2 types :

**Modèle additif** : modèle utilisé pour estimer les effets des facteurs.

**Modèle polynomial** : modèle utilisé pour estimer une surface de réponse.

**Niveau** : valeur numérique définie au sein de l'intervalle de variation d'un facteur quantitatif.

**Optimisation** : procédure permettant de fixer les niveaux des facteurs pour atteindre une désirabilité.

**Plan d'expériences** : organisation raisonnée d'essai [ISO 3534-3, 98].

**Plan de criblage** : plan d'expériences visant à hiérarchiser les effets moyens d'un grand nombre de facteurs.

**Plan optimal** : plan d'expériences dont les valeurs des niveaux des facteurs ou les combinaisons des modalités de ces derniers sont déterminés afin d'optimiser un critère algébrique particulier, associé à la mise en œuvre matricielle de la méthode des moindres carrés.

**Plan pour l'étude des surfaces de réponse** : plan d'expériences destiné à optimiser une ou plusieurs réponses.

**Précision uniforme** : critère propre aux plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponse traduisant le fait que la fonction de variance reste quasi constante à l'intérieur d'une sphère ayant le même centre que le domaine expérimental.

**Prédiction** : valeur de la réponse estimée par le modèle en tout point du domaine expérimental.

$Q^2$  : indicateur permettant de préciser la qualité prédictive d'un modèle.

$R^2$  : indicateur permettant de préciser la qualité descriptive d'un modèle sans tenir compte de sa complexité.

$R^2_{ajusté}$  : indicateur permettant de préciser la qualité descriptive d'un modèle en tenant compte de sa complexité.

**Randomisation** : affectation d'un ordre aléatoire à la réalisation des essais afin de neutraliser l'éventuelle influence perturbatrice de facteurs non contrôlés.

**Réponse** : caractéristique mesurable d'un produit ou d'un processus dont on analyse l'évolution en fonction des variations des facteurs. Il convient que la réponse soit représentative du phénomène observé.

**Résidu** : écart entre la valeur observée d'une réponse et sa prévision par le modèle.

**Significativité** : traite du caractère significatif d'un facteur ou d'une interaction sur une réponse.

**Surface de réponse** : représentation graphique de la relation liant une réponse quantitative à 2 facteurs quantitatifs continus selon le modèle d'exploration choisi et paramétré à partir des réponses mesurées.

**Test statistique** : procédure permettant d'affecter une probabilité à une hypothèse. Dans le cadre des plans d'expériences, les tests statistiques les plus utilisés sont le test F de Fisher, pour l'analyse de variance et le test de Student, pour l'analyse de régression.

**Validation** : vérification de l'adéquation du modèle paramétré par l'intermédiaire des réponses du plan d'expériences, en utilisant de nouveaux essais dans le domaine expérimental.

---

**Production scientifique**

### **Publication:**

M. Esbayou, F. Bentiss, M. Casetta, A. Nyassi, C. Jama,  
Optimization of cold plasma process parameters for organosilicon films deposition on carbon:  
Study of the surface pretreatment effect on corrosion protection performance in 3 wt% NaCl  
medium

*Journal of Alloys and Compounds*, 758 (2018) 148-161 (IF = 3,133)

(Accessible par <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.111>)

### **Communications :**

**1-** M. Esbayou, F. Bentiss, C. Jama

Procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma froid basse pression pour le  
dépôt de revêtements résistants à la corrosion

Journée Jeunes Chercheurs, UGéPE 2015, 15 Octobre, Saint Quentin, France.

*Prix du meilleur Poster et présentation Flash*

**2-** M. Esbayou, F. Bentiss, C. Jama

Plasma assisted deposition of corrosion resistant organosilicon coatings

20<sup>th</sup> International Colloquium on Plasma Processes (ICP) 2015, 1-5 Juin, Saint-Etienne, France

**3-** M. Esbayou, F. Bentiss, A. Nyassi, C. Jama

Corrosion protection performance of cold plasma deposited organosilicon coating: effect of  
surface pretreatment

Eurocorr 2016, the European Corrosion Congress, 11-15 Septembre, Montpellier, France.

**4-** M. Esbayou, F. Bentiss, C. Jama

Corrosion protection performance of cold plasma deposited organosilicon coating: effect of  
surface pretreatment

Journée des Doctorants 2017, Ecole Polytechnique Lille, 20 Janvier, Villeneuve d'Ascq, France

**5-** M. Esbayou, F. Bentiss, C. Jama

Optimization of the cold plasma process parameters for organosilicon deposition on corrosion  
carbon steel protection performance

21<sup>th</sup> International Colloquium on Plasma Processes (ICP) 2017, 26-30 Juin, Nice, France

## Abstract

The work done in this thesis is a part of the Hubert Curien Toubkal program (PHC) Toubkal/15/10-32471 TE. The goal of the project consists in developing efficient coatings for corrosion protection of carbon steel. In this context, a process has been developed that allows to obtain organosilicon coatings from 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (TMDSO) using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) technique. In this solvent free process, nitrogen plasma gas was used to deposit the thin films. One of the main advantage of plasma processes is the wide range of modifiable parameters that allows to control the characteristics of the growing films. Firstly, an experimental design was used to optimize several experimental parameters such as, deposition time, nitrogen flow rate, oxygen flow rate, monomer flow rate and microwave power. The microstructure, adhesion, thickness, wettability as well as the anticorrosion properties of the organosilicon coatings were characterized using different techniques such as FTIR, solid NMR, SEM, OCP, EIS, ...). Then, the effect of surface pretreatments on the anticorrosion performances of the deposited coatings was studied using amorphous phosphatation, argon plasma (Ar) or nitrogen plasma (N<sub>2</sub>). The results show that a significant increase in the corrosion protection performance of the steel when nitrogen plasma pretreatment is used. EIS characterizations give evidence that the barrier properties of the coatings remain very stable versus immersion time in the corrosive medium. Indeed, the impedance modulus values at low frequency (at 0,01 Hz) remain higher than that of uncoated steel even after several days of immersion in 3% weight NaCl.

**Keywords:** Cold Plasma, Steel, Organosilicon coatings, Surface pretreatment, Corrosion, Protection, Electrochemical characterization

## Résumé

Le travail de thèse s'inscrit dans le cadre du programme de Partenariat Hubert Curien (PHC) Toubkal/15/10-32471 TE. L'objectif du projet consiste à élaborer des revêtements organosilicés par plasma froid d'azote pour la protection de l'acier contre la corrosion en milieu NaCl 3%. Dans ce contexte, un procédé permettant d'obtenir, à partir du 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (TMDSO), un revêtement amorphe assisté par plasma froid micro-onde basse pression (PECVD) a été développé. Ce procédé permet le dépôt de films minces sans l'utilisation de solvant. Dans un premier temps, la mise en œuvre d'un plan d'expérience a permis l'optimisation de plusieurs paramètres expérimentaux tels que, le temps de dépôt, le débit d'azote, le débit d'oxygène, le débit du monomère (TMDSO) et la puissance du générateur micro-onde. La microstructure, l'adhérence, l'épaisseur, la mouillabilité ainsi que les propriétés anticorrosion des revêtements organosilicés ont été caractérisées en utilisant différentes techniques telles que FTIR, RMN solide, MEB, OCP, SIE,.... Ensuite l'effet du prétraitement de la surface de l'acier sur les performances anticorrosion des couches déposées a été étudié en utilisant la phosphatation amorphe, un plasma d'argon (Ar) ou un plasma d'azote (N<sub>2</sub>). Les résultats montrent une amélioration significative de la protection anticorrosion de l'acier lorsqu'un prétraitement par plasma d'azote (N<sub>2</sub>) est utilisé. Les caractérisations par EIS montrent que les propriétés anticorrosion des revêtements sont stables en fonction du temps. En effet, le module d'impédance à basse fréquence (à 0,01 Hz) reste largement supérieur à celui du substrat non revêtu même après plusieurs jours d'immersion dans NaCl 3%.

**Mots clés** : Plasma Froid, Acier, Revêtements organosilicés, Prétraitements de surface, Corrosion, Protection, Caractérisation électrochimique.