

THESE

Présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES

Par

Noureddine GHALI

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR EN SCIENCES

SPECIALITE : CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Interactions plasmas-acier

Soutenue le 28 /10 / 2013 devant le jury:

Pr	N. BENDERDOUCHE	Président	Université de Mostaganem
Pr	A. MESLI	Examinateur	Université de Sidi-Bel-Abbès
Pr	F. ABDELMALEK	Examinatrice	Université de Mostaganem
Dr	A. RIVES	Examinateur	Université de Lille 1
Pr	B. MUTEL	Co-directrice de thèse	Université de Lille1
Pr	J.Y. DAUPHIN	Invité	Université de Lille1
Pr	A. ADDOU	Directeur de thèse	Université de Mostaganem

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire des Sciences et Techniques de L'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'université de Mostaganem professeur et au Laboratoire de Procédé Plasma et Matériaux (P2M) de l'université Lille 1 dirigés respectivement par les professeurs **Fatiha ABDELMALEK** et **Philippe SUPIOT** à qui j'accorde mes sincères remerciements et ma gratitude pour m'avoir donné tous les moyens afin de mener à bien mes travaux de recherche.

Il me tient particulièrement à cœur de remercier mon Directeur de thèse, le professeur **Ahmed ADDOU** pour toute l'attention qu'il m'a accordée durant ces années de recherche. J'ai bénéficié de ses conseils, de son esprit critique, de sa disponibilité et de sa patience tout le long de ce travail.

Mon profond respect et mes vifs remerciements vont au professeur **Brigitte MUTEL** de l'université de Lille 1 qui a codirigé ce travail sans relâche et avec beaucoup de qualités humaines, ses connaissances et ses conseils m'ont permis de surmonter beaucoup de difficultés et d'accomplir correctement mon travail.

Je tiens également à remercier Monsieur **Alain RIVES**, professeur à l'Université de Lille 1 pour m'avoir permis d'effectuer une partie de ce travail, pour ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **Noureddine BENDERDOUCHE** qui a accepté la présidence de ce jury et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Je suis très heureux de l'honneur qu'il a bien voulu me faire.

Je tiens à remercier le professeur **Abderrezak MESLI** de l'université de Sidi Bel Abbès de m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier particulièrement le professeur **Fatiha ABDELMALEK** pour ses encouragements, son soutien et ses aides très précieuses. Je la remercie vivement de m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

J'exprime aussi mes vifs remerciements aux professeurs **Michel TRAISNEL Jean Yves DAUPHIN, Céline VIVIEN, Fouad BENTISS, Christian MALAS** pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire, de m'avoir initié à certaines techniques et de leurs soutiens.

Je ne saurais oublier de porter une attention particulière et une profonde gratitude à monsieur **R.M GHEZZAR** maître de conférences « A » à l'université de Mostaganem et aux professeurs **Z. KAID-OMAR** de l'université de Sidi Bel Abbès et **A. DJELLOUL** de l'université de Mostaganem de leurs présences et leurs conseils le long de mon travail.

Je remercie ma femme **N. MESSAOUDI** pour son soutien incondicional, sa patience et sa présence.

Que monsieur **Dr. MEROUANI** trouve ici toute ma sympathie pour son aide morale, son amitié et ses encouragements.

Sans oublier mes amis et mes frères **K. MANIA et B. ATTAR, K. KAABOUCHE et Z. BEKHLOUF.**

Merci à tous les membres du laboratoire **STEVA** et ceux de l'**URALUB** pour leurs encouragements et leur aide. Je pense particulièrement à Sid Ahmed, Mme A. Baghdad, Nabila, A. Benhalima, Leila, Mme F. Bouabdeli, Mme L. Baroudi pour leur soutien moral.

Chapitre I :

La corrosion métallique : ses mécanismes et sa prévention

I.1. Corrosion métallique	1
I.1.1. Thermodynamique de la corrosion.....	1
I.1.2. Diagramme de Pourbaix du fer.....	2
I.1.3. Mécanisme de corrosion du fer dans l'eau salée, proposé par Evans.....	3
I.1.4. Forme de corrosion.....	4
I.1.4.1. Corrosion uniforme.....	4
I.1.4.2. Corrosion localisée.....	4
I.1.4.2.1. Corrosion par piqûres.....	5
I.1.4.2.2. Corrosion caverneuse.....	6
I.2. Lutte contre la corrosion métallique	7
I.2.1. Protection par inhibiteur de corrosion.....	7
I.2.2. Protection par traitements de surface par conversion.....	9
I.2.2.1. Généralités sur la conversion en phase liquide.....	9
I.2.2.2. Conversion par voie sèche.....	11
I.2.2.2.1. Conversion par traitement par plasma d'air humide atmosphérique.....	11
I.2.3. Protection par dépôt de revêtement.....	12
I.2.3.1. Les revêtements métalliques.....	12
I.2.3.2. Les revêtements non métalliques.....	12
I.2.3.2.1. Dépôt de couches minces organosiliciées.....	13
I.3. Conclusion	15
I.4. Bibliographie	17

Chapitre II :
Technologies propres utilisées pour améliorer les propriétés anticorrosion : les procédés plasmas

II.1. Les plasmas	21
<u>II.1.1. Généralité sur les plasmas</u>	21
<u>II.1.2. Quelques exemples de plasmas</u>	22
<u>II.1.2.1. Exemples de plasma thermique</u>	23
II.1.2.2. Exemples de plasma non thermique.....	23
II.2. Les plasmas de type glidarc	24
<u>II.2.1. Définition</u>	24
II.2.2. Caractéristiques électriques du glidarc.....	24
<u>II.2.3. Caractéristique du glidarc</u>	25
<u>II.2.4. Propriétés du Glidarc dans l'air humide</u>	26
<u>II.2.5. Réactions chimiques dans un plasma d'air humide</u>	26
<u>II.2.6. Composition chimique d'un plasma d'air humide</u>	27
<u>II.2.7. Réactivité des espèces gazeuses dans un plasma d'air humide</u>	28
<u>II.2.8. Propriétés chimiques des espèces présentes dans un plasma d'air humide</u>	29
<u>II.2.9. Mécanisme d'interaction plasma –surface</u>	30
<u>II.2.9.1. Flux incident sur la surface</u>	31
II.2.9.2. Interaction des espèces incidentes sur la surface.....	31
III.3. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma	33
III.3.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	33
III.3.2. Polymérisation-plasma.....	34
III.3.2.1. Principe.....	35
III.3.2.2. Interaction plasma-surface.....	36
III.3.2.3. Paramètres influents sur les propriétés physico-chimiques des dépôts.....	38
III.3.2.4. Caractéristiques d'un plasma d'azote en écoulement.....	41
III.3.3. Dépôt de couche mince organosiliciée par plasma basse pression.....	42

II.3.3.1. Mécanismes de polymérisation du TMDSO dans une PDL d'azote.....	42
II.4. Conclusion.....	45
II.5. Bibliographie.....	47

Chapitre III :

Procédé Expérimental et techniques d'analyse

III.1. Dispositifs expérimentaux.....	53
III.1.1. Dispositif de plasma d'air humide à pression atmosphérique.....	53
III.1.2. Description du réacteur plasma micro-onde à basse pression.....	54
III.2. Méthode d'analyse.....	56
III.2.1. Mesure de la mouillabilité par la méthode de l'angle de goutte.....	56
III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	57
III.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	58
III.2.4. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	59
III.2.5. Spectrométrie de Masse d'Ions secondaires à temps de Vol.....	60
III.3. Techniques électrochimiques.....	62
III.3.1. Techniques stationnaires.....	62
III.3.1.1. Suivi du potentiel libre en fonction du temps d'immersion.....	62
III.3.1.2. Courbes de polarisation.....	63
III.3.2. Technique non Stationnaires.....	65
III.3.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	65
III.3.2.2. Décomposition de l'impédance en éléments électriques simples et recherche d'un circuit électrique équivalent.....	67
III.3.2.3. Correspondance entre éléments simples d'un circuit électrique équivalent et phénomènes électrochimiques.....	69
III.3.2.3. Application de la SIE aux revêtements.....	73
III.3.2.4. Montage Expérimentale.....	75
III.4. Bibliographie.....	76

Chapitre IV :
***Etude de la performance de revêtements organosilicés et d'une
couche de conversion pour la protection contre la corrosion de
l'acier au carbone***

IV.1. Introduction.....	79
IV. partie A : Etude du substrat.....	80
IV.A.1. Choix de l'acier : Rappels sur les différents types d'acier.....	80
IV.A.2. Préparation de la surface du substrat et du milieu de corrosion.....	84
IV.A.3. Caractérisation du substrat.....	85
IV.A.3.1. Impédancemétrie.....	85
IV.A.3.2. Courbes de Polarisation.....	87
IV. Partie B : Etude de la performance de revêtements organosilicés pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone C 75... ..	87
IV.B.1. Etude de l'acier P0 revêtu (15 µm +15min (N ₂ *-O ₂ *)).....	88
IV.B.1.1. Mesure de la résistance de pore par impédancemétrie.....	88
IV.B.1.2. Courbes de polarisation.....	90
IV.B.2. Etude de l'acier P0 revêtu avec un système multicouche.....	92
IV.B.2.1. Observation par MEB de la surface des couches intermédiaires.....	93
IV.B.2.2. Etude de la mouillabilité des couches intermédiaires.....	96
IV.B.2.3. Mesure de la résistance de pores des dépôts multicouches en fonction de la nature des traitements intermédiaires.....	97
IV.B.2.4. Influence du nombre de couches intermédiaires.....	98
IV.B.2.4.1. Mesure de la résistance de pore.....	98
IV.B.2.4.2. Courbes de polarisation.....	99
IV.B.2.5. Influence de la durée du post-traitement final.....	100
IV.B.2.5.1. Mesure de la résistance de pore.....	100
IV.B.2.5.2. Etude par MEB de l'influence de la durée du post traitement final.....	102
IV.B.2.6. Influence de la durée d'immersion dans NaCl 0,5 M.....	103
IV.B.3. Influence de la préparation de surface sur les propriétés électrochimique.....	109
IV.B.3.1. Préparation de la surface par voie chimique.....	109

IV.B.3.2. Préparation de la surface par décapage l'électrolyse.....	112
IV.B.3.3. Effluence de la nature du prétraitement plasma.....	113
IV.B. 3.4. Influence de la température.....	115
IV.B.4. Influence de la composition du mélange (TMDSO-O ₂).....	117
IV.B.5. Analyse des échantillons par IRTF, XPS et ToF-SIMS.....	119
IV.B.5.1. Spectroscopie infrarouge.....	119
IV.B.5.1.1. Analyse du film de ppTMDSO non modifié.....	120
IV.B.5.1.2. Analyse au film de ppTMDSO modifié par traitement plasma.....	122
IV.B.5.2. Analyse par XPS et ToF-SIMS.....	125
IV.B.5.2.1. Influence du traitement de l'acier par plasma de N ₂ *.....	125
IV.B.5.2.2. Analyse des couches de ppTMDSO sans et avec post traitement.....	133
IV.B.5.3. Conclusion.....	141
IV. partie C. Modification des propriétés électrochimiques de l'acier au carbone par plasma d'air humide de type Glidarc.....	142
IV.C.1. Evolution des propriétés électrochimiques par gliding arc discharge (GAD).....	142
IV.C.1.1. Perte de masse.....	142
IV.C.1.2. Diagramme d'impédance électrochimique.....	143
IV.C.1.3. Courbes de polarisation.....	145
IV.C.1.4. Analyse par l'XPS.....	148
IV.C.1.5. Evolution des propriétés électrochimiques de l'acier au carbone traité par GAD en fonction du pH et de la nature de l'électrolyte.....	153
IV.C.1.5.1. Evolution des courbes de Tafel en fonction du pH dans NaCl 0,5 M.....	153
IV.C.1.5.2. Evolution des courbes de polarisation en fonction du pH dans NaNO ₃ 0,01 M.....	155
IV.C.1.5.3. Evolution des courbes de polarisation en fonction du pH dans (NaNO ₃ 0,01 M + NaCl 0,5 M).....	156
IV.C.1.6. Réduction des espèces formées sur la surface de l'acier au carbone traité par gliding arc discharge (GAD).....	158
IV.C.1.7. Conclusion.....	161
IV.C.2. Evolution des propriétés électrochimiques par le Benzotriazole.....	161
IV.C.2.1. Perte de masse.....	161
IV.C.2.2. Diagramme d'impédance électrochimique.....	163
IV.C.2.3. Courbes de polarisation.....	164
IV.C.2.4. Isothermes d'adsorption.....	166
IV.C.2.5. Conclusion.....	168
IV.C.3. Etude comparative entre le plasma d'air humide de type" Glidarc" et le Benzotriazole.....	168

IV.C.3.1. Evolution de la vitesse de corrosion (W) et l'efficacité inhibitrice (E1).....	168
IV.C.3.2. Evolution de résistance de transfert de charge et l'efficacité inhibitrice de corrosion.	170
IV.C.3.3. Evolution du potentiel de corrosion et de l'intensité de corrosion.....	171
IV.C.3.4. Conclusion.....	172
IV.2. Bibliographie.....	174

Abréviations

e⁻ : Nombre d'électron
ΔG : Energie libre
n : Nombre de mole
F : Constante de Faraday
E : Potentiel
V_s : Vitesse de corrosion sans inhibiteur
V_a : Vitesse de corrosion avec inhibiteur
O.A.S : Oxydations anodiques sulfurique
O.A.C : Oxydations anodiques chromique
CVD : Dépôt chimique en phase vapeur
PVD : Dépôt physique en phase vapeur
MOCVD : Dépôt chimique en phase vapeur par l'utilisation d'organo-métallique
PECVD : Dépôt chimique en phase vapeur assistée par un plasma
AACVD : Dépôt chimique en phase vapeur par atomisation du précurseur dans un aérosol
Laser CVD : Dépôt chimique en phase vapeur par l'utilisation d'un faisceau d'électrons ou d'ions
ALCVD : Dépôt chimique en phase vapeur par Atomique Layer CVD
D : Décharge
IS : ionisation secondaire
ZI : zone intermédiaire
PDL : Post décharge lointaine
TMDSO : Tétraméthylsiloxane
HMDS : Héxaméthylsilane
TEOS : Tétraéthoxysilane
H.T : Haute tension
RC : Resistance de circuit
DBD : Décharge à barrière diélectrique
e : Distance inter électrode
Q : Débit d'air
ENH : Electrode Normal d'hydrogène
ECS : Electrode calomel saturé
E° : Potentiel standard
Tg : Température des neutres
Te⁻ : Température des ions
m⁺ : Masse des neutres
m⁰ : masse des ions
n⁻ : Densité des ions
n⁺ : Densité des neutres
Γ : Flux des espaces incidentes
Γ_{neutres} : Flux des espaces incidentes
Γ_{ions} : Flux des espaces incidentes
τ' : Temps de séjour d'une molécule
τ'₀ : Temps de séjour initial d'une molécule
E_d : Energie de désorption
E_c : Energie cinétique
k : Constante de Boltzmann
P0 : protocole de préparation de la surface par polissage

$N_2^*-O_2$: Injection de l'azote dans la décharge et l'oxygène dans le post –décharge
 $N_2^*-O_2^*$: Injection de l'azote et d'oxygène dans la décharge
15 μm + 15 min ($N_2^*-O_2^*$) : dépôt de 4 couches intermédiaires avec post-traitement par ($N_2^*-O_2$) durant 2min et la couche complémentaire 13 μm avec post-traitement final par ($N_2^*-O_2^*$) durant 15 min.
 t_{im} : Temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5M
 t_{exp} : Temps d'exposition au plasma d'air humide
 t_{pf} : Temps de post de traitement final
 τ : Temps de décapage par Cs^+
N : Nombre de couches intermédiaires
E4p,15d : revêtement réalisé par 4 couches intermédiaires avec post-traitement ($N_2^*-O_2$) pendant 2 min et la couche finale avec post traitement finale par ($N_2^*-O_2^*$)durant 15 min
pH : Potentiel hydrogène
NaCl : Chlorure de sodium
1H-BTA : Benzotriazole
C : Concentration de l'électrolyte
W : Vitesse de corrosion
E : potentiel
E_{cor} : Potentiel de corrosion
i: Intensité de courant
i_{cor} : Intensité de corrosion
ba: la pente de la courbes polarisation de Tafel anodique
bc: la pente de la courbes polarisation de Tafel cathodique
E1 : Efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier calculée à partir des mesures de perte de poids
E2 : Efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier calculée à partir des mesures de l'intensité de courant
E3 : Efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier calculée à partir des mesures de la résistance de transfert de charge courant
R_s : Résistance de la solution
R_{tc} : Résistance de transfert de charge
C_{dl} : Capacité double couche
n : indice de l'homogénéité de surface
CPE : Élément à phase constante
A : Constant (d'élément à phase constante)
CPS : nombre de coups par seconde
XPS : Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)
ToF-SIMS : Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol
BE : Valeurs de l'énergie de liaison
At (%) : Pourcentage atomique
FWHM : Largeur à mi-hauteur
Xi (%) : Pourcentage atomique de chaque élément
 Θ : Degré de couverture de surface
w₀ : Perte de masse sans inhibiteur
w_m : Perte de masse avec inhibiteur
R² : Coefficient de régression
K : Constante d'adsorption
 $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$: Energie libre d'adsorption
R : Constante de gaz universelle
T : Température thermodynamique

Liste de figures

Figure I.1 : Diagramme potentiel -pH simplifié du fer à 25°C. Concentration des espèces ionique : 10^{-6} mol.L⁻¹.

Figure I.2 : Mécanisme de corrosion du fer dans l'eau salée.

Figure I.3 : Corrosion uniforme.

Figure I.4 : Processus électrochimique de corrosion de l'acier par les chlorures (Corrosion par piqûres).

Figure I.5 : Corrosion caverneuse.

Figure I.6 : Effet d'un inhibiteur sur la polarisation caractéristique d'un métal : inhibiteur anodique.

Figure I.7 : Structure moléculaire du benzotriazole (1H-BTA).

Figure II.1 : Evolution de la température des espèces lourdes (Tg) et des électrons (Te) en fonction de la pression.

Figure II.2 : Circuit électrique équivalent du plasma glidarc.

Figure II.3 : Plasma de type arc glissant ou glidarc.

Figure II.4 : Principales espèces moléculaires dans un plasma d'air humide.

Figure II.5 : Réactions secondaires significatives résultant de l'interaction ion-surface.

Figure II.6 : Illustration de diverses étapes d'un procédé CVD.

Figure II.7 : Schéma du mécanisme de la polymérisation plasma.

Figure II.8 : Représentation schématique du mécanisme de dépôt plasma par Yasuda.

Figure II.9.a : Schéma montrant l'injection du précurseur dans la zone décharge d'un plasma.

Figure II.9.b : Schéma montrant l'injection du précurseur dans la zone de post-décharge d'un plasma.

Figure II.10 : Différentes zones caractéristiques d'un plasma d'azote en écoulement.

Figure III.1 : Schéma du dispositif de plasma d'air humide de type Glidarc.

Figure III.2 : Schéma du dispositif expérimental du procédé.

Figure III.3 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide.

Figure III.4 : Spectromètre Infrarouge.

Figure III.5 : Schéma d'un spectromètre à photoélectrons X.

Figure III.6 : Principe duToF-SIMS.

Figure III.7 : Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel (coordonnées semi-logarithmique) et des droites de Tafel.

Figure III.8 : Principe de l'analyse en petits signaux d'un système non linéaire et cycle de Lissajou .

Figure III.9 : Composantes réelle et imaginaire du vecteur d'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist).

Figure III.10 : Schéma d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode / électrolyte.

Figure III.11 : Diagramme de Nyquist dans le cas du transfert de charge.

Figure III.12 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

Figure III.13 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.

Figure III.14 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

Figure III.15 : Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent

Figure III.16 : Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal / électrolyte.

Figure III.17 : Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal.

Figure III.18 : Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière.

Figure III.19 : Dispositif expérimental de mesure d'impédance électrochimique.

Figure IV.1 : diagramme de phase Fe/Fe₃C.

Figure IV.2 : Acier à faible teneur en bas carbone (grossissement : X1000).

Figure IV.3 : Acier à 0.9 % C (X1000). A gauche, on observe surtout la perlite lamellaire très fine. A droite, le carbure est visible de façon homogène sous forme de particules globulaires dans une matrice de ferrite.

Figure IV.4 : Diagramme de Nyquist pour l'acier nu pour $t = 24$ h. (a) : courbe expérimentale, (b) : courbe modélisée.

Figure IV.5 : Circuit équivalent proposé pour l'acier C75 nu

Figure IV.6 : Photo d'un acier non revêtu après 24 h d'immersion dans NaCl 0,5 M à 25°C.

Figure IV.7 : Courbes de polarisation du métal nu (C75), pour $t_{im} = 22$ h.

Figure IV.9 : Circuit équivalent proposé pour l'acier revêtu ($15\mu\text{m} + \text{N}_2^*-\text{O}_2$).

Figure IV.10 : Photo d'un acier revêtu ($15\mu\text{m} + \text{N}_2^*-\text{O}_2^*$), pour $t_{im} = 24$ h.

Figure IV.11 : Courbes de polarisation de l'acier sans et avec un dépôt ($15\mu\text{m} + \text{N}_2^*-\text{O}_2$) après immersion dans NaCl durant 24 h.

Figure IV.12 : Clichés MEB de l'acier revêtu de deux couches de ppTMSO traitées par (N_2^*-O_2) (a,b, c) ou par ($\text{N}_2^*+\text{O}_2^*$) (d,e,f) durant 2 min.

Figure IV.13 : Clichés MEB d'un dépôt sur acier de $15\mu\text{m}$ comprenant de deux couches intermédiaires de 500 nm traitées par N_2^*-O_2 (a) ou par $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ (b) et une couche de $14\mu\text{m}$ traité par $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ durant 15 min.

Figure IV.14 : Diagramme de Nyquist de l'acier revêtu en fonction du nombre de couche intermédiaires (N) et pour un temps d'immersion $t_{im} = 24$ h.

Figure IV.15 : Courbes de polarisation de l'acier revêtu en fonction de nombre de couche intermédiaire (N), et pour $t_{im} = 24$ h.

Figure IV.16 : Diagramme de Nyquist de l'acier revêtu en fonction du nombre couche (N) et pour des temps $t_{im} = 1 ; 8 ; 21$ jours.

Figure IV.17 : Courbes de polarisation de l'acier revêtu en fonction du nombre de couche (N) et pour des temps d'immersion ($t_{im} = 1 ; 8 ; 15$ et 21 j).

Figure IV.18 : Clichés MEB d'un dépôt sur acier de $15\mu\text{m}$ comprenant quatre couches intermédiaires de 500 nm traité par N_2^*-O_2 et une couche de $13\mu\text{m}$ traité par $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ durant 15 min, immergé dans NaCl 0,5M pendant 15 jours.

Figure IV.19 : Diagramme de Nyquist de l'acier revêtu en fonction du nombre couche (N) et pour des temps $t_{im} = 24$ h (a) et 192 h (b).

Figure IV.120 : Diagrammes de Nyquist de l'acier revêtu et en fonction N et en fonction du temps de post-traitement finale par ($\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$) durant 15 min et pour des $t_{im} = 24$ h (a), et 192 h (b).

Figure IV.21 : Courbes de polarisation de l'acier revêtu en fonction du nombre de couche intermédiaire (N) et avec $t_{im} = 192$ h.

Figure IV.22.a : Clichés MEB d'un dépôt sur acier de $15\mu\text{m}$ comprenant quatre couches intermédiaires de 500 nm traité par (N_2^*-O_2) et une couche de $13\mu\text{m}$ sans post-traitement final.

Figure IV.22.b: Clichés MEB d'un dépôt sur acier de 15 μm comprenant quatre couches intermédiaires de 500 nm traité par (N_2^*-O_2) et une couche de 13 μm post-traité par ($\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$) durant 45 min.

Figure IV.23 : Spectres infrarouges du monomère (traité plein) et du polymère ppTMDSO (pointillé) de 500 nm d'épaisseur.

Figure IV.24 : Spectres IRTF d'un dépôt de ppTMDSO de 500 nm en fonction du nombre de couche intermédiaire (N) et en fonction de la nature de post-traitement. Temps de post de traitement : 2min.

Figure IV.25 : Spectres XPS obtenus sur la surface de l'acier : (a) acier nu ; (b) acier prétraité par plasma N_2 pendant 10 min.

Figure IV.26 : Spectres Fe 2p, C1s, O1s, Zn2p, N1s 2p3/2 et N1s de l'acier nu

Figure IV.27 : Spectres de XPS : Fe 2p, C1s, O1s, Zn2p, N1s 2p3/2 et N1s de l'acier prétraité par plasma N_2 pendant 10 min

Figure IV.28 : Spectres XPS obtenus sur la surface de l'acier revêtu par ppTMDSO de 500 nm de nature différente de post- traitement .Temps de post de traitement : 2 min.

Figure IV.29 : Spectre de l' XPS de C 1s de l'acier revêtu par un dépôt de 500 nm de ppTMDSO sans et avec post-traitement par $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ ou par $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ pendant 2 min.

Figure IV.30 : Superposition de deux couches de natures différentes d'un dépôt de ppTMDSO de 500 nm sans et avec différents post traitement

Figure IV.31 : Profils en épaisseur des ions négatifs obtenus par ToF-SIMS pour l'acier nu (analyse et décapage avec des ions de Cs^+).

Figure IV.32 : Images ToF-SIMS des ions négatifs C_2^- , CNO^- , Si^- , SiO_2^- , CrO^- , FeO^- obtenus sur la surface de l'acier nu

Figure IV.33 : Profils en épaisseur des ions négatifs obtenus par ToF-SIMS pour l'acier prétraité par plasma N_2 pendant 10 min (analyse et décapage avec des ions de Cs^+).

Figure IV.34 : Images ToF-SIMS des ions négatifs C_2^- , CNO^- , Si^- , SiO_2^- , CrO^- , FeO^- obtenus sur la surface de l'acier prétraité par plasma N_2 pendant 10 min.

Figure IV.35 : Profils en épaisseur des ions négatifs obtenus par ToF-SIMS pour l'acier revêtu par une couche de ppTMDSO de 500 nm : (analyse et décapage avec des ions de Cs^+).

Figure IV.36 : Images ToF-SIMS des ions négatifs C_2^- , CNO^- , Si^- , SiO_2^- , CrO^- et FeO^- obtenus sur la surface de l'acier revêtu par une couche de ppTMDSO de 500 nm.

Figure IV.37 : Profils en épaisseur des ions négatifs obtenus par ToF-SIMS pour l'acier revêtu par une couche de ppTMDSO de 500 nm post-traité par N_2^*-O_2 durant 2 min. (Analyse et décapage avec des ions de Cs^+).

Figure IV.38 : Images ToF-SIMS des ions négatifs C_2^- , CNO^- , Si^- , SiO_2^- , CrO^- , FeO^- obtenus sur la surface de l'acier revêtu par une couche intermédiaire de ppTMDSO de 500 nm post-traité (N_2^*-O_2) durant 2 min

Figure IV.39 : Profils en épaisseur des ions négatifs obtenus par ToF-SIMS (analyse et décapage avec des ions de Cs^+), pour l'acier revêtu par une couche intermédiaire de ppTMDSO de 500 nm post-traité ($\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$) durant 2min.

Figure IV.40 : Images ToF-SIMS des ions négatifs C_2^- , CNO^- , Si^- , SiO_2^- , CrO^- , FeO^- obtenus sur la surface de l'acier revêtu par une couche intermédiaire de ppTMDSO de 500 nm post-traité ($\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$).durant 2min.

Figure IV.41 : Diagramme de Nyquist de l'acier revêtu par N = 4 en fonction de la méthode de préparation de la surface par voie chimique (M1, M2, M3) et par polissage (témoin). Pour un $t_{\text{im}} = 24$ h.

Figure IV.42 : Courbes de polarisation de l'acier revêtu en fonction de la préparation de surface par voie chimique (M1, M2, M3) et par polissage (témoin), pour un $t_{\text{im}} = 24$ h.

Figure IV.43 : Diagramme de Nyquist de l'acier revêtu en fonction de la préparation de la surface par l'électrolyse et par polissage et avec $t_{\text{im}} = 24$ h

Figure IV.44 : Courbes de polarisation de l'acier revêtu par $N = 4$ en fonction de la préparation de la surface par l'électrolyse (E1) et par polissage (témoin) pour un $t_{im} = 24$ h.

Figure IV.45 : Diagramme de Nyquist de l'acier revêtu par $N = 4$ en fonction de prétraitement de la surface par plasma N_2 (témoin) ou par $N_2^*-O_2^*$ durant 10 min, et pour $t_{im} = 24$ h.

Figure IV.46 : Courbes de polarisation de l'acier revêtu par $N = 4$ en fonction de prétraitement de la surface par plasma N_2 ou par plasma $N_2^*-O_2^*$ pendant 10 min et pour un temps d'immersion $t_{im} = 24$ h.

Figure IV.47 : Diagramme de Nyquist de l'acier sans et avec échauffement à 100°C de la surface revêtu par ppTMDSO réalisé par $N = 4$ en fonction de la quantité de l'oxygène (25 sccm (témoin), 54 sccm (D1), 90 sccm(D2)), pour $t_{im} = 24$ h.

Figure IV.48 : Courbes de polarisation de la surface de l'acier sans et avec échauffement à 100°C , revêtu par ppTMDSO réalisé par $N = 4$ en fonction de la quantité de l'oxygène (témoin, D1 et D2), pour $t_{im} = 24$ h.

Figure IV.49 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier au carbone en fonction du temps d'exposition au plasma, pour un $t_{im} = 24$ et $\text{pH} = 6,4$.

Figure IV.50 : Diagramme de Nyquist de l'acier traité par GAD à différents temps d'exposition, pour un $t_{im} = 24$ h).

Figure IV.51 : Courbes de polarisation de l'acier traité par plasma d'air humide à différents temps d'exposition.

Figure IV.52 : Spectres XPS obtenus sur la surface de l'acier traité par plasma d'air humide pendant 10 min (a) et 120 min (b) d'exposition.

Figure IV.53 : Spectres Fe 2p, Cls, O1s, Al 2p et N1s de l'acier traité au plasma d'air humide pendant 10 minutes.

Figure IV.54 : Spectres Fe 2p, Cls, O1s, Al 2p et N1s de l'acier traité au plasma d'air humide pendant 120 minutes

Figure IV.55 : Courbe de polarisation de l'acier traité par plasma d'air humide à différents temps d'exposition et à différents pH (6,4 et 11,9). Vitesse de balayage = $10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figure IV.56 : Voltamogramme de l'acier traité par plasma pendant 60 min dans la solution de NaNO_3 0,01M à différent pH (6,5 et 11,9).

Figure IV.57: Voltamogramme de l'acier traité par plasma à différent temps d'exposition dans la solution (NaNO_3 0,01 M + NaCl 0,5 M) à $\text{pH} = 6,4$.

Figure IV. 58 : Voltamogramme de l'acier traité par plasma à différent temps d'exposition dans la solution (NaNO_3 0,01 M + NaCl 0,5M) à $\text{pH} = 11,9$.

Figure IV.59 : Voltamogramme de l'acier traité à différents temps d'exposition au plasma d'air humide dans la solution de NaOH 0,025 M à $\text{pH} = 11,9$. (Vitesse de balayage = $10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$).

Figure IV.60 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier au carbone en fonction de la concentration de 1H-BTA, pour un $t_{im} = 24$ h.

Figure IV.61 : Diagrammes d'impédances de Nuquist de l'acier immergé dans NaCl 0,5M en présence 1H-BTA à différentes concentrations, pour un $t_{im} = 24$ h.

Figure IV.62 : Evolution des courbes de polarisation de l'acier immergé dans NaCl 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations de 1H-BTA. $\text{pH} = 6,45$. Balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figure IV.63 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (C/Θ vs C) de l'acier immergé dans NaCl 0,5M pendant 24 h à 25°C avec différentes concentrations de 1H-BTA

Figure IV.64 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en fonction de la concentration de 1H-BTA (trait rouge) et en fonction du temps de traitement au plasma (trait bleu).

Figure IV.65 : Evolution de l'efficacité inhibitrice (E1%) de l'acier au carbone en fonction de la concentration de 1H-BTA (trait rouge) et en fonction du temps de traitement au plasma (trait bleu).

Figure IV.66 : Evolution de la résistance de transfert de charge de l'acier au carbone en fonction de la concentration de 1H-BTA (trait rouge) et en fonction du temps de traitement au plasma (trait bleu).

Figure IV.67 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone en fonction de la concentration de 1H-BTA (trait rouge) et en fonction du temps de traitement au plasma (trait bleu).

Figure IV.68 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier au carbone en fonction de la concentration de 1H-BTA (trait rouge) et en fonction du temps de traitement au plasma (trait bleu).

Figure IV.69 : Evolution de l'intensité de corrosion de l'acier au carbone en fonction de la concentration de 1H-BTA (trait rouge) et en fonction du temps de traitement au plasma (trait bleu).

Liste de tableaux

Tableau II.1 : Réactions chimiques en phases plasma.

Tableau II.2 : Potentiels standard de quelques couples rédox présents dans le plasma d'air humide.

Tableau III.1 : Caractéristiques des éléments simples des circuits électriques

Tableau IV.1 : Composition chimique de l'acier C75 en % massique

Tableau IV.2 : Paramètres électrochimique de l'acier P0, pour $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.3 : Mesure de l'angle de contact à l'eau (θ_w) sur N couches de 500 nm avec et sans traitement par plasma pendant 2 min.

Tableau IV.4 : R_{pore} ($k\Omega.cm^2$) pour des revêtements de 15 μm en fonction N et de la nature de post traitement des couches intermédiaires

Tableau IV.5 : Évolution de R_{pore} pour l'acier revêtu en fonction du nombre de couches intermédiaires (N) et pour $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.6 : Evolution des potentiels et des intensités du courant de corrosion de l'acier revêtu en fonction du nombre de couches intermédiaires (N) et pour $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.7 : Évolution de R_{pore} ($k\Omega.cm^2$) de l'acier revêtu en fonction N et en fonction de t_{pf} pour $t_{im} = 24$ h

Tableau IV.8 : Résultats des mesures électrochimiques en fonction de t_{im} et en fonction de N.

Tableau IV.9 : R_{pore} pour l'échantillon E4p,15d en fonction de la méthode de préparation de la surface par voie chimique (P1, P2, P3) ou par polissage P0, pour $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.10 : Evolution des potentiels et des intensités de corrosion de l'échantillon E4p,15d en fonction de la préparation de la surface par voie chimique (P1, P2, P3) ou par polissage (P0), pour $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.11 : Evolution des potentiels et des intensités de corrosion de l'échantillon E4p,15d en fonction de la préparation de la surface par l'électrolyse (E1) ou par polissage (P0) pour $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.12 : Évolution de R_{pore} de l'échantillon E4p,15d en fonction de prétraitement de la surface de l'acier par plasma N_2^* ou de $N_2^*-O_2^*$ durant 10 min pour $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.13 : Evolution des potentiels et des intensités de corrosion de l'échantillon E4p,15d en fonction de la nature du prétraitement de l'acier P0 (N_2^* ou $N_2^*-O_2^*$ durant 10 min) et pour $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV. 14 : Evolution de R_{pore} ($k\Omega.cm^{-2}$); E_{cor} (V / ESC) et i_{cor} ($\mu A.cm^{-2}$) pour l'acier P0 chauffé ou non chauffé et revêtu avec dépôt de type E4p,15d obtenu avec différents de la teneurs en oxygène du mélange TMDSO/O₂

Tableau IV.15 : Attribution des principales bandes d'absorption du monomère et du ppTMDSO.

Tableau IV.16 : Evolution de l'énergie de liaison (BE), du pourcentage atomique (% At) et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour l'acier P0 sans et avec prétraitement par N₂* pendant 10 min.

Tableau IV.17 : Décomposition des photopics O 1s et C 1s pour l'acier P0

Tableau IV .18 : Décomposition des photopics O 1s et C 1s pour l'acier P0 prétraité par plasma N₂* pendant 10 min

Tableau IV.19 : Evolution des rapports atomiques O/Fe et C/Fe de l'acier P0 sans ou avec prétraitement N₂*.

Tableau IV.20 : L'évolution des énergies de liaison, des FWHM et des pourcentages atomiques de chaque élément, de l'acier P0 revêtu par un dépôt de 500 nm de ppTMDSO sans et avec post-traitement par (N₂*-O₂) ou par (N₂*- O₂*).

Tableau IV.21: Evolution des rapports atomiques O/Si et C/Si de l'acier P0 revêtu en fonction du nature de post- traitement.

Tableau IV.22 : Vitesse de corrosion de l'acier P0 sans et avec traitement au plasma d'air humide, pour $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.23 : Évolution les paramètres d'impédancétrie de l'acier P0 traité par plasma d'air humide de type Glidarc à différents temps d'exposition, pour $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.24 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier P0 (E2) traité à différents temps d'exposition au plasma d'air humide.

Tableau IV.25 : Evolution de l'énergie de liaison (BE), du pourcentage atomique (% At) et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour l'acier P0 traité par plasma d'air humide pendant 10 et 120 min.

Tableau IV.26 : Energie de liaison des pics XPS : O 1s et C 1 et évolution des états chimiques de O et C de l'acier traité pendant 10 min.

Tableau IV.27 : Energie de liaison des pics XPS : O 1s et C 1s et évolution des états chimiques de O et C de l'acier traité pendant 120 min.

Tableau IV.28 : Evolution des rapports atomiques O/Fe, C/Fe et Al/Fe de l'acier P0 traité par plasma d'air humide à temps d'exposition.

Tableau IV.29 : Potentiel de réduction de quelques oxydes de fer.

Tableau IV.30 : Vitesse de corrosion de l'acier P0 dans NaCl 0,5M sans et avec addition de 1H-BTA, pour un $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.31 : Évolution les paramètres d'impédancétrie de l'acier P0 immergé dans la NaCl 0,5M à différents concentrations de 1H-BTA, pour un $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.32 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier P0 dans NaCl 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations de 1H-BTA pour un $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.27 : Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec traitement au plasma d'air humide, pour $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.28 : Évolution les paramètres d'impédancétrie de l'acier traité par plasma d'air humide de type Glidarc à différents temps d'exposition, pour un $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.29 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier (E2) traité à différents temps d'exposition au plasma d'air humide, pour un $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.30 : Evolution de l'énergie de liaison (BE), du pourcentage atomique (% At) et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour l'acier traité par plasma d'air humide pendant 10 et 120 min.

Tableau IV.31 : Energie de liaison des pics XPS : Fe 2p, O 1s, C 1s, Al 2p et N 1s et évolution des états chimiques de Fe, O, C, Al, N de l'acier traité pendant 10 min.

Tableau IV.32 : Energie de liaison des pics XPS : Fe 2p, O 1s, C 1s, Al 2p et N 1s et évolution des états chimiques de Fe, O, C, Al, N de l'acier traité pendant 120 min.

Tableau IV.33 : Potentiel de réduction de quelques oxydes de fer [28].

Tableau IV.34 : Vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans NaCl 0,5 M sans et avec addition de 1H-BTA, pour un $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.35 : Évolution les paramètres d'impédancétrie de l'acier immergé dans la NaCl 0,5 M à différents concentrations de 1H-BTA, pour un $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.36 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans NaCl 0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations de 1H-BTA pour un $t_{im} = 24$ h.

Introduction générale

Les aciers au Carbone sont les plus utilisés pour la construction des structures métalliques qui sont souvent exposées à la corrosion. En raison de leurs faibles coûts, de leurs résistances mécaniques élevées et de leurs disponibilités, ils sont plus attractifs dans l'industrie que les alliages. Les aciers au Carbone sont particulièrement vulnérables aux environnements marins puisqu'ils offrent une très faible résistance à la corrosion par l'eau de mer [1]. La corrosion est l'altération des aciers provoquée par l'action du milieu environnant et consiste plus précisément en un processus spontané d'interface de nature chimique ou électrochimique. La corrosion des aciers dans les environnements humides est principalement due à l'attaque du métal par des ions agressifs tels que les chlorures qui sont très abondants dans l'eau de mer [2]. Ce phénomène d'altération engendre une dégradation rapide des ouvrages métalliques qui sont exposés aux milieux marins. En conséquence, l'industrie subit des pertes économiques énormes pour le remplacement des pièces endommagées [3]. Les dégâts directs ou indirects des matériaux métalliques causés par la corrosion sont très importants dans les pays industrialisés : le coût de la corrosion représente de 2 à 4 % du produit national brut.

La corrosion est un phénomène inévitable et peut devenir une menace importante lorsque ses effets ne sont pas contrôlés. Des structures métalliques endommagées par la corrosion peuvent compromettre la sécurité des personnes et même entraîner la perte de vies humaines.

L'application des techniques de protection contre la corrosion permet toutefois de construire et de conserver des installations sécuritaires à la fois pour l'homme et l'environnement. La lutte contre la corrosion de l'acier au carbone est très développée. On le soumet généralement à des traitements anticorrosion avant son utilisation. Diverses méthodes ont été développées pour lutter contre la corrosion de l'acier au carbone [2-6] : Certaines sont basées sur l'utilisation des inhibiteurs chimiques tel que : le Benzotriazole (1H-BTA) qui est un des plus utilisés. L'addition du 1H-BTA dans les milieux agressifs en contact avec l'acier forme une couche passivante de type Fe(II)BTA qui stoppe la dissolution de l'acier au carbone [1,5, 7-9]. Cet inhibiteur est également très efficace pour la protection d'autres métaux tel que le cuivre, et le zinc formant dans ce cas une couche protectrice de type Cu(I)BTA [10-14] et Zn(II) BTA respectivement [11-15]. L'interdiction des inhibiteurs chimiques cancérigènes tels que le Benzotriazole, et ses dérivés [16] nécessite de s'orienter vers d'autres techniques. Les procédés de traitement de surface par conversion, en particulier la chromatisation à base de

Cr(VI) confère aux métaux des propriétés fonctionnelles intéressantes, notamment une amélioration de la résistance à la corrosion due à un effet passivant et barrière de la couche de conversion. Suite à l'interdiction du chrome hexavalent visé par les directives européennes 2000/53/EC et 2002/95/CE, de nombreuses recherches sont en cours pour trouver une alternative à la chromatisation. Divers procédés mettant en jeu des couches de conversion sans Cr(VI) ont été développés certains mettent en jeu l'effluage électrique à pression atmosphérique et à température quasi ambiante pour créer un plasma capable de modifier la surface de l'acier. Il s'agit de décharge glissante électrique de type « gliding arc ». Cette technique utilisant l'air humide, permet de générer des espèces radicalaires hautement oxydantes telles que OH^\bullet et NO^\bullet [17] réagissant avec la surface métallique et formant ainsi une couche de conversion protectrice qui constitue des oxydes/hydroxydes métalliques [6,13,17-20].

D'autres procédés, utilisent un plasma pour déposer un revêtement barrière sur l'acier. Les dépôts obtenus par polymérisation plasma de monomère organosilicés sont très prometteurs. Cette technique de synthèse permet de déposer des couches minces à base de silicium, généralement associé à une forte résistivité, qu'il s'agisse d'une procédé par conversion (comme le glidarc) ou d'un procédé par revêtement (comme la polymérisation plasma), le but visé est le même dans les deux cas, il s'agit de créer sur la surface de l'acier une barrière permettant d'éviter tout contact entre le métal et l'agent corrosif, mais concernant caractéristiques fonctionnelles intéressantes que possède d'origine le substrat métallique.

Le présent document est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre, est focalisé sur la corrosion métallique (ses formes et ses types) et sur les techniques propres de traitement des surfaces métalliques : soit par une couche de conversion formée par l'interaction entre plasma de type glidarc et la surface métallique, soit par un revêtement non métallique assisté par plasma micro-onde (dépôt d'une couche mince organosilicés).

Le deuxième chapitre introduit d'abord des notions théoriques essentielles sur les plasmas, avec en particulier une description différents types de plasmas qui existent et leurs principales propriétés réactives. Puis les deux plasmas utilisés dans le cadre de ce travail, les plasmas froids à base d'azote et les plasmas de type glidarc de l'air humide, font l'objet d'une étude bibliographique.

Le troisième chapitre comporte deux parties essentielles. La première partie est consacrée aux procédés de traitement par conversion et de dépôt en couches minces et les configurations expérimentales des réacteurs employés sont décrites. La seconde concerne les différents

techniques analytiques qui ont été utilisées afin d'apporter des informations sur les modifications appelées à l'acier de son comportement vis-à-vis de la corrosion.

Le quatrième chapitre comporte aussi trois parties essentielles. La première partie est dédiée à une étude du substrat étudié dans le cadre de ce travail (l'acier au carbone C75) et à sa préparation. La seconde partie consiste à étudier et analyser le mécanisme de protection contre la corrosion qu'offrent les revêtements élaborés par polymérisation plasma micro-onde du TMDSO (polymère plasma TMDSO). Le comportement vis-à-vis de la corrosion par NaCl de l'acier recouvert par revêtement multicouche à base de ppTMDSO est étudié par des méthodes électrochimiques stationnaires et non stationnaires. La caractérisation des couches élaborées est réalisée par spectroscopie infrarouge, microscope de balayage électronique (MEB), spectroscopie XPS et r ToF-SIMS.

La troisième partie, concerne les résultats obtenus par plasma de type glidarc (gliding arc discharge GAD). La comparaison de la performance vis-à-vis de la corrosion, des résultats obtenus avec le plasma de type glidarc est comparé à ceux obtenus avec l'utilisation du benzotriazole comme inhibiteur de corrosion, dans ce cas, le but recherché est de mettre en évidence : (i) l'interaction des radicaux générés par plasma avec la surface métallique, (ii) le dépôt éventuel d'une couche protectrice d'oxydes métalliques. La corrodabilité du matériau traité en milieu NaCl 0,5M est évaluée par la mesure de perte de masse, la mesure de l'impédancemétrie, la mesure du potentiel de corrosion et de l'intensité de courant de corrosion.

Bibliographies

- [1] T.H. Rogers, « Marine Corrosion », London: News, (1968) 307.
- [2] L. Sigg, P. Behra, W. Stumm, « Chimie des milieux aquatiques: Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement », 3^{ème} Ed., Paris : Dunod, (2000) 567.
- [3] H. H. Ulich, R. W. Revie, «Corrosion and Corrosion Control », 3th Ed, New York: John Wiley & Sons Ltd, (1985) 441.
- [4] J.L. Yao, B. Ren, Z.F. Haung, P.G. Cao, R.A. Gu, Z.Q. Tian, « Extending surface Raman spectroscopy to transition metals for practical application IV. A study on corrosion inhibition of benzotriazole on bare Fe electrode », *Electr. Acta.* 48 (2003) 1263.
- [5] E.P. Banczek , P.R.P. Rodrigues , I. Costa, « Investigation on the effect of benzotriazole on the phosphating of carbon steel », *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3701.
- [6] F. Depenyou Jr., A. Doubla, S. Laminsi, D. Moussa, J. L. Brisset, J. M. Le Breton, « Corrosion resistance of AISI 1018 carbon steel in NaCl solution by plasma-chemical formation of a barrier layer », *Cor. Sci.* 50 (2008) 1422.
- [7] Tadashi, Kuntisugu aramaki, « Improvement of the film thickness by modification of the hydroxymethylbenzene SAM with tetraethoxysilane and octanediol for protection of iron from corrosion in 0.5M NaCl », *Cor. Sci.* 50 (2008) 1397.
- [8] G. K. Gomma, « Corrosion inhibition of steel by benzotriazole in sulphuric acid », *Mater. Chem. Phys.* 55 (1998) 235.
- [9] A. Bellaouchou , B.Kabkab, A.Guenbour, A.BenBachir, « Corrosion inhibition under heat transfer of 904L stainless steel in Phosphoric acid by benzotriazole », *Prog. Organic Coat.* 41 (2001) 121.
- [10] N. Bellakhal, M. Dachraoui, « Study of the benzotriazole efficiency as a corrosion inhibitor for copper in humid air plasma », *Materials Chemistry and Phys* 85(2004)366-369.
- [11] S. Mamas, T. Kryak, M. Kabasakaloglu, A. Koc, « The effect benzotriazole on brass corrosion », *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 41.
- [12] M. Finčgar, A. Lesar, A. Kokalj, I. Milošev, « A comparative electrochemical and quantum chemical calculation study of BTAH and BTAOH as copper corrosion inhibitors in near neutral chloride solution », *Electr. Acta.* 53 (2008) 8287.
- [13] T. Kosec, D. Kek Merl, I. Milošev , « Impedance and XPS study of benzotriazole films formed on copper, copper–zinc alloys and zinc in chloride solution », *Corr.Sci.* 50 (2008) 1987–1997.

- [14] K.F. Khaled , « Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium », *Electr. Acta.* 54 (2009) 4345.
- [15] T. Kosec, Ingrid Milosev, Boris Pihlar, « Benzotriazole as an of brass corrosion in chloride solution », *App. Surf. Sci.* 253 (2007) 8863.
- [16] X. Wu, N. Chou, D. Luper, L.C. Davis, « Study on Mechanism of Apoptosis of Cancer Cells Induced by Benzotriazole », *Proceedings of the (1998) Conference on Hazardous Waste Research.*
- [17] B. Benstaali, J. M. LeBreton, A. Addou, B.G. Cheron, J. L. Brisset, « Modification de surface d'acier inoxydables par exposition à un plasma d'air humide », *Phys. Chem. News.* 5 (2002) 87.
- [18] N. Bellakhal, M. Dachraoui, « Electrochemical investigation of the oxides formed at the surface of brass (Cu-10Zn) by a humid -air plasma treatment », *Mater. Chem. Phys.* 85 (2003) 484.
- [19] B. Benstaali, A. Addou, J.L. Brisset, « Electrochemical and X-ray investigation of austenitic 304L and 316L stainless steels treated by a gliding arc in humid air », *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 214.
- [20] K. Draou, N. Bellakhal, B.G. Cheron, J.L. Brisset, « Plasma elaboration of barrier layers; A study of the oxides formed at the surface of brass (90Cu10zn) by RF electric discharges in oxygen », *Sci.* 44 (2002) 2089.

Chapitre I :

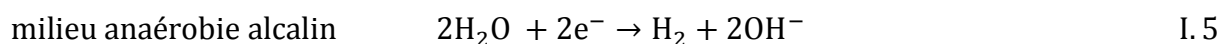
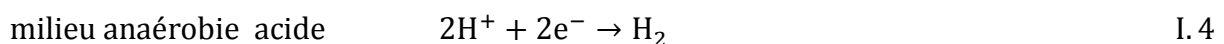
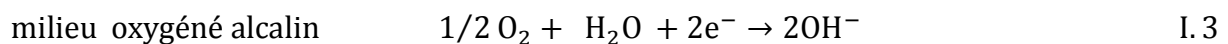
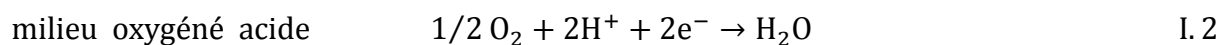
La Corrosion métallique : ses mécanismes et sa prévention

I.1. Corrosion métallique

La corrosion des métaux dans les environnements humides est un processus dont la réaction de base est une oxydation électrochimique qui se produit à une interface métal/solution. Ce processus de dissolution du métal se traduit par la production de cations métalliques accompagnée de l'établissement d'un courant électrique. La réaction d'oxydation représente la transformation d'atomes métalliques en ses cations avec le départ d'un ou plusieurs électrons de la surface du métal (I.1) :



Toutefois, cette réaction peut se produire uniquement si le milieu environnant contient un accepteur d'électrons. Ainsi, le phénomène de corrosion implique toujours deux processus simultanés à la surface du métal : une réaction d'oxydation (anodique) et une réaction de réduction (cathodique) entre lesquelles il y a transfert d'électrons et par conséquent passage de courant électrique. Les réactions de réduction, les plus susceptibles de se produire en milieu aqueux sont soit la réduction de l'oxygène dissout (I.2-I.3) soit un dégagement d'hydrogène (I.4-I.5) :



I.1.1. Thermodynamique de la corrosion

Tous les métaux sont instables thermodynamiquement (à l'exception des métaux nobles comme l'or et le platine) et tendent naturellement à s'oxyder en réagissant avec les éléments de leur environnement immédiat pour atteindre un état de plus faible énergie et former des produits d'oxydation. La nature de ces composés métalliques dépend entre autre de la composition du milieu. Dans les environnements aqueux, les plus courants sont les oxydes et les hydroxydes métalliques. L'énergie libre de Gibbs, ΔG , est une mesure de la tendance thermodynamique de toute réaction chimique à se produire et représente l'énergie électrique

maximum accessible dans un système. L'énergie libre ΔG (équation I.6) d'une réaction d'oxydoréduction est:

$$\Delta G = - n .F.E \quad \text{I.6}$$

Où n désigne le nombre d'électrons mis en jeu, F la constante de Faraday et E le potentiel minimal nécessaire pour que la réaction se produise. Lorsque la valeur de ΔG est négative la réaction est spontanée, alors qu'un ΔG positif indique qu'il faut fournir de l'énergie au système pour que la réaction se produise. Les diagrammes potentiel-pH (E-pH) de Pourbaix permettent de représenter les conditions d'équilibre de toutes les réactions chimiques et électrochimiques théoriquement susceptibles de se produire pour un système donné [1].

I.1.2. Diagramme de Pourbaix du fer

La stabilité du fer dans l'eau dépend du pH (qui détermine la concentration d'ions H_3O^+ dans l'eau) et du potentiel électrique du fer par rapport à la solution. Ce potentiel détermine la capacité des électrons à quitter le métal [2]. Le diagramme de Pourbaix caractéristique d'un métal est un diagramme potentiel-pH (E, pH) tracé à l'équilibre, et qui indique les zones de stabilité de fer, les zones de stabilité des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ainsi que les zones de passivité. La figure I.1.représente un digramme de Pourbaix simplifié du fer délimitant les domaines de corrosion, passivation, immunité.

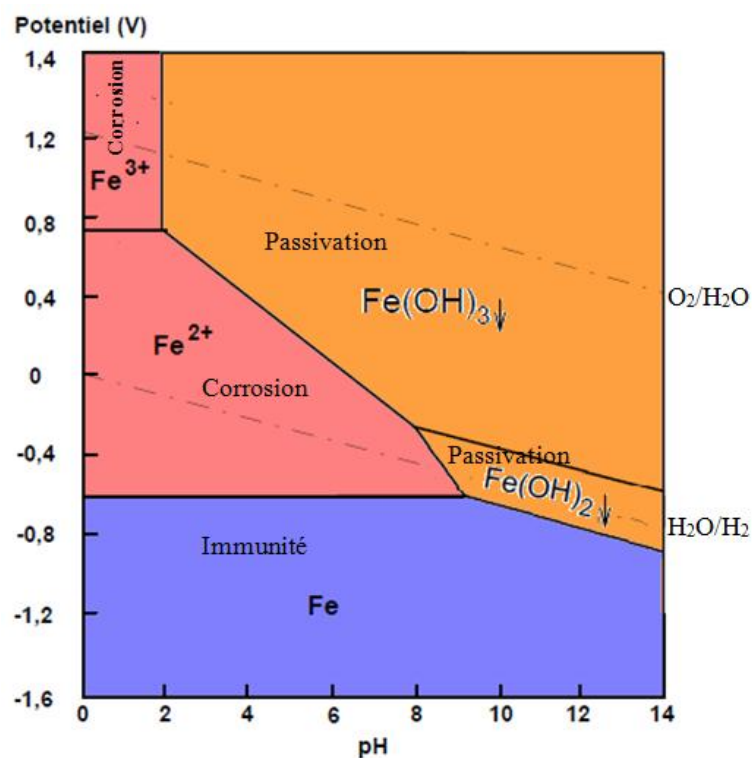


Figure I.1 : Diagramme potentiel -pH simplifié du fer à 25°C [3]. Concentration des espèces ionique : 10^{-6} mol.L⁻¹.

- **Corrosion** : le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble (Fe^{2+} , Fe^{3+}).
- **Passivation** : le métal est susceptible de se passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble susceptible de protéger le métal ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$). La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif.
- **Immunité** : le métal (Fe) est stable vis-à-vis du réactif (aucune réaction n'est thermodynamiquement possible).

I.1.3. Mécanisme de corrosion du fer dans l'eau salée, proposé par Evans

La figure I.2 représente une plaque de fer immergée dans l'eau salée, recouverte de rouille ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ hydraté), ou de calamine (Fe_3O_4 ou Fe_2O_3).

Ces couches de surface ne recouvrent pas totalement le métal (porosités, griffes, etc...).

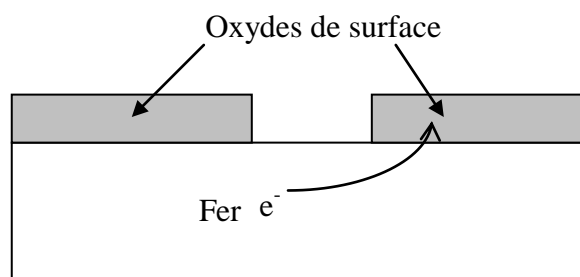


Figure I.2 : Mécanisme de corrosion du fer dans l'eau salée.

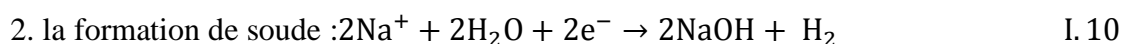
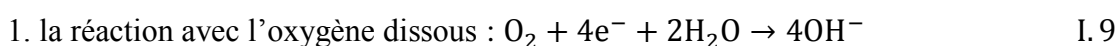
Il y a alors formation d'une pile :

L'anode est le fer, qui a le potentiel le plus bas.

La réaction anodique peut être :

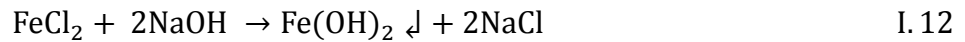


La cathode est constituée par la couche d'oxyde ou d'hydroxyde, faiblement conductrice. Celle-ci se contente de fournir l'interface pour faire disparaître les électrons formés par la réaction anodique et qui se déplacent à l'intérieur du métal. Les deux réactions possibles sont :



Finalement, la rencontre des deux produits de corrosion donne :





Le chlorure de sodium intervient donc dans la corrosion du fer comme un catalyseur.

I.1.4. Forme de corrosion

Afin de résoudre un problème de corrosion qui afflige une structure, il est primordial de le caractériser en identifiant la forme sous laquelle la corrosion apparaît. Ainsi, une évaluation visuelle de la structure peut donner un indice précis sur la cause du problème [4]. La corrosion peut être classifiée suivant deux formes (uniforme ou localisée) pouvant être identifiées par simple observation. La corrosion localisée se décline en huit catégories que nous expliciterons dans le § ci-dessous.

I.1.4.1. Corrosion uniforme

C'est l'aspect de corrosion le plus rencontré dans la pratique, mais c'est aussi le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion. Les causes peuvent être chimiques, électrochimiques ou encore mécaniques.

L'attaque de la surface sera très importante si cette dernière est rugueuse. A l'échelle macroscopique on ne distingue pas les lieux cathodiques des lieux anodiques, la surface entière du métal est simultanément cathode et anode (figure. I.3).

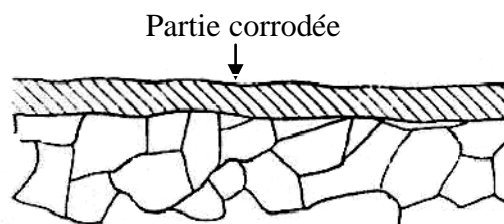


Figure I.3 : Corrosion uniforme.

I.1.4.2. Corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et elle pose souvent beaucoup de problèmes.

C'est donc l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. La perte de masse est relativement faible. Les principales causes de cet aspect de corrosion sont :

- une hétérogénéité de la surface du métal.

- Une différence de potentiel dans les différentes zones du métal créée par la déformation.
- un endommagement local de la couche passive.

La corrosion localisée se décline en huit catégories (ou type) :

Corrosion par piqûres, Corrosion intergranulaire, Corrosion sous contrainte, Corrosion avec érosion, Fragilisation par l'hydrogène et Corrosion sélective.

- Corrosion galvanique ; - Corrosion par fissuration.

Ces différentes catégories ont été suggérées par Fontana en 1975 [5]. Seules la corrosion par piqûres et la corrosion par fissuration seront présentées dans le présent travail, qui fait l'objet d'une étude dans un milieu contenant des chlorures qui provoquent ce type de corrosion.

I.1.4.2.1. Corrosion par piqûres

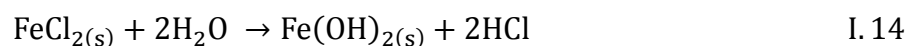
C'est un type de corrosion localisée (figure. I.4), qui se traduit, à la surface du métal, par la formation de trous étroits, et qui peuvent progresser rapidement en profondeur. L'origine des piqûres est liée à la présence d'hétérogénéités qui, en surface, déterminent la formation de piles locales. Bien que la quantité du métal corrodé soit faible, ce type de corrosion est très dangereux car il se produit en profondeur et peut conduire à la perforation de tôles même épaisses. L'hétérogénéité de la surface est due à des défauts du film passif qui favorisent la mise à nu locale du métal. Il en résulte la formation d'une micro-pile entre le métal mis à nu qui joue le rôle d'anode, donc se corrode et le métal passif qui constitue la cathode. Les défauts du film passif ont pour origine soit la présence d'inclusions d'ions agressifs dans le métal tels que des chlorures provenant de la solution et adsorbés à la surface métallique, soit une cause extérieure liée à l'utilisation du matériau (rayures).

La présence de produit de corrosion à l'orifice de la piqûre ainsi la concentration élevée en oxygène dissous à la surface du métal peut favoriser la corrosion par piqûre (figure. I.4).

La corrosion par piqûre est une réaction anodique unique car elle est gérée par un processus autocatalytique. La plupart du temps, la corrosion par piqure est causée par les halogénures, plus souvent des ions chlorures [5]. Cette espèce s'attaque au métal (fer), ce qui initie la dissolution du métal en des endroits bien précis, et ce, via la formation d'un sel métallique :



Il y a ainsi formation de chlorure métallique qui s'hydrolyse pour former de l'acide chlorhydrique-à l'intérieur même de la piqûre :



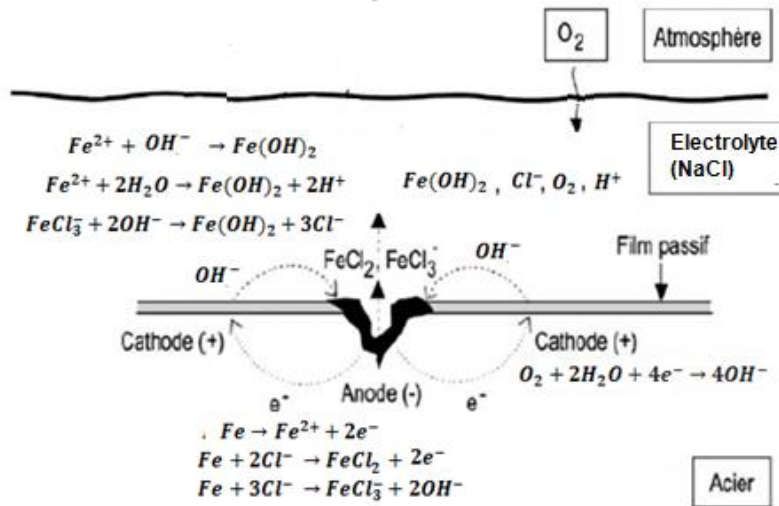


Figure I.4 : Processus électrochimique de corrosion de l'acier par les chlorures (Corrosion par piqûres) [6].

Le milieu s'acidifie donc de plus en plus, ce qui favorise la dissolution du métal. Ce faisant, des ions chlorures chargés négativement sont alors attirés vers l'intérieur de la piqûre pour compenser l'excès de charges positives créé par la dissolution du métal, ce qui entretient la formation de chlorures métalliques (équation I.13). La progression de ces piqûres va généralement se faire dans le sens de la gravité car il y a une meilleure rétention de la solution corrosive.

La propagation de la piqûre peut s'arrêter lorsque le courant ne circule plus entre les sites anodiques et cathodiques, par exemple, en raison de la précipitation de produits de corrosion dans la piqûre [7]. Aussi, la propagation de cette forme de corrosion peut être réduite en recouvrant la surface du métal avec un revêtement protecteur qui agira comme anode sacrificielle. Dans certains cas, une simple agitation de l'environnement dans lequel est placé l'équipement permet d'assurer une certaine homogénéité du milieu agressif réduisant ainsi les risques d'attaques localisées du métal.

I.1.4.2.2. Corrosion caverneuse

Elle peut apparaître lorsqu'une pièce métallique est au contact d'un électrolyte dont le renouvellement n'est pas assuré : interstices entre matériaux de même nature, dépôts divers, sous matériau isolants, etc. Le processus de développement de la corrosion caverneuse (crevasse), n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûres. Cependant, la cinétique et la morphologie de l'attaque sont toutes autres. Celle-ci s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt, et non pas en profondeur comme pour les piqûres (figure. I.5).

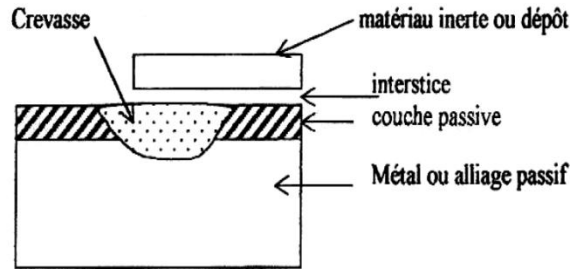


Figure I.5 : Corrosion caverneuse

L'anode, dans l'interstice, est le siège d'une réaction d'oxydation du métal tandis que le reste de la surface est la cathode où se produit la réduction de l'oxygène.

La corrosion par crevasses peut prendre un caractère dangereux, notamment dans l'eau de mer.

La prévention contre la corrosion caverneuse impose l'utilisation d'assemblages sans interstices (soudés par exemple), le nettoyage des dépôts et salissures, l'utilisation de joints solides et non poreux.

I.2. Lutte contre la corrosion métallique

La méthode de prévention contre la corrosion la plus efficace est la sélection appropriée du métal ou de l'alliage en fonction des conditions auxquelles il sera soumis [5]. Cependant, l'utilisation de matériaux susceptibles de se corroder doit parfois être envisagée à cause de contraintes d'ordre économique ou de résistance mécanique spécifique. Toutefois, différents moyens peuvent être mis à profit afin de prévenir une dégradation prématurée de ce type d'infrastructure.

I.2.1. Protection par inhibiteur de corrosion

Par définition, un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite quantité dans un milieu corrosif, réduit fortement la vitesse de corrosion des métaux. Dans la mesure du possible, il ne doit pas être nuisible à l'environnement dans lequel il est utilisé. L'efficacité d'un inhibiteur organique est déterminée par son degré de recouvrement et d'adsorption sur le métal. Le niveau d'adsorption dépendra de la structure de l'inhibiteur, de la charge à la surface du métal et du type d'électrolyte présent en solution. L'efficacité d'une telle substance peut être déterminée selon l'équation (I.15) :

$$\text{Efficacité d'inhibiteur(\%)} = \frac{V_s - V_a}{V_s} \cdot 100 \quad \text{I. 15}$$

où V_s et V_a sont respectivement la vitesse de corrosion du système (mm.an^{-1}) sans et avec inhibiteur de corrosion.

Un inhibiteur de corrosion peut fonctionner selon deux modes d'action. Dans le premier cas, une fois ajouté en solution, il transforme un environnement corrosif en un milieu peu ou non corrosif en interagissant avec les espèces agressives pour les empêcher d'attaquer le métal. Dans le second cas, il va interagir avec la surface du métal pour inhiber sa dissolution. Les inhibiteurs sont classés en trois types : inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique et inhibiteur mixte.

Nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'inhibiteur anodique, car compte tenu de travaux antérieurs mettant en jeu des procédés de revêtements par plasma [8-12] sur substrat métallique, il apparaît que le potentiel de corrosion se déplace vers des potentiels anodiques avec la diminution de l'intensité de corrosion du métal, ce qui empêche sa dissolution dans un milieu agressif

L'inhibiteur anodique, qui est généralement plus efficace à des pH neutres ou légèrement alcalins, joue son rôle d'inhibiteur en réparant les défauts présents dans le film d'oxyde protecteur. Ainsi, son addition va déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives (figure I.6), c'est-à-dire plus anodiques. Cependant, pour obtenir une inhibition optimale, il faut que la concentration en inhibiteur dépasse un seuil critique car en-deçà de cette valeur, l'inhibiteur agira comme un dépolarisant actif et provoquera alors une accélération de la corrosion, souvent sous forme de piqûres [1]. Telle que mentionnée précédemment, la corrosion localisée est une forme de corrosion insidieuse qui peut produire des trous qui progresseront rapidement en profondeur dans la structure, laissant le reste de l'ouvrage indemne, rendant ainsi la détection du problème plus difficile.

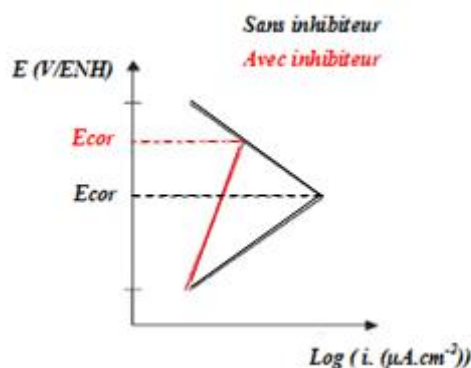


Figure I.6 : Effet d'un inhibiteur sur la polarisation caractéristique d'un métal : inhibiteur anodique

Dans les environnements fermés comme les conduites de circulation d'eau en boucle ou certains réservoirs, l'emploi d'inhibiteurs de corrosion est favorisé [13,14]. Malheureusement,

plusieurs inhibiteurs de corrosion connus et efficaces, comme le benzotriazole, sont toxiques [6,15,16] et ne devraient pas être employés s'ils sont voués à être rejetés dans l'environnement après leur utilisation. Le benzotriazole (figure I.7) est notamment reconnu pour inhiber la corrosion des métaux de transition, telle celle du cuivre [17,18] et du fer [19-22].

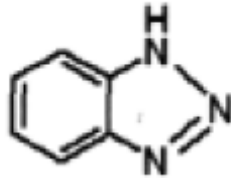


Figure I.7 : Structure moléculaire du Benzotriazole (1H-BTA).

Enfin, dans le but de préserver les écosystèmes, la tendance est aujourd'hui davantage à l'emploi de composés inhibiteurs plus écologiquement acceptables. Durant la dernière décennie, les chercheurs ont concentré leurs efforts pour développer des inhibiteurs de corrosion présentant une faible toxicité ($< 0,2$ mg/l) [23] pour l'environnement [14,24-27]. Cependant, à notre connaissance, aucune solution verte n'a encore été commercialisée et utilisée à grande échelle.

I.2.2. Protection par traitements de surface par conversion

I.2.2.1. Généralités sur la conversion en phase liquide

Au contact de l'atmosphère ou des milieux où ils sont placés, les métaux subissent une oxydation. Il en résulte la formation d'une couche d'oxyde qui, si elle est continue et insoluble dans le milieu donné, constitue une passivation pour le métal. Dans certains cas, cette couche protectrice se forme mal (discontinuités, épaisseur insuffisante). Il est donc préférable pour empêcher ces inconvénients d'effectuer un traitement de conversion. Il s'agit d'un traitement chimique ou électrolytique au cours duquel il y a réaction entre le métal traité et le bain de traitement, et formation d'une couche dont la composition est fonction du bain, des conditions de traitement et de la nature du métal. Cette couche de conversion, de propriétés connues et reproductibles, vient donc se substituer à la passivation qui se formerait naturellement, en évitant les inconvénients que nous avons signalés. Les couches de conversion sont composées d'oxydes, de chromates, de phosphates ou des sulfites. Ce sont donc des couches de protection anorganiques. Le liquide du processus contient des éléments qui en premier lieu font dissoudre une partie de la surface métallique. Les ions métalliques dissous réagissent immédiatement sur les éléments du liquide même et forment la couche de dépôt ou de conversion.

Le principal mécanisme entrant en jeu dans les procédés de traitements de conversion est un mécanisme de précipitation.

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir : **électrolytique** (oxydations anodiques sulfurique (O.A.S) et chromique (O.A.C)), et **chimique** (phosphatation et chromatisation). Nous citons deux exemples différents de traitement de conversion couramment utilisées pour la protection de l'acier.

L'oxydation anodiques sulfurique : elle est généralement mise en œuvre dans un bain contenant 150 à 250 g/l d'acide sulfurique, à une température comprise entre 16 à 24°C, sous une densité de courant de 1,2 à 1,8 A/dm². La durée de traitement est de 20 à 60 min, l'épaisseur du film d'oxyde obtenu dépend de la composition chimique de l'alliage et varie en fonction de l'application recherchée et du secteur industriel concerné. Elle va généralement de 5 à 25 µm. Le traitement conduit à un gonflement équivalent à 33 % de l'épaisseur du film et à une légère augmentation de la rugosité. La couche d'oxyde est principalement constituée d'une structure poreuse. Un traitement de colmatage, hydratation de la couche poreuse, est nécessaire pour atteindre le maximum de résistance à la corrosion, mais l'adhérence peinture diminue sensiblement.

La chromatisation : La chromatisation est un traitement de conversion chimique pouvant être appliqué par aspersion ou par immersion à partir de solutions contenant du chrome hexavalent pour former des couches d'oxydes complexes. La durée de traitement varie de 1 à 3 minutes et la température maximale d'utilisation est de 70°C (pour éviter une fissuration importante de la couche). Les couches obtenues sont de faible épaisseur d'environ 0,5 µm, soit une masse surfacique de l'ordre de 1 g/m². La chromatisation des aciers mettant en œuvre du Cr(VI) très efficace longtemps utilisée pour les applications se fait généralement pour des automobiles, aéronautique....

Son utilisation est interdite depuis 2006, parce que très toxique et pose des problèmes environnementaux. Le traitement par conversion nécessitant par fois l'emploi de réactifs très toxiques, pose des problèmes de pollution de l'environnement. La recherche s'oriente donc de plus en plus vers la mise en œuvre de technologies techniques propres, innovantes, faciles à mettre en œuvre, et surtout de moindre coût. Plusieurs procédés de traitement du surface par voie sèche ont été développés : le procédé par décharge à barrière diélectrique, par décharge inductive, par décharge micro-ondes, ou encore par décharge glissante (glidarc),...etc [8,9,28-32]. Les technologies propres utilisées dans l'industrie permettent de réduire significativement le niveau d'impact sur l'environnement et l'importance des traitements de dépollution. Les techniques qui nous intéressent dans cette étude sont celles qui permettent d'élaborer une

couche protectrice à la surface du métal. Cette couche protectrice à la base d'oxydes métallique peut se faire suivant divers procédés de conversion. Elle peut également être par dépôt d'un revêtement barrière ou d'un revêtement semi barrière.

I.2.2.2. Conversion par voie sèche

I.2.2.2.1. Conversion par traitement par plasma d'air humide atmosphérique

Un plasma d'air humide est un plasma de décharge. Ce type de décharge, développé par Czernichowski [33], s'obtient en appliquant une différence de potentiel alternative ou continue, généralement élevée, entre deux ou plusieurs électrodes de profils continument divergents et disposées symétriquement autour d'un jet de gaz.

L'arc décharge électrique prend naissance au minimum d'écartement des électrodes, glisse le long de ces dernières et se rompt en générant un panache de plasma froid. Ce dispositif, connu sous le nom de glidarc, génère, en grande quantité, des espèces excitées et des radicaux libres qui confèrent au plasma des propriétés chimiques particulières [33-37]. Lorsque le gaz plasmagène est l'air, on obtient des espèces radicalaires hautement oxydantes, telles que OH^\bullet et NO^\bullet [8], pouvant créer des oxydes métalliques à la surface du métal traité, formant ainsi une couche protectrice augmentant la résistance à la corrosion [8-10,28].

F. Depenyou et al. [9] ont mené une étude sur l'acier au carbone AISI 1018 traité par plasma d'air humide de type glidarc. L'acier est exposé au plasma avec un débit d'air humide saturé de $13,33 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et à une distance de l'extrémité de l'électrode de 2,5 cm. Après traitement, il est immergé dans une solution de NaCl 0,5 M purgé par N_2 durant 30 min. L'influence du temps d'exposition au plasma est étudiée à partir des courbes de polarisation potentiodynamique. Il apparaît que la densité de courant de corrosion de l'acier diminue avec le temps d'exposition au plasma avec un déplacement du potentiel de corrosion vers le sens positif. Ce déplacement traduit une passivation du matériau traité par plasma, justifié par la présence d'une couche barrière sur la surface de l'acier.

Benstaali et al. [8] ont effectué une étude du même type sur des aciers inoxydables austénitiques 304L et 316L. Ces aciers sont disposés dans la zone non thermique du plasma, perpendiculairement au flux gazeux (débit $16,25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), et à 4,5 cm de la naissance de l'arc électrique. L'interaction d'un tel plasma avec ces aciers conduit à la formation de fines couches barrières d'hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en surface. Les propriétés anticorrosives de ces couches augmentent avec la durée d'exposition au plasma.

Benstaali et al. [8] ont identifié les espèces produites par le traitement de la surface du fer au plasma d'air humide de type glidarc dans une solution de NaOH (25 mM) à partir de courbes de réduction électrochimique. Des oxydes de fer de type $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ apparaissent

majoritairement pour une très faible exposition au plasma (5 min). La croissance de ces espèces augmente en fonction du temps d'exposition formant une couche protectrice du fer contre la corrosion.

N. Bellakhal et al. [38] montrent que l'exposition d'une surface de cuivre à un plasma d'air humide de type glidarc produit une couche d'oxydes de cuivre de type Cu_2O et CuO . Cette couche a été identifiée par la technique de voltamétrie à balayage linéaire.

M. Abdesslem et al. [39], qui ont travaillé avec le zinc, ont montré que la couche l'oxyde de zinc (ZnO) produite augmentait avec le temps d'exposition au plasma et avec le débit d'air humide.

I.2.3. Protection par dépôt de revêtement

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu [40]. Ainsi, en plus des mesures de prévention permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion (choix judicieux des matériaux et de la forme des pièces qu'on veut obtenir, etc), il existe des méthodes de protection qui demandent en général des connaissances plus spécifiques, il s'agit des méthodes mettant en jeu un revêtement (métallique ou non métallique).

I.2.3.1. Les revêtements métalliques

Par rapport au métal à protéger, les revêtements métalliques peuvent être soit anodiques, soit cathodiques. Ainsi, le zinc, qui est anodique par rapport à l'acier, joue le rôle d'anode sacrificielle dans les pièces en tôles galvanisées. Le chrome, à l'inverse est cathodique par rapport à l'acier ; par conséquent, au niveau de chaque discontinuité du revêtement, il y a corrosion de l'acier sous la couche de chrome. Les revêtements métalliques sont effectués suivant des procédés tels que l'immersion dans un bain de métal liquide, la projection thermique, l'électrodéposition, les dépôts en phase gazeuse (dépôt physique en phase vapeur (PVD), les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).. etc. [41].

I.2.3.2. Les revêtements non métalliques

Les revêtements non métalliques incluent :

- Les revêtements inorganiques comprenant essentiellement des revêtements à caractère minéral tels que : les émaux, les ciments, les céramiques.

Les revêtements à base de ciment sont utilisés en génie civil à l'intérieur et à l'extérieur de canalisations enterrées en acier ou en fonte. D'autres matériaux comme l'email, que l'on applique sous forme de pâte (barbotine) offrent une bonne protection contre les gaz à hautes

températures (tuyères d'échappement). Les céramiques déposées par procédé PVD ou CVD font aussi partie de cette catégorie.

- Les revêtements organiques qui forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu comprennent les peintures, les polymères, les goudrons, etc...

On applique en général au moins deux types différents de peinture : une couche de fond qui doit mouiller parfaitement la surface à peindre et y adhérer fortement et des couches de finition. Ces peintures contiennent souvent des poudres de zinc ou d'aluminium qui agissent comme anode, ou des pigments comme les chromates qui peuvent jouer le rôle d'inhibiteur. Les polymères utilisés comme revêtement sont soit thermoplastiques (PVC,...), soit thermodurcissables (polyépoxydes,...). Les structures enfouies sont souvent protégées par des revêtements à base de goudron, ou de bitume [41].

Des sommes considérables sont dépensées chaque année dans la lutte contre la corrosion métallique. La recherche s'oriente de plus en plus vers la mise en œuvre de techniques par plasma froid propres, innovantes, faciles à mettre en œuvre, et surtout de moindre coût. Plusieurs procédés de revêtements innovants nouveaux sont ainsi nés. On peut citer les dépôts de composés organosiliciés capables de former une couche barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu. Nous nous sommes intéressés à ces techniques pour les qualités qu'elles présentent (techniques propres, respect de l'environnement, faible consommation énergétique, faible coût...).

I.2.3.2.1. Dépôt de couches minces organosiliciées

Les revêtements en couches minces à partir de précurseurs organosiliciés déposés par un procédé plasma sont aujourd'hui très utilisés et présents dans un nombre important de domaines d'application [42] (optique, mécanique, protection chimique, nano-systèmes, microélectronique...). Il existe un très large choix de précurseurs permettant d'obtenir une multitude de matériaux que l'on nomme polymères plasma car réalisés à l'aide d'un plasma.

Les revêtements de ce type semblent prometteur pour protéger les matériaux contre la corrosion dans les milieux agressifs et de nombreux précurseurs organosiliciés ont été étudiés. Le tetramethyldisiloxane (TMDSO) est l'un des organosiloxanes les plus utilisés. Les dépôts dans des plasmas contenant du TMDSO ont fait l'objet de nombreuses études qui vont du diagnostic plasma à la caractérisation des films [43-45].

Les travaux rapportés par P. E. Camille [11] ont montré l'importance de deux procédés de revêtement de surface par voie plasma, à basse pression et à pression atmosphérique destinés

à l'amélioration des propriétés de résistance à la corrosion d'un acier ordinaire (HLE S235). Des films d'oxydes de silicium (SiO_xC_y) ont été déposés sur les substrats d'acier par polymérisation plasma de l'héxaméthylidisilane (HMDS). L'efficacité des revêtements obtenus a été validée par l'étude des propriétés de résistance à corrosion des substrats revêtus par voltampérométrie et par impédancemétrie en milieu NaCl 0.5M aéré. Il est montré que la résistance de polarisation de l'acier se stabilise après 25 h d'immersion : elle atteint une valeur de $191 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $550 \Omega \cdot \text{cm}^2$, pour les deux procédés de revêtement de surface par voie plasma à basse pression et à pression atmosphérique respectivement, alors qu'elle était initialement de $1,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

N. Shirtcliffe et al. [46] ont également étudié l'efficacité d'un film obtenu par polymérisation plasma de l'héxaméthylidisilane (HMDS) en mélange avec l'oxygène déposé sur un substrat d'acier zingué. Le dépôt se fait à l'aide d'un plasma micro-onde, avec une puissance 300 W et une fréquence d'excitation de 2,46 GHz. L'étude du dépôt en fonction de la pression partielle de l'injection d'oxygène dans le plasma a permis d'établir que la rugosité du film polymère obtenu augmente avec la pression partielle de l'oxygène injectée dans le plasma et diminue avec l'augmentation de la pression totale du plasma. Il est également montré que l'hydrophobie élevée de leur revêtement (angle de contact à l'eau de 160°) était liée à la forte rugosité.

Coclite et al. [47] ont réalisé un revêtement multicouche de polymère à base de silicium élaboré par dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma de décharge RF à 13,56 MHz sur un acier à faible teneur en carbone pour améliorer ses propriétés anticorrosion. Dans cette étude, le précurseur utilisé est le tétraéthoxysilane en mélange avec l'oxygène (TEOS / O_2). L'analyse par spectroscopie d'impédance a montré qu'un film d'environ 600 nm réalisé par une succession de couches inorganiques et organiques est beaucoup plus résistant (résistance de polarisation $R_p = 1,1 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 1 h d'immersion dans NaCl 0,1M) qu'un dépôt effectué par une couche organique de l'ordre $1,3 \mu\text{m}$ ($R_p = 2,2 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dans les mêmes conditions). Le dépôt de la couche inorganique se fait en décharge avec un débit de TEOS de 4 sccm, un débit d'oxygène de 180 sccm et avec une puissance RF de 300 W. Le dépôt d'une couche organique se fait en post-décharge avec les mêmes conditions de débit, mais une puissance RF diminuée à 80W. Le dépôt d'un revêtement par multicouches (alternance d'une couche organique de type SiOC et inorganique de type SiOx) favorise la

diminution des pores du revêtement, rendant le chemin de l'électrolyte vers le substrat plus difficile.

H. Erli et al.[48] ont étudié l'effluence de la puissance transmise au plasma sur la structure de films de SiO_x déposés à partir d'une décharge à barrière diélectrique (DBD) à pression atmosphérique et à température ambiante avec le HMDS comme monomère. Il apparaît que la composition du film SiO_x varie avec la puissance appliquée. Le revêtement SiO_x donne de bonnes propriétés anticorrosion pour une puissance de 120 W. La densité de courant atteint alors une valeur de $7,01 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$ après 120 heures d'immersion dans la solution de NaCl 0,1M, alors qu'elle était de $6 \cdot 10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$ pour l'acier non revêtu.

Le travail de S. D. Pech [12] porte sur l'étude du comportement protecteur vis-à-vis de la corrosion de revêtements amorphes à base de silicium élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assistée par un plasma de décharge RF à 13,56 MHz, le précurseur utilisé étant de TEOS (tétraéthnoxysilane). Le caractère protecteur des revêtements de type SiO_x et SiO_xN_y a été analysé sur différents types de substrats (acier inoxydable 304 et acier au carbone de type M2 trempé). Ces revêtements ont révélé un grand pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion. Un effet barrière permet d'isoler le substrat de l'environnement agressif (NaCl 0,5 M), et sa résistivité électrique élevée ($100 \text{ G } \Omega \cdot \text{cm}$) le met à l'abri d'un éventuel couplage galvanique. Cet effet barrière permet de limiter à l'extrême l'accès de l'électrolyte vers le substrat. La protection est durable et très efficace. Elle permet une diminution conséquente de la densité du courant de corrosion de l'acier actif : elle atteint alors une valeur de 50 pA/cm^2 après 1h d'immersion. Pour l'acier inoxydable, il retarde de manière exceptionnelle l'amorçage des piqures, car le dépôt présente une bonne adhérence, une inertie chimique et électrochimique en solution NaCl, ainsi qu'une porosité quasiment négligeable.

I.3. Conclusion

La corrosion des matériaux métalliques qui peut avoir lieu sous différentes formes, réduit leur durée de vie et causes des dégâts considérables.

Plusieurs méthodes et techniques ont été développées afin de ralentir le phénomène, ou tout moins de prolonger la durée de vie des matériaux, contre la corrosion NaCl. En effet ces traitements sont nécessaires sur la plupart des produits finis pour leur conférer des propriétés superficielles qu'elles ne possèdent pas de manière intrinsèque (citons par exemple la résistance à la corrosion pour les cas des aciers doux). Cependant, la plupart des techniques

classiques de traitement de surface des aciers posent des problèmes environnementaux, à cause de l'emploi de réactifs très toxiques qui sont ou vont être interdits.

Face à la loi qui régleme de manière très stricte les rejets d'effluents liquides ou gazeux et préconise l'utilisation de technologies propres, les industriels du traitement de surface se doivent de prendre des mesures afin de réduire les émissions polluantes au cours des traitements. De plus, ces technologies s'avèrent également intéressantes d'un point de vue économique, car elles réduisent la consommation de matières premières souvent coûteuses, et commercialement, car elles offrent une meilleure image de l'entreprise.

Les technologies de traitement par plasma se présentent comme une alternative sérieuse, permettant le traitement à l'échelle industrielle, puisqu'elles peuvent être relativement facilement intégrées à un procès en continu.

Dans la suite de ce travail, nous allons étudier la faisabilité de deux procédés pour lutter contre la corrosion d'un acier au carbone C75 immergé dans une solution de NaCl 0,5 M :

- un procédé de revêtement multicouche organosilicié assisté par un plasma froid d'azote en post décharge.

- un procédé de conversion par plasma d'air humide de type glidarc.

Cette étude qui nécessite une meilleure compréhension du plasma et de ses propriétés physico-chimiques essentielles fera l'objet du chapitre suivant.

I.4. Bibliographie

- [1] S. Ouellet, « Corrosion et protection du nickel en milieux aqueux faiblement alcalins », Mémoire de Maitrise en chimie, Université Laval, (2009).
- [2] K. J. Vetter, « Electrochemical Kinetics, Theoretical and experimental aspect », Academic », Press, New Yourk, (1967).
- [3] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surface des métaux », Vol 12 de Traité des matériaux, éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [4] C. McCormick, « Farther, Faster », Safer If, Nickel, 21(2006)12.
- [5] M. G. Fontana, « Corrosion Engineering », 3rd Ed., McGraw-Hill, Inc. (Mexico), (1986)
- [6] J. Baron, J. P. Ollivier, « Durabilité des bétons », Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées. (1992) Paris.
- [7] P. R. Roberge, « Corrosion Basics : An Introduction », 2nd Ed., NACE International (Houston, TX), (2006).
- [8] B. Benstaali, J. M. LeBreton, A. Addou, B.G. Cheron, J. L. Brisset, « Modification de surface d'acier inoxydables par exposition à un plasma d'air humide », Phys. Chem. News. 5(2002) 87.
- [9] F. Depenyou Jr., A. Doubla, S. Laminsi, D. Moussa, J. L. Brisset, J. M. Le Breton, « Corrosion resistance of AISI 1018 carbon steel in NaCl solution by plasma-chemical formation of a barrier layer », Cor. Sci. 50 (2008) 1422.
- [10] N. Bellakhal, M. Dachraoui, « Electrochemical investigation of the oxides formed at the surface of brass'Cu-10Zn) by a humid -air plasma treatment », Mater. Chem. Phys. 85 (2003) 484.
- [11] P. E. Camille, « Dépôt d'oxyde de silicium par procédé plasma hors équilibre à basse pression et à pression atmosphérique sur l'acier : application aux propriétés anticorrosion », Thèse de Doctorat, Université Pierre et marie curie (Paris VI), (2007).
- [12] S.D. Pech, « Etude du comportement anticorrosion de revêtement amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma », Thèse de Doctorat, L'institut National des sciences Appliquées de Lyon, (2006).
- [13] D.A. Jones, «Principles and Prevention of Corrosion», 2nd ed, Upper Saddle River: Prentice-Hall Inc., (1996) 572.
- [14] D. J. Choi, S. J. You, J.G. Kim, « Development of an environmentally safe corrosion scale and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systemes», Mater. Sci. Eng. 335 (2002) 228.

- [15] S. Papavinasam, « Uhlig's Corrosion Handbook », 2nd Ed, New York: John Wiley & Sons Inc., (2000). Chap.59.
- [16] D. A. Pillard, J.S. Cornell, D. L. Dufresne, M. T. Hernandez, « Toxicity of benzotriazole and benzotriazole derivatives to three aquatic species », *Water. Res.* 35(2001) 557.
- [17] Y. Jiang, J. B. Adams, D. Sun, « Benzotriazole Adsorption on Cu₂O(111) Surfaces: A First-Principles Study» *J. Phys. Chem.* 108 (2004) 12 851.
- [18] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, I. Paie, « Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor », *J. Appl. Elect.* 30 (2000) 617.
- [19] S. Asakura, C. C. Lu, K. Nobe, «Electrodissolution Kinetics of Iron in Chloride Solutions: IV. Alkaline Solutions Containing Benzotriazole», *J. Electr. Soc.*121 (1974) 605.
- [20] E. A. Ashour, H.S. Hegazy, « Anti-Corrosion », *Meth. Mater.* 50 (2003) 291.
- [21] K. Babic-Samardzija, N. Hackerman., « Triazole, benzotriazole and substituted benzotriazoles as corrosion inhibitors of iron in aerated acidic media », *J. Sol. Elect*, 9 (2005) 483.
- [22] P. Cao, R. Gu, Z. Tian, « Electrochemical and surface enhanced Raman spectroscopy studies on inhibition of iron corrosion by benzotriazole », *Langmuir.* 18 (2002) 7609.
- [23] X. Wu, N. Chou, D. Lupher, L.C. Davis, « Study on Mechanism of Apoptosis of Cancer Cells Induced by Benzotriazole », *Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research.*
- [24] H. Akrouf, L. Bousselmi, E. Triki, S. Maximovitch, F. Dalard, «Effect of non-toxic corrosion inhibitors on steel in chloride solution», *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 7341.
- [25] E.M.E Mansour, A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El Nabey, N. Khalil, E. Khamis, A. Tadros, H. Aglan, A. Ludwick, « Developing and Testing of a New Anticorrosive Coating containing algae as Natural inhibitor for Preventing Marine Corrosion of Steel », *Cor.* 59 (2003) 242.
- [26] N. Obeyesekere, A. Naraghi, J. S. McMurray, « Corrosion », 01 Paper No. 49, NACE International, Houston, TX (2001).
- [27] S. Ramesh, S. Rajeswari, «Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives », *Elect. Acta.* 49 (2004) 811.
- [28] K. Draou, N. Bellakhal, B. G. Cheron, J. L. Brisset, « Plasma elaboration of barrier layers: a study of the oxides formed at the surface of brass (90Cu10Zn) by RF electric discharges in oxygen», *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) 1117.

- [29] A. Quédé « Procédé de dépôt en couche mince par polymérisation assistée par plasma d'azote pour la protection ignifuge des polyamides-6 », Thèse de Doctorat, Université Lille 1 (2003).
- [30] A. Essakhi, A. Löfberg, S. Paul, B. Mutel, P. Supiot, V. Le Courtois, P. Rodriguez, V. Meille, E. Bordes-Richard « Materials chemistry for catalysis: Coating of catalytic oxides on metallic foams », *Micro. Meso. Mater.* 140 (2010) 81.
- [31] M. Désilets, B. Davies, G. Soucy, P. Proulx, « Mixing study in an inductive plasma reactor: Comparison between model calculations and experimental results », *Can. J. Chem. Eng.* 76 (2004) 707.
- [32] E. Han, Q. Chen, Y. Zhang, F. Chen, Y. Ge, « Deposition of SiO_x on Metal Surface with a DBD Plasma Gun at Atmospheric Pressure for Corrosion Prevention », *Plasma. Sci. Technol.* 9 (2007) 480.
- [33] A. Czernichowsky, « Gliding arc. application to engineering and environment control, and future prospective », *Surf. Coat. Tech.* (2003) 174.
- [34] E. Hnatiuc, A. Baraboi, M. Adam, A. Czernichowsky, « The Cold plasma discharge type on Running the Electrochemical " Gliding Arc" Reactors », XIth Int. symp. On Physics of Switching Arc, Brno, Czech Republic, (1994) 151.
- [35] D. Moussa, F. Moras, B. Benstaali, A. Addou, J. L. Brisset, *Bull. Union Physiciens*, 93 (1999) 223.
- [36] A. Czernichowski, « Gliding arc applications to engineering and environment control », *Pure. Appl. Chem.* 6 (1994) 1301.
- [37] M.S. Anthelman, F.J.Jr. Harris, « The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials », Plenum Press, New-York, (1982) 151.
- [38] N. Bellakhal, M. Dachraoui, « Study of the benzotriazole efficiency as a corrosion inhibitor for copper in humid air plasma », *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 366.
- [39] M. Abdessalem, N. Bellakhal, M. Dachraoui, « preparation of zinc oxide films by a humid air plasma », *J. Chem. Res. Synopses*, 5 (2003) 281.
- [40] J. Talbot, « métallurgie générale », Masson, paris, (1969).
- [41] G. Beranger, F. Dabosi, « Corrosion et protection des métaux », Ed, C. N. R. S, (1982).
- [42] A.M. Wrobel, M.R. Wertheimer, « Plasma-polymerized organosilicones and organometallics », in R. d'Agostino (Ed.), *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Academic Press Inc, New York, (1990) .
- [43] K. Ashok Sharma, H. Yasuda, « Plasma Polymerization of TetraMethylDiSiloxane by a magnetron Glow Discharge », *Thin. Solid. Films.* 10 (1983) 171.

- [44] L. Guillou, P. Supiot, V. Le Courtois, « Oxidized barrier thin film from plasma grown polysiloxane coating over austenitic stainless steel », *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 4233.
- [45] S. Szunerits, S. Abou Rich, Y. Coffinier, M.A. Languille, P. Supiot, R. Boukherroub, « Preparation and characterization of thin organosilicon films deposited on SPR chip », *Electr. Acta.* 53 (2008) 3910.
- [46] N. Shirtcliffe, P. Thiemann, M. Stratmann, G. Grundmeier, « Chemical structure and morphology of thin, organo-silicon plasma-polymer films as a function of process parameters », *Surf. Coat. Technol.* 112 (2001) 142.
- [47] A.M. Coclite, A. Milella, F. Palumbo, C. Le Pen, R. d'Agostino, « Plasma Deposited Organosilicon Multistacks for High-Performance Low-Carbon Steel Protection », *Plasma. Proc. Polym.* 7 (2010) 802.
- [48] H. Erli, C. Qiang, Z. Yuefei, C. Fei, G. Yuanjing , « Deposition of SiO_x on Metal Surface with a DBD Plasma Gun at Atmospheric Pressure for Corrosion Prevention », *Plasma. Sci. Technol.* 9 (2007) 480.

Chapitre II :

Technologies propres utilisées pour améliorer les propriétés anticorrosion : les procédés plasmas

Les techniques classiques de traitement et de revêtement des surfaces métalliques sont pour la plupart polluantes (utilisation de réactifs toxiques) ou très grandes consommatrices d'énergie. Les technologies propres dans l'industrie permettent de réduire significativement le niveau d'impact sur l'environnement. Parmi ces technologies les plus connues et les plus utilisées se sont : **les plasmas**.

Dans ce chapitre nous introduisons les notions théoriques essentielles sur les plasmas afin de mieux comprendre les interactions plasma-substrats métalliques et les interactions plasma réactifs utilisées dans notre étude.

II.1. Les plasmas

II.1.1. Généralité sur les plasmas

Le terme plasma a été utilisé pour la première fois en 1928 par le physicien américain Langmuir pour décrire la région centrale d'une décharge électrique. Le plasma définit un milieu partiellement ou totalement ionisé et électriquement neutre comportant des espèces légères qui sont les électrons et des particules dites lourdes comportant des ions, des molécules, des radicaux et des atomes [1,2]. Toutes ces espèces peuvent être soit dans des états excités, soit à l'état fondamental, et donnent lieu à un mélange d'espèces chimiques excitées, instables et complexes, appelé plasma.

Un plasma peut être amorcé en créant une décharge dans un gaz à partir d'un champ électromagnétique induisant des collisions ionisantes entre particules. De tels milieux se rencontrent aussi dans les arcs, milieux cependant beaucoup plus chauds. Les "décharges luminescentes" constituent un type de plasma de laboratoire très répandu.

Les électrons chauds dans les décharges créent des réactions d'ionisation, d'arrachement électronique, d'excitation et de dissociation lors de collisions inélastiques avec les molécules du gaz vecteur. Ces réactions conduisent à la formation d'ions et de radicaux qui réagissent à leur tour avec les atomes et molécules du gaz, neutres ou ionisés. Suivant leurs caractéristiques (pression, température, caractéristiques du champ d'excitation), les plasmas

peuvent être classés en deux catégories (Figure II.1) [3] : les plasmas thermiques et les plasmas froids

- 1- Les plasmas thermiques : Ils sont composés essentiellement d'espèces chargées et sont caractérisés par un équilibre thermodynamique local entre les électrons et les particules lourdes. Ceci signifie que la température des électrons est sensiblement la même que celles des particules lourdes (de l'ordre de 5000K). La pression est en général voisine de la pression atmosphérique ou légèrement supérieure. De tels plasmas sont réalisés par exemple dans les torches ou les pistolets à plasma.
- 2- Les plasmas non thermiques. Encore appelés plasmas froids, ils sont partiellement ionisés. L'équilibre thermodynamique local n'est pas réalisé. En effet, la température des particules lourdes présentes dans le système (de l'ordre de 1000K) est très inférieure à la température des électrons (de l'ordre de 10000K). Ces plasmas fonctionnent en général sous basse pression (130 à 13000 Pa).

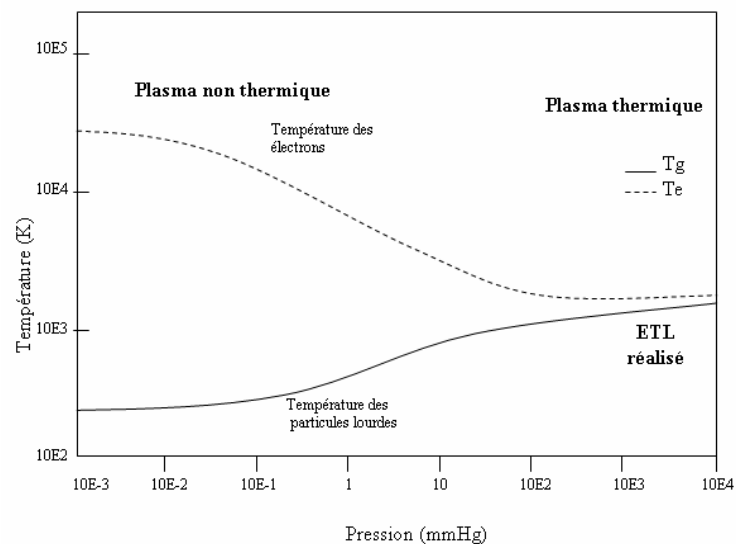


Figure II.1 : Evolution de la température des espèces lourdes (T_g) et des électrons (T_e) en fonction de la pression.

II.1.2. Quelques exemples de plasmas

Un plasma étant un gaz ionisé, il résulte de toute interaction entre la matière gazeuse et un vecteur d'énergie. D'une façon générale, tout transfert d'énergie à un gaz susceptible d'ioniser celui-ci sera source de plasma. Nous allons définir quelques types de décharges électriques qui sont utilisées pour générer un plasma.

II.2.1.1. Exemples de plasma thermique

L'arc soufflé : le gaz plasmagène est soufflé à travers un arc électrique créé entre deux électrodes connectées à un générateur haute tension délivrant un courant d'intensité supérieur à 10 A. Il s'extrait à grande vitesse un plasma dont la température peut dépasser 10000 K. L'intérêt de ce procédé est d'offrir une énergie très élevée et extrêmement concentrée, utilisable pour des opérations de découpage, de soudage et de fusion-projection de métaux réfractaires. Cette décharge est réalisée à pression atmosphérique ou légèrement supérieure [3].

La torche à plasma : cette source d'excitation admet comme principe de base le plasma d'arc. Si dans la flamme de l'arc, on injecte un gaz inerte (argon) à pression atmosphérique, le résultat d'une décharge dans ce gaz est la production d'un plasma thermique. L'argon ionisé a tendance à revenir à l'état fondamental en libérant une grande quantité d'énergie qui constitue un panache lumineux pouvant atteindre des températures de 5000 à 8000 K. Le jet de plasma est formé entre deux électrodes en carbone et une cathode en tungstène disposées en Y inversé. Un faible débit d'argon est injecté par les jaquettes des deux électrodes en graphite. Ce type de plasma est utilisé essentiellement pour les applications analytiques avec les techniques spectrales par plasma à couplage inductif (inductively-coupled plasma) [4].

II.1.2.2. Exemples de plasma non thermique

La décharge couronne : la décharge couronne est obtenue par application d'une différence de potentiel suffisante entre deux conducteurs de rayon de courbure très différents (pointe plan, fil-cylindrique). L'un des conducteurs présente une forte densité de charge électrique à son voisinage ; ceci engendre la formation d'une ionisation caractérisée par une émission lumineuse et sonore. D'une manière générale, la décharge couronne est observée au niveau de la pointe fortement chargée [5], et est obtenue à pression atmosphérique.

La décharge de type Glidarc : une technique facile à mettre en œuvre et présentant plusieurs avantages a été proposée par Czernichowski et al. [6] avec l'utilisation d'un arc glissant qui se déplace dans un écoulement de gaz entre deux électrodes divergentes. Le dispositif fonctionnant à la pression atmosphérique permet de réaliser des plasmas "tièdes". La décharge s'amorce à l'endroit où la distance entre les électrodes est la plus faible et ensuite glisse sous l'effet du flux de gaz vers les extrémités des électrodes. L'interaction entre l'arc et les espèces du gaz plasmagène entraîne la formation d'un plasma. C'est ce type de décharge que nous avons utilisé dans une partie de notre travail pour la protection des métaux contre la corrosion.

Les décharges générées par micro-ondes : le gaz plasmagène traverse une cavité résonnante dans laquelle se trouve une antenne qui émet un flux de micro-ondes dont la fréquence peut

être supérieure à 200 MHz. Le flux de micro-ondes fournit de l'énergie au gaz qui est transformé ensuite à l'état de plasma. Les plasmas générés par micro-ondes sont obtenus à basse pression et sont très énergiques. La densité électronique peut atteindre 10^{21} m^{-3} et une énergie électronique de quelques eV [7].

II.2. Les plasmas de type glidarc

II.2.1. Définition

Mis au point par Czernichowski et al [6,8], ce type de décharge est défini comme étant l'ensemble des phénomènes électrique, optique et acoustique qui se produisent entre les électrodes divergentes auxquelles on applique une différence de potentiel. La décharge s'amorce à l'endroit où la distance entre les électrodes est la plus faible et elle est ensuite chassée par le flux de gaz vers les extrémités des électrodes. Elle permet d'ioniser les molécules du milieu environnant et de créer ce que l'on appelle le plasma [9,10,11].

Le glidarc nous permet d'obtenir un plasma d'air humide si on utilise un flux d'air saturé en eau. Il est souvent nécessaire de refroidir les cibles que l'on veut traiter de façon à limiter l'effet thermique de la décharge [9,12].

II.2.2. Caractéristiques électriques du glidarc

Pour comprendre les différents régimes de fonctionnement des décharges obtenues par le Glidarc, on suppose le système utilisé équivalent à un circuit électrique contenant une résistance et un générateur haute tension (figure. II.2) [13].

La résistance R_c représente la résistance interne du générateur. L'arc électrique s'établit entre les électrodes à l'écartement minimal, ce qui provoque un passage de courant électrique et par conséquent une résistance relativement faible du plasma de gaz formé. L'énergie électrique fournie par le générateur haute tension est transformée en énergie thermique transmise aux molécules de gaz. Au fur et à mesure que l'arc électrique s'étale le long des électrodes, sa résistance augmente ainsi que sa tension aux bornes. Le comportement de l'arc est similaire à une résistance qui augmente avec sa longueur.

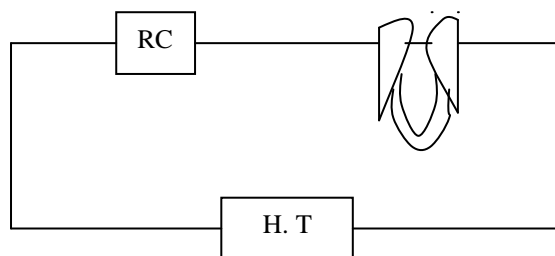


Figure II.2 : Circuit électrique équivalent du plasma glidarc

L'avantage de ce système est qu'il acquiert simultanément deux propriétés différentes : celle d'un plasma thermique en équilibre et celle d'un plasma "froid" hors équilibre. Ces deux types distincts peuvent être délimités dans l'espace par rapport au point d'amorçage de l'arc électrique [14,15]. Dans la zone d'amorçage de l'arc électrique, on a en général un plasma thermique en équilibre, tandis qu'à proximité de la zone d'extinction de l'arc, le plasma est "froid" et hors équilibre comme le montre la figure II.3.

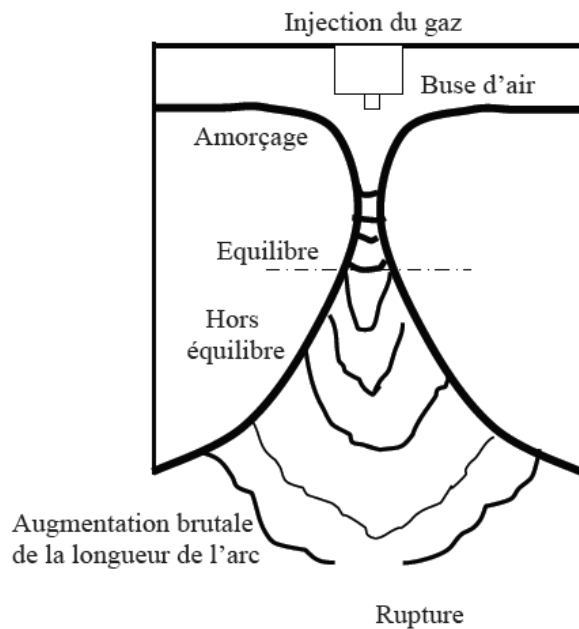


Figure II.3 : Plasma de type arc glissant ou glidarc.

II.2.3. Caractéristique du glidarc

Il est nécessaire de connaître les paramètres du dispositif de glidarc pour travailler dans des conditions constantes. Les principales caractéristiques du glidarc sont [12]:

- **la distance interélectrodes (e)**

A débit de gaz plasmagène constant, la variation de cette distance permet de déterminer d'une part la distance optimale permettant d'obtenir d'un volume plasmagène important et, d'autre part, de déterminer la distance maximale à partir de laquelle il n'y a plus d'établissement d'arc entre les électrodes, ce qui peut servir comme référence dans le cas du traitement d'une cible.

- **Le débit d'air (Q)**

En le faisant varier, un changement de couleur du volume plasmagène apparaît. En effet, pour un faible débit d'air (6 L/mn), une couleur jaune pâle que l'on peut associer à un plasma d'azote, est obtenue, tandis qu'un débit important (15 L/mn) génère une couleur rose

caractéristique d'un plasma d'oxygène. Cette différence se traduit principalement par une variation de la fréquence à laquelle se succèdent les arcs et par conséquent par une variation de la cinétique de réaction des espèces moléculaires présentes dans le plasma d'air.

- **Gaz plasmagène**

Les gaz plasmagènes utilisés peuvent être l'oxygène, l'azote, l'air...etc. L'air saturé en eau est le plus souvent utilisé pour le faible coût de l'opération. Ils peuvent générer les espèces oxydantes OH^\bullet et acidifiantes NO^\bullet .

II.2.4. Propriétés du glidarc dans l'air humide

Pouvoir acidifiant

Il est dû à la formation des acides nitreux HNO_2 et nitriques HNO_3 . Ceci a été démontré lors du traitement des solutions aqueuses par décharges couronne par Peyrous [16,17]. La production de ces acides se fait par l'hydratation directe dans la phase aqueuse ou par synthèse de l'acide nitreux par l'action des OH^\bullet sur le monoxyde d'azote [11,18,19].

Pouvoir oxydant

Les radicaux hydroxyles OH^\bullet sont en concentration plus importante que les espèces O_3 et HO_2^\bullet , car la présence d'humidité dans l'air plasmagène favorise la formation des radicaux OH^\bullet [11].

Pouvoir complexant

Les espèces créées au sein du plasma d'air humide réagissent entre elles et favorisent les réactions chimiques. Cette grande famille est constituée par les réactions de complexation [20].

II.2.5. Réactions chimiques dans un plasma d'air humide

Les réactions qui peuvent avoir lieu dans un plasma d'air humide sont décrites dans le tableau II.1 dessous

Tableau II.1 : Réactions chimiques en phases plasma [21].

Réactions d'excitation	$A + h\nu \rightarrow A^*$	Par photons
	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$	Par électrons
	$A + B \rightarrow A^* + B$	Par particules
	$A + B^* \rightarrow A^* + B$	Transfert d'états excités
Réactions d'ionisation	$A^- + h\nu \rightarrow A^* + e^-$	Photo ionisation
	$A + B \rightarrow A^* + e^- + B$	Par particules
Réactions de dissociation	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A$	Par photons
	$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$	Par électrons
	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$	Par particules
	$AB^* \rightarrow A + B$	
Réactions d'attachement	$A + e^- \rightarrow A^-$	
	$AB + e^- \rightarrow A^- + B$	
Réactions de désexcitation	$AB^* + e^- \rightarrow A + B + h\nu$	
Réactions de recombinaison	$A + A + B \rightarrow A_2 + B$	Entre atomes
	$A^+ + B^- \rightarrow AB$	Entre ions
	$A^+ + e^- \rightarrow A + h\nu$	Entre ions et électrons
	$A^\bullet + B^\bullet \rightarrow AB$	Entre radicaux

II.2.6. Composition chimique d'un plasma d'air humide

Les plasmas sont des milieux complexes. Une analyse spectroscopique complète s'avère nécessaire pour identifier les espèces constituant le plasma. La spectrométrie d'émission est l'une des méthodes expérimentales utilisées pour déterminer la nature et le niveau énergétique de ces espèces qui dépendent de la nature du gaz plasmagène. Peyrous a étudié les réactions chimiques dans les plasmas d'air sec et d'air humide [16,17]. Le système utilisé est une enceinte de gaz de 1,6 L soumise à une décharge couronne impulsionnelle en pointe positive d'une durée de $1,6 \cdot 10^{-10}$ s [16,17]. Dans le cas de l'air humide, ces espèces dérivent donc de N_2 , O_2 , et H_2O .

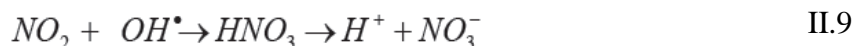
Des travaux [1,10,21] ont mis en évidence la présence d'ozone, d'oxydes d'azote et de radicaux NO^\bullet , OH^\bullet , et HO_2^\bullet .

Nous présentons ci-dessous quelques réactions chimiques envisageables dans le plasma d'air humide :

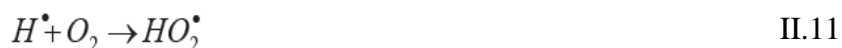
✓ *Formation d'ozone O_3* [17, 22,23]



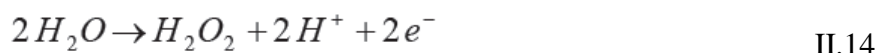
✓ *Formation d'acides nitrés et de NOx* [17,24,25]



✓ *Formation de radicaux primaires OH[•] et HO₂[•]* [17,23]



✓ *Formation d'eau oxygénée H₂O₂* [16,26]



II.2.7. Réactivité des espèces gazeuses dans un plasma d'air humide

La formation d'acide nitreux et nitrique résulte de la présence simultanée d'oxydes d'azote et de vapeur d'eau. Il s'ensuit que des propriétés acidifiantes à l'interface plasma – solution peuvent être prévues. Par ailleurs, plusieurs entités gazeuses formées dans le plasma d'air humide interviennent dans des systèmes oxydo-réducteurs de potentiel standard très élevé. Le Tableau II.2 rassemble les potentiels standards (E°) de quelques couples oxydo-réducteurs.

Les espèces chimiques gazeuses présentent une réactivité chimique élevée. A titre d'exemple le radical hydroxyle OH[•] est une espèce fortement oxydante ($E^\circ = 2,85 \text{ V/ENH}$) capable de dégrader les molécules organiques.

Tableau II.2 : Potentiels standard de quelques couples rédox présents dans le plasma d'air humide [27-29].

$OH^\bullet + H^+ + e^-$	\rightleftharpoons	H_2O	2,85
$O_{(gaz)} + 2H^+ + 2e^-$	\rightleftharpoons	H_2O	2,42
$O_3 + 2H^+ + 2e^-$	\rightleftharpoons	$O_2 + H_2O$	2,07
$OH^\bullet + e^-$	\rightleftharpoons	OH^-	2,02
$HO_2^\bullet + 3H^+ + 3e^-$	\rightleftharpoons	$2H_2O$	1,70
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	\rightleftharpoons	$2H_2O$	1,68
$O_3 + 6H^+ + 6e^-$	\rightleftharpoons	$3H_2O$	1,51
$HO_2^\bullet + H^+ + e^-$	\rightleftharpoons	H_2O_2	1,50
$O_2 + 4H^+ + 4e^-$	\rightleftharpoons	$2H_2O_{(liq)}$	1,23
$NO_2 + H^+ + e^-$	\rightleftharpoons	HNO_2	1,09
$NO_2 + 2H^+ + 2e^-$	\rightleftharpoons	$NO + H_2O$	1,05
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	\rightleftharpoons	$HNO_2 + H_2O$	0,96
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	\rightleftharpoons	$NO + 2H_2O$	0,92

II.2.8. Propriétés chimiques des espèces présentes dans un plasma d'air humide

Récemment, la technique de décharge d'air humide a été appliquée pour le traitement de la matière condensée. Des propriétés chimiques remarquables ont été mises en évidence [30], telles des propriétés acides et oxydantes observées et mesurées dans des solutés [31-33]. Ces propriétés sont directement liées à la composition du gaz utilisé.

Dans le cas de l'air humide, les espèces actives dérivent de O_2 , N_2 et H_2O . La figure II.4 montre que les propriétés oxydantes de la décharge sont principalement dues aux radicaux hydroxyles, alors que les radicaux NO^\bullet sont à l'origine de la formation des espèces à pouvoir acide tels HNO_2 et HNO_3 .

Le radical OH^\bullet est l'oxydant le plus fort ($E^\circ(OH^\bullet/H_2O) = 2,85 \text{ V/ENH}$) et est responsable des réactions d'oxydation.

Par ailleurs, Benstaali *et al.* [13] a montré que le radical hydroxyle est présent dans le plasma d'air humide avec une densité plus importante que celle des radicaux NO^\bullet . D'autres espèces à

potentiel élevé sont présentes, telles HO_2^\bullet , H_2O_2 et O_3 qui contribuent à augmenter le pouvoir oxydant du plasma d'air humide.

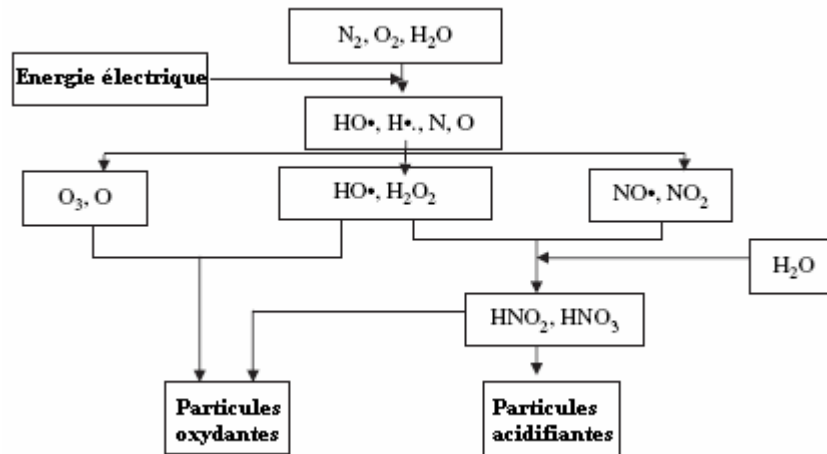


Figure II.4 : Principales espèces moléculaires dans un plasma d'air humide [34]

Les entités créées dans et par la décharge peuvent induire en solution des propriétés chimiques variées, qui ont été identifiées aux grandes familles de réactions [35].

Les effets produits lors de l'interaction du plasma avec une cible aqueuse auront une incidence sur le comportement d'une surface métallique recouverte d'un film d'eau adsorbé et exposé au plasma. La compréhension de l'interaction d'un plasma d'air humide avec une surface solide s'avère de ce fait nécessaire pour expliquer les modifications des propriétés de surfaces métalliques exposées au plasma d'air humide.

II.2.9. Mécanisme d'interaction plasma –surface

L'interaction plasma-solide est une technique couramment utilisée pour le traitement des surfaces métalliques, le dépôt de couches minces, la gravure en micro-électronique, le traitement des poudres ou encore d'autres applications [13,36-38].

L'interaction du plasma d'air humide avec la surface d'échantillons de cuivre a mis en évidence, la formation de couches barrières d'oxydes de cuivre (CuO et Cu_2O) [39]. Le traitement des surfaces d'aciers inoxydables (304L et 316L) et d'aciers doux par plasma d'air humide à pression atmosphérique a mis en évidence l'apparition d'une couche passivante formée en majorité d'hydroxyde de fer [13,40].

L'interaction plasma - surface métallique peut être exploitée si on arrive à comprendre et maîtriser les mécanismes cinétiques résultant des interactions des particules excitées avec la surface étudiée. Dans le cas des gaz contenant plusieurs types de particules réactives (neutres, chargées, photons), il est rare, sinon impossible, de trouver des fondements théoriques pour ce

type d'interaction plurielle avec une surface. Le type des interactions dépend de la nature de la surface et des espèces incidentes qu'elles soient chargées, radicalaires ou neutres. Les mécanismes réactionnels élémentaires dépendent de plusieurs facteurs tels que :

- Flux incident sur la surface
- Interaction des espèces incidentes sur la surface

II.2.9.1. Flux incident sur la surface [41]

Il est important de quantifier et de connaître la nature des espèces présentes dans le flux incident de plasma qui va réagir avec la surface métallique. Si les particules neutres prédominent, alors ce type de plasma peut être utilisé préférentiellement pour le dépôt de couche mince.

Le flux des espèces incidentes Γ (neutres et ions) par unité de temps est donné par la relation :

$$\Gamma_{\text{neutres}} = n_0 (8 k T_g / \pi m_0)^{1/2} \quad \text{II.18}$$

$$\Gamma_{\text{ions}} = \Gamma_{\text{électrons}} = 0,4 n^- (k T_{e^-} / m^+)^{1/2} \quad \text{II.19}$$

Où n_0 et n^- désignent respectivement les densités des neutres et des ions dans le plasma, T_g et T_{e^-} désignent les températures des neutres et des électrons et, m_0 , m^+ désignent les masses respectives des neutres et des ions. Si l'on suppose le plasma formé d'une seule espèce et la dissociation négligeable, on peut considérer que $m_0 = m^+$ et $A = 0,4 (8/\pi)^{1/2}$. Le rapport des flux des neutres sur celui des espèces chargées devient :

$$\Gamma_{\text{neutres}} / \Gamma_{\text{ions}} = A (n_0/n^-) (T_g/T_{e^-})^{1/2} \quad \text{II.20}$$

Ce rapport varie entre 10 et 10^3 ; le flux des particules neutres est largement prédominant

II.2.9.2. Interaction des espèces incidentes sur la surface

La nature des espèces incidentes joue un rôle très important dans l'interaction avec la surface métallique.

Interaction neutre –surface [41]

L'interaction d'une molécule neutre avec une surface peut être caractérisée par deux aspects :

1) l'aspect énergétique, caractérisé par un potentiel d'interaction de la molécule avec chaque atome de la surface du solide. Cette interaction élémentaire, résulte d'une force attractive de type Van der Waals et d'une force répulsive d'origine quantique à courte distance. La particule est adsorbée à la position correspondant au minimum de l'énergie potentielle et continue à osciller autour de sa position d'équilibre en conservant sa mobilité dans un plan parallèle à la surface en l'absence d'apport énergétique extérieur. Ceci n'est

valable que si la surface est supposée homogène. L'arrivée d'une seconde particule à la surface ayant déjà adsorbé une particule ne se comporte pas de la même façon car le potentiel d'interaction sera légèrement modifié par rapport au premier. Dans le cas où la particule incidente est une molécule et où les forces d'adsorption sont du même ordre de grandeur ou supérieures à la force de liaison inter-atomique dans la molécule, l'adsorption en tant que somme d'atomes individuels sera favorable.

2) l'aspect cinétique de la particule concerne le comportement d'une particule incidente ayant une énergie cinétique E_c faible vis à vis des puits de potentiel considérés. Le temps de séjour d'une molécule sur une surface peut être exprimé par la forme suivante [42] :

$$\tau' = \tau'_0 \exp(E_d/kT) \quad \text{II.21}$$

Où E_d est l'énergie de désorption, k : la constante de Boltzmann, T : la température, τ'_0 : le temps caractéristique des vibrations de photons du matériau qui est de l'ordre de 10^{-13} secondes.

Pour des temps de séjour entre 1 et 10^4 secondes, on ne peut pas admettre que l'adsorption soit permanente.

Interaction ion-surface [41]

L'interaction ion-surface peut se caractériser par un transfert de charge entre la particule incidente et la surface. L'ion incident possède une énergie suffisamment importante pour interagir avec la surface du matériau mais également en profondeur. Ces interactions peuvent provoquer des réactions secondaires importantes (implantation d'ions, diffusion des atomes de la cible, pulvérisation de particules chargées et neutres) comme le montre la figure II.5.

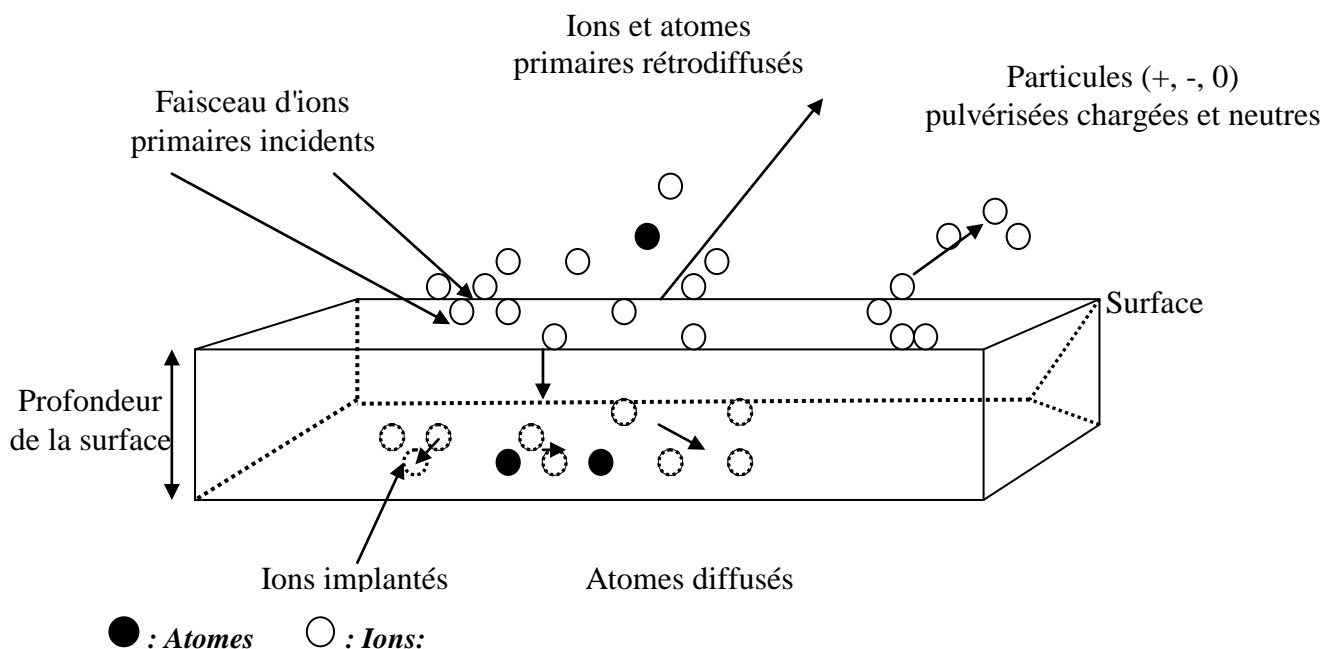


Figure II.5 : Réactions secondaires significatives résultant de l'interaction ion-surface.

Lorsque l'ion incident M^+ s'approche d'une surface métallique (S), il peut se neutraliser par transfert de charge suivant le mécanisme réactionnel de la réaction II.22 [41].



Pulvérisation ou émission de neutres [41]

Les espèces incidentes à la surface de l'échantillon peuvent provoquer une érosion de ce dernier à cause de l'émission d'atomes de la surface résultant du ralentissement de l'ion incident dans la cible.

Cette première partie portait sur les plasmas non thermiques et plus particulièrement sur les plasmas d'air humide à pression atmosphérique de type glidarc, et présentait leurs propriétés chimiques ainsi que leur interaction avec les substrats métalliques. Dans une seconde partie, nous allons présenter les plasmas générés par micro-ondes. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur leur utilisation pour réaliser des dépôts chimiques en phase vapeur. Une partie de ce travail portant sur les dépôts organosiliciés, nous rappellerons également ce qu'est la polymérisation de monomère assistée par plasma.

III.3. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

III.3.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le principe général de la technique de dépôt chimique en phase vapeur, (CVD: Chemical Vapour Deposition) est de transporter en phase vapeur des molécules et de les faire réagir sur/ou au voisinage d'une surface chauffée pour fournir l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction de dépôt et également pour permettre une mobilité suffisante des espèces. Cette réaction chimique conduit à la formation d'un produit solide sous forme d'un film mince [43]. Les molécules contenant les éléments du matériau à déposer sont appelées précurseurs.

Un modèle cinétique global caractérisé par les étapes élémentaires indiquées sur la figure II.6 permet de décrire un procédé CVD :

- ✓ Transport du précurseur au-dessus du substrat
- ✓ Diffusion du précurseur à travers la couche limite vers la surface du substrat
- ✓ Adsorption du précurseur sur la surface du substrat
- ✓ Diffusion des espèces sur la surface du substrat
- ✓ Réaction de surface : formation du matériau et des espèces gazeuses
- ✓ Désorption des espèces produites
- ✓ Diffusion des résidus gazeux à travers la couche limite, évacuation

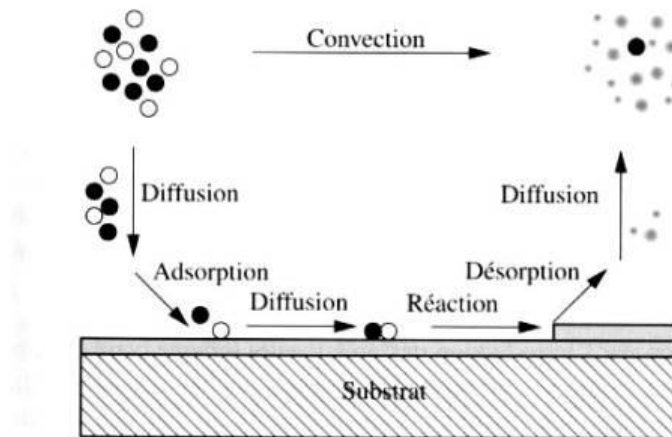


Figure II.6 : Illustration de diverses étapes d'un procédé CVD.

Cette technique exige un contrôle très précis de la température du substrat, de la pression totale, ainsi que des pressions partielles et des débits des différents composants de la phase gazeuse. La CVD thermique classique qui vient d'être décrite a donné naissance à un grand nombre de variantes dérivées, désignées par des acronymes :

- MOCVD (utilisation d'organo-métallique) [43, 44]
- PECVD (assistée par un plasma) [45],
- AACVD (atomisation du précurseur dans un aérosol) [46],
- Laser CVD (utilisation d'un faisceau d'électrons ou d'ions) [47],
- ALCVD (Atomique Layer CVD) [48],

Le but de ces diverses techniques est à la fois de diminuer la température de dépôt (qui dans le cas de la CVD thermique est de l'ordre de $1000\text{ °C} \pm 400\text{ °C}$) et de modifier la vitesse de croissance.

Nous limitons notre étude à la technique PECVD qui est la technique utilisée dans une partie de ce travail qui concerne des dépôts obtenus par polymérisation assistée par plasma du précurseur. Aussi l'étude bibliographique sera-t-elle limitée à la polymérisation plasma.

III.3.2. Polymérisation-plasma

La polymérisation assistée par plasma est un procédé de préparation de matériaux, le plus souvent amorphes, sous forme de films minces à la surface d'un substrat. Cette technique est également connue sous l'appellation Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD) ou Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). Les matériaux obtenus par polymérisation plasma sont très différents des polymères conventionnels et constituent une nouvelle gamme de matériaux. La polymérisation plasma a été traitée comme une extension

de la polymérisation en tant que concept et comme une nouvelle technologie de préparation de films minces d'un point de vue pratique. Il y a un fossé conceptuel entre ces deux approches qui handicape beaucoup la véritable compréhension de la polymérisation plasma et l'utilisation de cette technologie.

On sait depuis la fin du XIXe siècle, que des composés organiques injectés dans un plasma de décharge forment un dépôt solide aux propriétés tout à fait particulières [49]. Ces dépôts étaient alors jugés comme d'indésirables produits de réaction et peu d'attention fut consacrée à leurs propriétés. Ce n'est qu'à partir des années 1960 que ce type de matériau formé dans un plasma est reconnu comme polymère et le procédé d'élaboration appelé « polymérisation plasma ». Durant les premiers développements, la polymérisation plasma était assimilée à une méthode exotique de polymérisation. On la considère aujourd'hui comme un important procédé de formation de matériaux entièrement nouveaux. Ces matériaux formés par polymérisation plasma sont à la fois différents des polymères conventionnels et différents des matériaux inorganiques : ils se situent entre les deux.

III.3.2.1. Principe

Le principe général de la technique est celui du dépôt chimique en phase vapeur. Le plasma dissocie le précurseur (monomère organique gazeux) en espèces réactives transportées jusqu'au substrat et adsorbées à sa surface. Ces espèces adsorbées peuvent réagir entre elles ou avec les espèces présentes dans la phase gazeuse, ce qui conduit à la formation d'un produit solide sous forme d'un film mince [43]. Les énergies de dissociation des espèces et d'activation des réactions sont obtenues par apport thermique. Donc en polymérisation plasma, l'énergie est apportée par l'utilisation du plasma froid qui permet, entre autres, des réactions à la température ambiante.

La polymérisation plasma peut être reconnue comme un moyen spécial de préparer des polymères uniques qui ne peuvent pas être obtenus par les autres méthodes.

Elle permet d'obtenir des dépôts à des températures relativement basses (entre 300 et 600K) et peut être modélisée par une suite d'étapes élémentaires [50]. La figure II.7 montre ces étapes.

- Adsorption à la surface par physisorption [51-53].
- Création de sites radicalaires en surface (bombardement ionique) [54,55].
- Mobilité des espèces en surface (en fonction de la température).
- Dépôt par chimisorption de radicaux de type C_nH_y sur les sites radicalaires.
- Passivation des radicaux par des atomes H [55].
- Réticulation par liaisons entre deux radicaux [55,56].

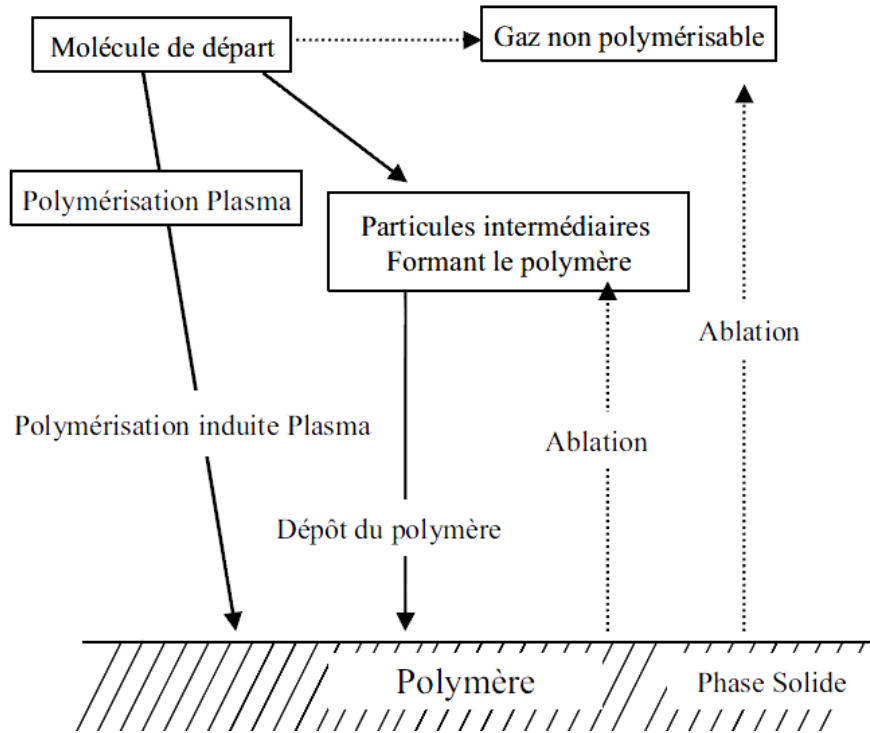


Figure II.7 : Schéma du mécanisme de la polymérisation plasma [57]

III.3.2.2. Interaction plasma-surface

En ce qui concerne la polymérisation, deux mécanismes sont proposés dans la littérature. Il s'agit du mécanisme d'amorçage et de la croissance pas à pas, appelé *Rapid Step Growth Polymerization*, de Yasuda [57].

Dans le cas du mécanisme d'amorçage, les ions et les radicaux formés par collisions électroniques amorcent la polymérisation. Par collision, ces espèces de première génération forment des espèces de deuxième génération. Le processus se poursuit ensuite en phase gazeuse ou sur les surfaces à proximité du plasma, en fonction de l'adsorption du monomère ou des radicaux.

Dans le cas du mécanisme de croissance pas à pas, la polymérisation à partir d'un monomère M_i fait intervenir un ou deux sites réactifs. Les espèces croissent par recombinaison des sites actifs ou par addition du monomère, le produit subissant des cycles successifs d'activation ou de désactivation. La figure II.8 qui présente le mécanisme de dépôt plasma proposé par Yasuda [57] regroupe ces cycles.

L'espèce activée, pouvant participer à une réaction chimique par liaison covalente, est notée $M\bullet$ et celle ayant deux liaisons activées est représentée par $\bullet M\bullet$. Les espèces M_j et M_k sont des molécules de tailles différentes formées à partir du monomère initial M_i .

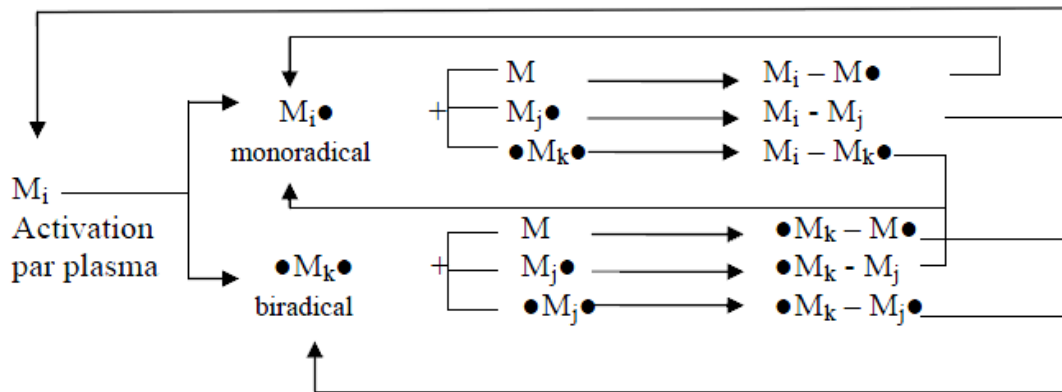


Figure. II.8 : Représentation schématique du mécanisme de dépôt plasma par Yasuda [57].

Les interactions surface-plasma sont au moins aussi importantes que les interactions entre espèces de la phase gazeuse dans le processus de dépôt par plasma. Parallèlement au processus de croissance, toute surface en contact avec un plasma est continuellement soumise au bombardement des espèces activées de la phase gazeuse conduisant à des effets qui interviennent de façon plus ou moins marquée dans le procédé global d'élaboration du matériau. En particulier, l'énergie des ions est dépendante de la fréquence plasma : plus la fréquence est élevée plus les interactions des ions est faible (au-dessus de 1MHz les ions sont gelés).

Certaines interactions surface-plasma ont des influences particulièrement remarquables sur la structure du film élaboré. Ainsi, la surface d'un substrat est systématiquement soumise à des réactions de réticulation et de fonctionnalisation avant d'être recouverte du dépôt solide. De tels phénomènes induisent la formation de liaisons chimiques entre le substrat et le dépôt favorisant l'adhérence de celui-ci. Cet effet est l'un des rares effets secondaires bénéfiques vis à vis du processus de dépôt. L'effet parasite le plus remarquable est relatif à la dégradation par bombardement du film en croissance. Les phénomènes de formation du dépôt et d'ablation sont compétitifs et simultanés [58]. Le procédé global peut basculer préférentiellement vers l'un ou l'autre des deux phénomènes selon la concentration d'espèces activées dans la phase gazeuse. Lorsque toute l'énergie fournie par la décharge électrique est nécessaire à l'activation des molécules de monomères, le processus de dépôt est prépondérant. Lorsqu'au contraire, une partie de l'énergie est destinée au bombardement du substrat, le phénomène d'ablation prédomine.

III.3.2.3. Paramètres influents sur les propriétés physico-chimiques des dépôts

Contrairement aux procédés chimiques conventionnels, le type de matériau obtenu par plasma ne dépend pas uniquement de la nature du précurseur, mais d'autres paramètres aux effets plus importants sur le phénomène de dépôt peuvent influencer :

□ Le choix précurseur

Le procédé plasma ne nécessite pas l'utilisation de précurseurs contenant des liaisons insaturées. De ce fait, la grande majorité des composés organiques ayant des pressions de vapeurs supérieures à plusieurs mbar aux températures d'utilisation peuvent être employés, même s'ils sont introduits dans le plasma à seulement quelques dizaines de degrés Celsius.

L'injection de précurseur directement dans la décharge ou en dehors de celle-ci (injection dans la zone post-décharge) donne des films déposés de nature différente.

- Dans le premier cas (figure II.9.a) : l'injection de précurseur se fait directement dans la zone de décharge. Les modes de dépôts et gravures seront en concurrence, ce qui peut, dans certaines conditions, endommager le film déposé.

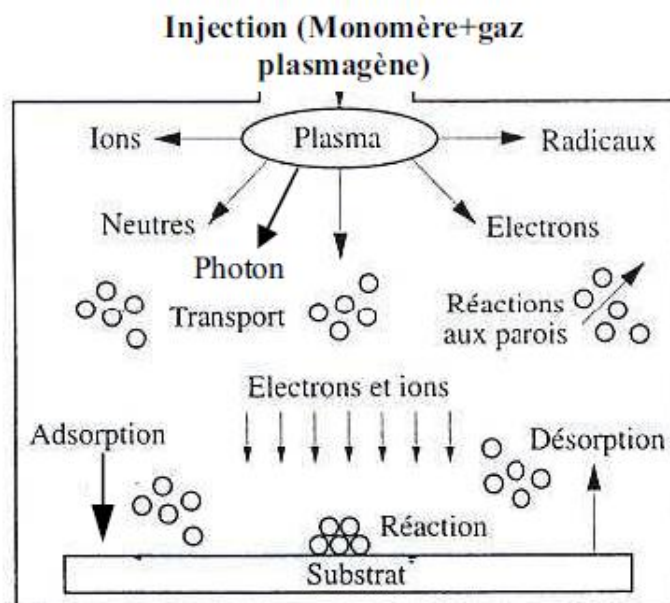


Figure II.9.a : Schéma montrant l'injection du précurseur dans la zone de décharge d'un plasma [59].

- Le deuxième cas (figure II.9.b) : l'introduction de précurseur se fait dans la zone de plasma ou de préférence dans la zone de post-décharge lointaine [60]. Les modes de dépôts sont prédominants.

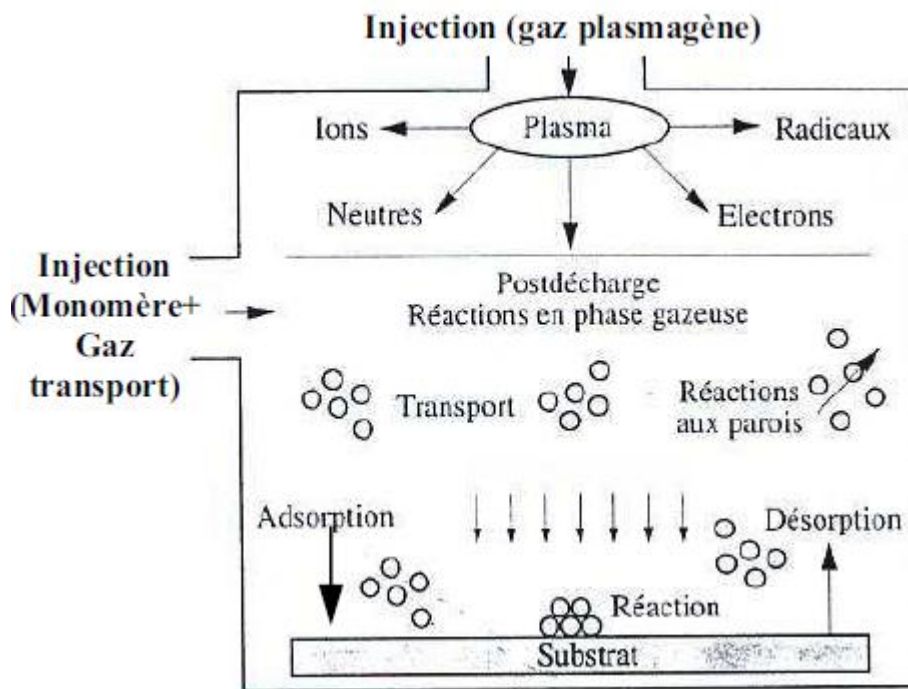


Figure II.9.b : Schéma montrant l'injection du précurseur dans la zone de post-décharge d'un plasma [59].

❑ La géométrie de l'enceinte

Le volume, la forme et la taille de l'enceinte de dépôt, la localisation de la zone d'excitation, l'emplacement du substrat et la zone d'introduction du monomère modifient les paramètres de transport des espèces intervenant dans le processus de dépôt [61].

❑ La puissance injectée

L'augmentation de la puissance du champ exciteur revient à accentuer le phénomène de dissociation et donc à augmenter la quantité d'espèces réactives. S. Abou Rich et al.[62] ont effectué une étude sur l'influence de la puissance micro-onde transférée à un plasma d'azote sur la croissance de dépôts obtenus par polymérisation plasma du TMDSO (Tetraméthyledisiloxane). Les conditions opératoires du plasma sont maintenues constantes à l'exception de la puissance (200, 300 et 400 W). Aux plus hautes puissances, les films croissent plus rapidement grâce à la richesse du milieu réactionnel en atomes d'azotes qui favorisent l'activation d'un plus grand nombre de molécules de TMDSO.

❑ La Température du substrat

L'augmentation de la température du substrat favorise la mobilité de surface et la désorption des espèces adsorbées. Ceci conduit à une diminution de la vitesse de croissance et à une augmentation de la réticulation [63].

□ La pression dans le réacteur

Dans le cadre de dépôt par plasma, une bonne qualité des dépôts est assurée par le choix d'une pression optimale : elle doit être suffisamment élevée pour favoriser les réactions en phase gazeuse et limiter le bombardement néfaste du substrat, mais pas trop pour éviter la formation de poudre dans le réacteur.

□ Le paramètre composite de Yasuda W/FM

Le dépôt par plasma est basé sur les réactions entre les espèces réactives présentes dans un plasma. Ces dernières sont formées lors de l'activation du précurseur. Elles sont contrôlées par la puissance injectée dans le plasma (W) et la quantité de molécules se partageant cette énergie pour se fragmenter (représentée par la masse molaire M du précurseur (en g.mol⁻¹) et son flux F (en mol. min⁻¹). Le paramètre W/FM a été introduit par Yasuda en 1973 [64] et représente la quantité d'énergie apportée par unité de masse du précurseur. Les dépôts obtenus par plasma sont souvent largement dépendants du facteur W/FM et l'on distingue trois type de régimes :

- 1- *W/FM faible* ($< 10^{-6}$ J/Kg), le plasma est caractérisé par un déficit d'énergie. Les molécules de précurseur sont peu fragmentées dans le plasma et la structure du précurseur est en général largement conservée. Les dépôts formés dans cette région sont fortement carbonés et hydrogénés et peu réticulés : ce sont des polymères plasma.
- 2- *W/FM élevé* ($>10^{-5}$ J/Kg), le plasma est caractérisé par un déficit de précurseur. La molécule du précurseur est fortement fragmentée et les dépôts obtenus dans ces conditions sont en général très peu hydrogénés. Ils sont inorganiques et fortement réticulés.
- 3- *W/FM intermédiaire* (entre 10^{-6} et 10^{-5} J/Kg), il y a un équilibre entre puissance fournie et quantité de précurseur injecté, avec les propriétés des matériaux qui restent relativement stables dans toute cette zone.

Les décharges micro-ondes constituent une forme intéressante de source plasma, car elles allient la compacité à l'efficacité du transfert de puissance. Leur utilisation dans l'azote en écoulement à basse pression connaît un essor constant du fait des fortes densités d'espèces actives ainsi générées, tels les atomes d'azote, mais aussi, les molécules électroniquement et vibrationnellement excitées. La première partie de notre travail est consacré aux revêtements assistés par plasma d'azote en écoulement, pour cela, il est intéressant de connaître les caractéristiques de ce plasma.

III.3.2.4. Caractéristiques d'un plasma d'azote en écoulement

Les caractéristiques physico-chimiques d'une décharge et d'une post-décharge d'azote en écoulement sont fortement inhomogènes [65,66]. Les différentes zones le long de l'axe de l'écoulement sont représentées sur la figure II.10.

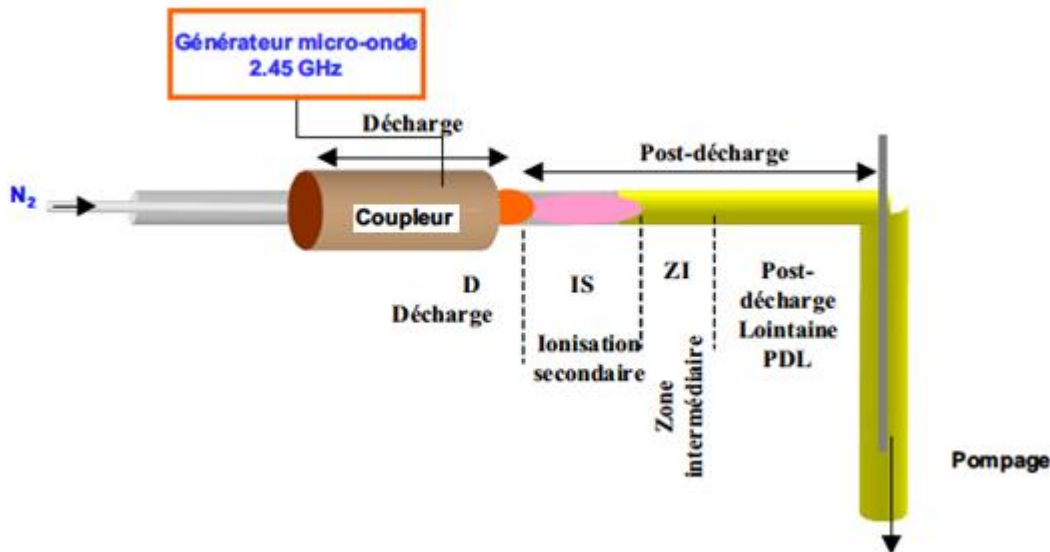


Figure : II.10 : Différentes zones caractéristiques d'un plasma d'azote en écoulement.

La décharge est une zone de très forte luminosité dans laquelle un plasma est entretenu.

Ce plasma est caractérisé par des températures de l'ordre de 1000 K et des concentrations très élevées d'espèces excitées [67]

La post-décharge a fait l'objet de nombreuses études au laboratoire P2M de l'université de Lille1 [68-70]. Trois zones principalement ont été mises en évidence dans un plasma d'azote en écoulement obtenu à 2450 MHz pour des pressions de quelques centaines de Pa (figure II.10)

- **Zone d'ionisation secondaire (IS) :** Malgré l'absence de champ électrique excitateur, cette zone contient des particules chargées en quantités significatives résultant d'une ionisation hors champs électrique. Elle apparaît après un espace sombre et son aspect est de couleur rose. Elle est également riche en atomes d'azote et molécules électroniquement vibrationnellement excités.
- **Zone intermédiaire (ZI) :** Elle se situe entre la zone d'ionisation secondaire et la post décharge lointaine. Elle est de couleur rose jaunâtre.
- **Post décharge lointaine (PDL) :** elle se situe en aval de la précédente. Exempte d'électrons et de particules chargées, elle n'est constituée que d'espèces neutres. Elle est à température ambiante. Cette zone présente une luminescence jaune désignée

généralement sous le nom de luminescence de Lewis-Rayleigh [71]. L'observation spectroscopique montre qu'elle est due au premier système positif de l'azote correspondant à la transition entre deux états électroniquement excités de la molécule d'azote :



Du point de vue de la préservation de la surface du substrat, la PDL semble intéressante parce qu'elle n'est constituée que d'espèces neutres. Les principales espèces présentes dans la PDL d'un plasma d'azote en écoulement sont les atomes d'azote à l'état électronique fondamental N (4S), les molécules d'azote vibrationnellement excitées dans l'état électronique fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+ v)$ et, dans une moindre mesure, les molécules d'azote vibrationnellement excitées dans l'état triplet $N_2(A^3\Sigma_\mu^+ v)$ [71]. Ces espèces actives à longue durée de vie résultent d'une cinétique complexe initiée dans la décharge et sont transportées dans la post-décharge par le flux [71].

III.3.3. Dépôt de couche mince organosiliciée par plasma basse pression

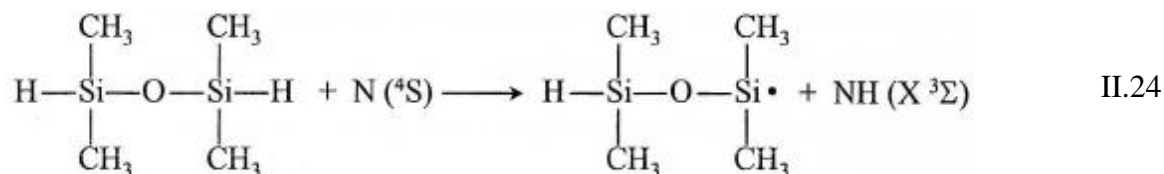
Les couches minces, organiques ou inorganiques, obtenues par voie chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) à partir de précurseurs organosiliciés utilisés seuls ou en mélange avec de l'argon ou de l'oxygène, ont fait l'objet de multiples études depuis une trentaine d'années [58,62,64,72]. Les polymères déposés par cette technique (appelés polymères plasma) ont suscité un grand intérêt et conduit à de nombreux développements durant ces deux dernières décennies, dans des domaines aussi variés que l'optique [73-76], l'effet barrière au gaz [77,78], [79] les membranes, les couches de protection contre la corrosion [72,80]. Elles sont aussi intéressantes pour leur excellente résistance thermique [81,82] et leurs propriétés diélectriques et mécaniques [83,84]. La sûreté, le coût relativement bas et les propriétés physique et chimique font partie des avantages des organosiloxanes par rapport aux autres monomères contenant du Si. Le tétraméthylsiloxane est un des organosiloxanes les plus utilisés avec l'hexaméthylsiloxane (HMDSO). Les dépôts par procédés plasmas à base de TMDSO font l'objet de nombreuses études incluant le diagnostic de la phase gaz qui permet de comprendre les mécanismes réactionnels impliqués plasma et la caractérisation du film [62,66].

II.3.3.1. Mécanismes de polymérisation du TMDSO dans une PDL d'azote

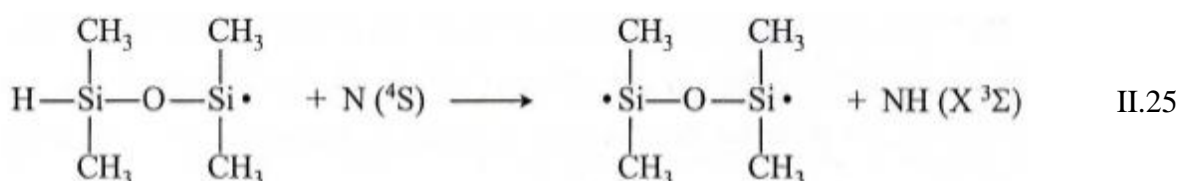
Les radicaux sont principalement responsables de la polymérisation à cause de leur grande concentration relative, quel que soit le mécanisme de formation des films. Callebert et al [84] ont introduit dans une PDL d'azote le mélange TMDSO/O₂. Ils ont montré que le mécanisme

de polymérisation du TMDSO se fait en trois étapes : une étape d'initiation, une étape de propagation, et une étape de terminaison [84].

La première étape consiste en l'abstraction d'un atome d'hydrogène labile par un atome d'azote pour former un monoradical suivant le mécanisme suivant :



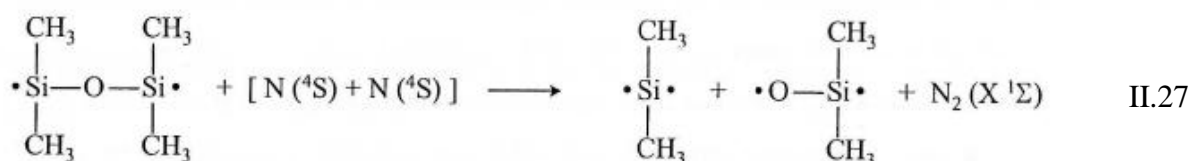
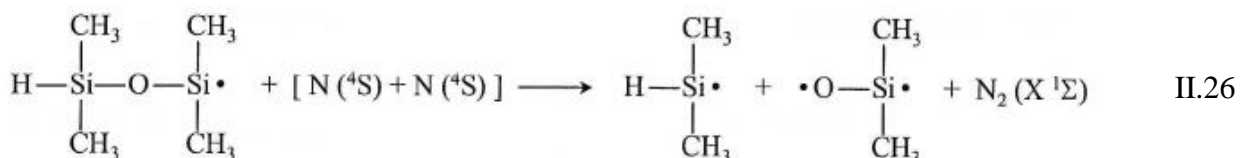
Cette réaction peut être suivie par l'abstraction d'un deuxième hydrogène menant à la

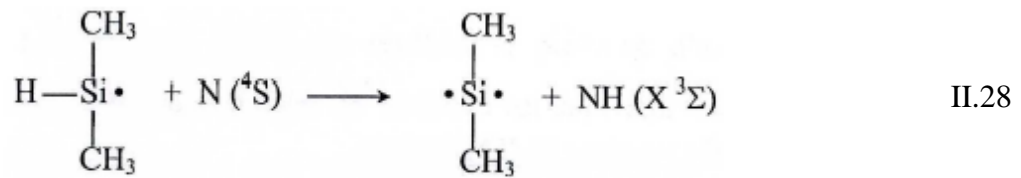


formation d'un autre radical suivant ce mécanisme

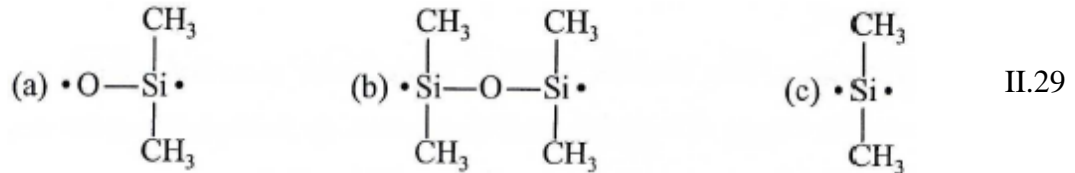
Le monoradical peut se fragmenter par collision avec deux atomes d'azotes. Cette fragmentation peut être renforcée par l'effet inductif des groupes méthyle suivant les deux mécanismes suivants :

Le radical H-Si(CH₃)₂ peut réagir avec atome d'azote par abstraction d'un atome d'hydrogène suivant la réaction :





Les principaux radicaux provenant de la dégradation du monomère sont :



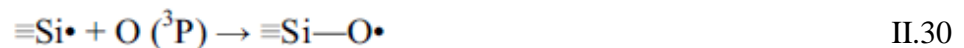
Le radical (a) ou sa forme isométrique, le dimethylsilanone $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{O}$, principal produit de dissociation du TMDSO [84], est très réactif dans un processus de polymérisation.

En présence d'oxygène, la structure de dépôt de type polysiloxane indique la présence de groupes méthyle et silanol.

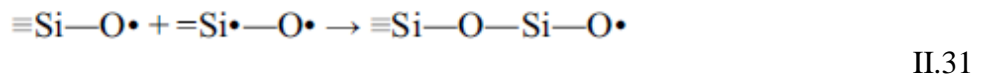
Les atomes d'oxygène, très réactifs, sont en compétition avec les atomes et les molécules d'azotes dans les étapes d'initiation et d'abstraction de méthyle. Dans les étapes d'initiation, l'abstraction d'hydrogène par l'oxygène donne $-\text{OH}$ et H_2O .

- Étape de propagation

L'oxygène peut réagir rapidement avec les radicaux (a), (b), et (c) comme suit :



Les radicaux (b) et (c) participent donc à la polymérisation de façon très efficace :



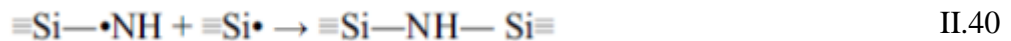
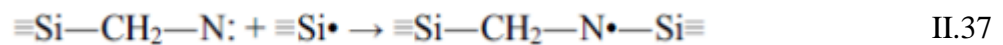
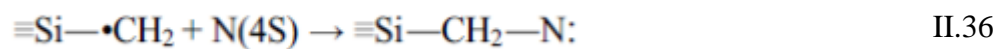
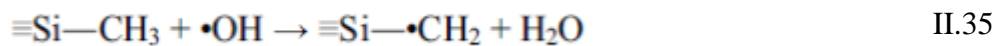
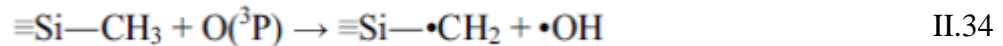
- Étape de terminaison



En présence d'oxygène, les radicaux étant plus longs, la vitesse de croissance des épôts est plus élevée.

- Fixation d'azote

Les spectres infrarouges révèlent la présence d'azote dans une structure silazane $\equiv\text{Si-NH-Si}\equiv$ lorsque le débit de TMSO est supérieur ou égale à celui d'oxygène non nul. Cette fixation d'azote a donc besoin d'intermédiaire oxygène pour avoir lieu. L'intermédiaire le plus probable est le groupe hydroxyle OH^\bullet , comme le montrent les réactions suivantes :



Cette fixation d'azote demeure néanmoins peu importante et la stabilité des ponts Si-NH-Si est fragile du fait de l'hydrolyse.

II.4. Conclusion

Ce rapide tour d'horizon des décharges électriques dans les gaz montre la diversité de cet objet physique que l'on appelle plasma. L'aspect visuel de ces plasmas est souvent magique pour celui qui les voit la première fois.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les deux catégories différentes de plasmas qui ont été utilisées dans ce travail :

- Le plasma d'air humide de type glidarc, à pression atmosphérique qui génère des radicaux de pouvoir oxydant très élevé, pour qu'il puisse réagir avec le substrat formant une couche de conversion de type $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pour les aciers doux par exemple [73]. L'étude des propriétés du plasma d'air humide a permis de mettre en évidence ce pouvoir oxydant. Ces propriétés ont été exploitées dans ce travail pour le traitement d'une surface d'acier au carbone (C75).

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Deposition) permet d'obtenir des composés organosiliciés par polymérisation plasma. Le principe général consiste à faire réagir en phase gazeuse des molécules et atomes susceptibles de conduire à la formation d'un produit solide suite à une activation des réactions

par plasma micro-onde. Les propriétés du plasma micro-onde vont conditionner les réactions en phase gazeuse (phase homogène) créant les espèces susceptibles de réagir à la surface du substrat (phase hétérogène). En agissant sur le plasma, il est donc possible de modifier ces réactions (qualitativement et quantitativement) et de contrôler la nature et les propriétés du matériau déposé. La technique permet de disposer d'un système où tous les paramètres opérationnels (pression de travail, puissance plasma, débit et nature des gaz, etc.) vont agir sur la croissance du matériau et permettre ainsi un contrôle très fin de son élaboration.

II.5. Bibliographie

- [1] J.S. Clements, M. Sato, R.H. Davis, « Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water » IEEE Trans. Ind. Appl. 23 (1987) 224.
- [2] A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney, « Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulse corona discharge in aqueous solution », J. Hazard. Mater. 41 (1995) 3.
- [3] J. Perrin, J. Schmit, « Réactivité dans les plasmas (diagnostique des plasmas réactifs) », Ed. de Physique, (1983) 93.
- [4] J. Schein, J. Zierhut, M. Dzulko, G. Forster, K.D. Landes, « Improved Plasma Spray Torch Stability through Multi-Electrode Design », Contrib. Plasma. Phys. 47 (2007) 498.
- [4] Encyclopédie des sciences Industrielles, Ed Quillet, Tome M1, (1974) 683.
- [5] M. Goldman, A. Goldman, R.S. Sigmond, « The corona discharge, its properties and specific uses », Pure. Appl. Chem. 57 (1985) 1353.
- [6] H. Lesueur, A. Czernichowski, J. Chapelle, « Dispositif de génération de plasma basse température par formation de décharge électrique glissante », Brevet française N° 2639172 (1988).
- [7] A. Goldman, J. Amouroux, Macroscopic processes and discharge. In: E. Kunhard, L.H. Elussen, (Eds.), « Electrical Breakdown and Discharge in Gases », Plenum, New York, (1983) 293
- [8] H. Lesueur, A. Czernichowski, J. Chapelle, Colloque de physique, «Diagnostic d'un Plasma d'Electro-Brûleur », (for EDF), supplément au N°15, 51(1990) 57.
- [9] D. Moussa, « Destruction du tributylphosphate par effluvage électrique. Utilisation d'un réacteur à décharge glissante », Thèse de Doctorat, Université de Rouen, (1999).
- [10] A.M. Pointu, « Physique des décharges, dans réactivité dans les plasmas », Ed Physique, 91, Aussois, France, (1983).
- [11] B. Benstaali, D. Mossa, A. Addou, J. L. Brisset, « Plasma treatment of aqueous solutes: Some chemical properties of a gliding arc in humid air », Eur. Phys. J. Appl. 4 (1998) 171.
- [12] D. Moussa, J.L. Brisset, S. BARGUES, « Procédé et dispositif de destruction de produits liquides par plasma froid », Brevet français, N° 98-13439 (1998).
- [13] B. Benstaali, « Etude des propriétés chimiques des espèces HO° et NO° créées par plasma non thermique d'air humide de type glidarc. Application au traitement d'aciers inoxydables », Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel Abbes, (2001).

- [14] A.A. Fridman , A. Petrousov, J. Chapelle , J. M. Cormier, A. Czernichowski, H. Lesueur, J. Stevefelt, « Modèle physique de l'arc glissant», J. Phys. III France 4 (1994) 1449.
- [15] A.A. Fridman, Proc 11th Int. Symp. Plasma Chem. Loughborough, Grande Bretagne, Ed. J. Harry. 1 (1993) 257.
- [16] R. Peyrous, «The Effect of Relative Humidity on Ozone Production by Corona Discharge in Oxygen or Air – A Numerical Simulation – Part II : Air», Ozone Sci. Eng. 12 (1990) 19.
- [17] R. Peyrous « Simulation de l'évolution temporelle de diverses espèces gazeuses créées par l'impact d'une impulsion électrique dans de l'oxygène ou de l'air sec ou humides», Thèse de doctorat, Université de Pau & Pays de l'Adour, (1986).
- [18] B. Benstaali, D. Moussa, A. Addou, J. L. Brisset, 3^{eme} Journées Maghrébines COMAGEP, Tamanrasset, Algérie, (1998).
- [19] B. Benstaali, D. Moussa, L. Sauvage, A. Addou, B.G. Chéron, J. L. Brysset, 6th Int, Cork, Ireland, (1998) 41.
- [20] E. Hnatiuc , « *Procédés Electriques de Mesure et de Traitement des Polluants, Procédés basés sur les décharges électriques*», Paris: Tech & Doc (2002) 219
- [21] R. Burlica, M.J. Kirkpatrick, B.R. Locke, « Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water », J. Electro. 64 (2006) 35.
- [22] R. Peyrous, P. Pignolet, B. Held, « Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen », J. Phys. D: Appl. Phys. 22 (1989) 1658.
- [23] W.J.M. Samaranayake, Y. Miyahara, T. Namihira, S. Katsuki, T. Sakugawa , R. Hacham, H. Akiyama, « Pulsed streamer discharge characteristics of ozone production in dry air », IEEE Trans Dielectr. Electr. Insul., 7 (2000) 254.
- [24] J.J. Lowke, R. Morrow, « Theoretical analysis of removal of oxides, sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators », IEEE Trans. Plasma. Sci. 23 (1995) 661.
- [25] M. K. Khelifa, F. Abdelmalek, A. Khelifa, M. Belhadj, A. Addou, J. L. Brisset, Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge », Sep. Purif. Technol. 50 (2006) 373.
- [26] C.M. Du, T. H. Shi, Y.W. Sun, X. F. Zhuang, « Decolorization of Acid Orange 7 solution by gas–liquid gliding arc discharge plasma, J. Hazard. Mater. 154 (2008) 1192.
- [27] A. Czernichowski, « Gliding arc applications to engineering and environment control », Pure & Appl. Chem. 66 (1994) 1301.

- [28] M.S. Anthelman, F.J. Jr. Harris, « The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials », Plenum Press, New-York, (1982) 151.
- [29] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, « Standard Potentials in Aqueous Solution », IUPAC and M. Dekker, New-York, (1984).
- [30] A. Czernichowski , C. Fouillac, I. Czernichowski, H. Lesueur, J. Chapelle , « Procédé de traitement électrochimique d'un gaz contenant de l'hydrogène sulfuré », Fr. Patent 8905356; (1989).
- [31] B. Benstaali, P. Boubert, B. G. Chéron, A. Addou, J. L. Brisset, « Density and rotational temperature measurements of NO[•] and OH[•] radicals produced by a gliding arc in humid air and their interaction with aqueous solutions », Plasma Chem. Plasma Proc. 22 (2002) 553.
- [32] A. Doubla, F. Abdelmalek, K. Khelifa, A. Addou, J. L. Brisset, « Post-discharge plasma-chemical oxidation of iron (II) complexes », J. Appl. Electro. 33 (2003) 73.
- [33] B. Benstaali, D. Moussa, A. Addou, J. L. Brisset, « Plasma treatment of aqueous solutes: some chemicals properties of a gliding arc humid air, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 4 (1998) 171.
- [34] A. Doubla, L. Bouba Bello, Fotso M., J. L. Brisset, « Plasma chemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure », Dyes and Pigments. 77 (2008) 118.
- [35] A. Doubla, Habilitation, Université de Rouen, (2002).
- [36] B. Hel, « Physique des plasmas froids », ED. Masson, Paris (1994).
- [37] J. Janca, A. Czernichowsky, « Wool treatment in the gas flow from gliding discharge plasma at atmospheric pressure », Surf. Coat. Technol. 98 (1998) 1112.
- [38] K. J. Vetter, « Electrochemical Kinetics, Theoretical and experimental aspects », Academic Press, New York, (1967).
- [39] G. Beranger, F. Dobosi, « Corrosion et protection des métaux », Ed, C.N.R.S, (1982).
- [40] F. J. Depenyou « Etude de l'interaction du plasma d'air humide type décharge glidarc à pression atmosphérique avec une surface métallique. Application à l'amélioration des propriétés anticorrosion d'un acier doux », Thèse de doctorat, Université de Rouen, (2007).
- [41] G. Gautherin, « Réactivité dans les plasmas, Application aux lasers et au traitement de surface », Aussois, France, (1983) 243.
- [42] J. Frenkel. «Theorie der adsorption und verwandter erscheinungen », Zeitschrift für Phys. 26 (1924) 117.
- [43] K. L. CHOY. « Chemical vapour deposition of coatings », Progress in Mater. Sci, 48 (2003) 57.

- [44] M.T. Duffy, W. Kern, « Chemical vapor deposition of aluminium oxide films from organo-aluminium compounds », *RCA review* A25 (1970) 754.
- [45] H. Katto and Y. Koga, « Preparation of aluminium oxide films obtained by glow discharge technique », *J. Electr. Soc.* 118 (1971) 1619.
- [46] K. L. Choy, « Chemical Vapor Deposition of coatings progress », *Mater. Sci* 48 (2003) 169.
- [47] A. Caballero, D. Leinen, A. Fernandez, A.R. Gonzalez-Elipe, « Preparation of Al₂O₃ thin films by ion-beam-induced CVD: structural effects of the bombardment with accelerated ions », *Surf. Coat. Tech.* 193 (1998) 23.
- [48] P. Ho, C.-P Chou, S. Mokhtari, J. Bailey and Y. Senzaki, « Atomic layer deposition of alumina from trimethylaluminium and ozone », *Chem. Vapor Deposition XVI and EURO CVD 14* 1 (2003) 503.
- [49] A. Thennard., « Acétylène liquéfié et solidifié sous l'influence de l'effluve électrique », *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 78 (1874) 219.
- [50] Powell, Carroll F., Joseph H. Oxley, and John Milton Blocher, « *Vapor Deposition* », The Electrochemical Society series. New York: Wiley, (1966).
- [51] Y. Catherine, P. Couderc, « Electrical characteristics and growth kinetics in discharges used for plasma deposition of amorphous carbon », *Thin. Solid. Film.* 144 (1986) 265.
- [52] H. Deutsch, H. Kersten, S. Klagge and A. Rutsher, « On the temperature dependence of plasma polymerisation », *Contrib. Plasma. Phys.* 28 (1988) 149.
- [53] W. Moller, « Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas », *Appl. Phys. Solid. Surf.* 59 (1993) 527.
- [54] N. Fourches, G. Turban, « Plasma deposition of hydrogenated amorphous carbon: growth rates, properties and structures », *Thin. Solid. Films.* 240 (1994) 28.
- [55] N.V. Mantzaris, E. Gogolides, A.G. Boudouvis, A. Rhallabi, and G. Turban, « Surface and plasma simulation of deposition processes: CH₄ plasmas for the growth of diamond-like carbon », *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 3718.
- [56] C. Godet, T. Heitz, J. E. Bourré, B. Drévilon., C. Clerc, « Growth and composition of dual-plasma polymer-like amorphous carbon film », *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 3919.
- [57] H. Yasuda, C. R. Wang « Plasma polymerization investigated by the substrate temperature dependence », *J. Polym. Sci. A: polym. Chem.* 23 (1985) 87.

- [58] H. Yasuda, « Glow discharge polymerization », *J. Macromol. Sci. A10* (1976) 383
- [59] A. Galerie, « Traitements de surface en phase vapeur », *Hermes Sciences, Lavoisier* (2002).
- [60] M.J. Kushner, « Simulation of the gas-phase processes in remote-plasma-activated chemical-vapor deposition of silicon dielectrics using rare gas–silane-ammonia mixtures », *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 4173.
- [61] H. Yasuda, *J. Macr. Sci. Chem.* 10 (1976) 383.
- [62] S. Abou Rich, « Film polymères organosilicés multifonctionnels déposés et modifiés dans un réacteur duplex en post décharge d'un plasma micro-onde », Thèse de Doctorat Université Lille I, (2008).
- [63] J. Robertson, « Diamond -like amorphous carbon », *Mater. Sci. Eng.* 37 (2002) 129.
- [64] H. Yasuda, T. Hirostu, « Distribution of polymer deposition in plasma polymérisation. Effect of reactor design », *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.* 16 (1973) 13.
- [65] P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, 11th International Symposium on Plasma Chemistry, Loughborough, (1993) 1522.
- [66] P. Supiot, Thèse de Doctorat, Université de Lille I (1993).
- [67] V. Guerra, V. P.A. Guerra. J. Loureiro, « Kinetic modeling of low pressure nitrogen discharges and post-discharges », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 28 (2004) 125.
- [68] L. Guillon, P. Supiot, V. Le Courtois, « Oxidized barrier thin film from plasma grown polysiloxane coating over austenitic stainless steel », *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 4233.
- [69] A. Essakhi, A. Lofberg, S. Paul, B. Mutal, P. Supiot, V. Lecourtois, P. Rodriguez, V. Meille, E. Bordes-Richard, « Materials chemistry for : Coating of catalytic oxides on metallic foams », *Microporous and Mesoporous. Mater* (2010).
- [70] S. Szunerits, S. Abou Rich, Y. Coffinier, M.A. Languille, P. Supiot, R. Boukherroub, « Preparation and characterization of thin organosilicon film deposited on SPR chip », *Electro. Acta.* 53 (2008) 3910.
- [71] A. Wright, C. Winkler, « Active Nitrogen », Ed. Par E. M. Loebel, Academic Press, New York (1968).
- [72] P.E. Camille, « Dépôt d'oxyde de silicium par procédé plasma hors équilibre à basse pression et à pression atmosphérique sur l'acier : application aux propriétés anticorrosion », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (ParisVI), (2007).

- [73] L. Martin, D. Poiras, « Plasma deposition of optical films and coatings: A review », *J. Vac. Sci Technol.* 18 (2000) 2619.
- [74] L. Zajickova, V. Bursikova, V. Perina, A. Mackova, D. Subedi, J. Janca and S. Smirnov, « Plasma modification of polycarbonates », *Surf. Coat. Technol.* 142 (2001) 449.
- [75] J. S. Sandved, K. Kristiansen, « 2.9 Glow discharge polymerization of organic silicones (E-10) », *Vaccum.* 27 (1977) 235.
- [76] A.G. Erlat, B.C. Wang, R.J. Spontak, Y. Tropsha, K.D. Mar, D.B. Montgomery and E. A. Vogler, « Morphology and gas barrier properties of thin SiO_x coatings on polycarbonate: correlations with plasma-enhanced chemical vapor deposition conditions. », *J. Mater. Res.* 15 (2000) 704.
- [77] G. Czeremuszkina, M. Latrèche, M.R. Wertheimer, A.S. Da Silva Sobrinho, « Ultrathin Silicon-Compound Barrier Coatings for Polymeric Packaging Materials: An Industrial Perspective », *Plasmas Polym.* 6 (2001) 107.
- [78] E. Finot, S. Roualdes, M. Kirchner, V. Rouessac, R. Berjoan, J. Durand, J.P. Goudonnet L. Cot, « Surface investigation of plasma HMDSO membranes post-treated by CF₄/Ar plasma », *Appl. Surf. Sci.* 187 (2002) 326.
- [79] A. Delimi, Y. Coffinier, B. Talhi, R. Boukherroub, S. Szunerits, « Investigation of the corrosion protection of SiO_x-like oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition onto carbon steel », *Electr. Acta* 55 (2010) 8921.
- [80] A.M. Wrobel, M. Kryszewski, W. Rakowski, M. Okoniewski, Z. Kubacki « Improved dyeing properties of plasma treated polyester fabrics », *Polymer.* 19 (1978) 908.
- [81] A.M. Wrobel, M. Kryszewski, W. Rakowski, M. Okoniewski, Z. Kubacki, « Improved dyeing properties of plasma treated polyester fabrics », *Polym* 19, (1978) 908
- [82] P. K. Tien, G. Smolinsky, R. J. Martin, « Thin organosilicon films for integrated optics », *Appl. Optics.* 11 (1972) 637.
- [83] P. K. Tien, S. Riva-Sansevirino, R.J. Martin, G. Smolinsky, « Two-layered construction of integrated optical circuits and formation of thin-film prisms, lenses, and reflectors », *Appl. Phys. Lett.* 24 (1974) 547.
- [84] F. Callebert, P. Supiot, K. Asfardjani, O. Dessaux, P. Goudmand, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, « Cold remote nitrogen plasma polymerization

from 1.1.3.3-tetramethyldisiloxane–oxygen mixture », J. Appl. Polym. Sci 52 (1994) 1595.

Chapitre III :

Procédés expérimentaux et techniques d'analyse

Ce chapitre comporte deux parties essentielles. La première partie est consacrée aux procédés de traitement et de dépôt en couches minces sur les surfaces d'acier et les configurations expérimentales des réacteurs employés sont décrites. La seconde partie décrit les différentes méthodes d'analyse qui ont été utilisées afin d'apporter des informations sur la structure et le comportement de l'acier modifié. Les techniques électrochimiques sont également présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des couches protectrices vis à vis des propriétés anticorrosion.

III.1. Dispositifs expérimentaux

III.1.1. Dispositif de plasma d'air humide à pression atmosphérique

Le dispositif de plasma d'air humide de type Glidarc (figure III.1) a été décrit par ailleurs [1,2]. L'air saturé en vapeur d'eau est envoyé entre deux électrodes divergentes en aluminium portées à une différence de potentiel de 9 kV. L'arc électrique généré entre les électrodes (2mm) est poussé le long du divergent par un débit de gaz de 16,25 L/min. La tension de l'arc augmente jusqu'à atteindre la tension de décharge. Le cycle reprend jusqu'à l'apparition d'un nouvel arc au point de départ des électrodes formant un panache lumineux qui vient alors lécher la surface du substrat à traiter, localisé à 2,5 cm de l'extrémité des deux électrodes. Le temps d'exposition au plasma varie de 0 à 120 minutes.

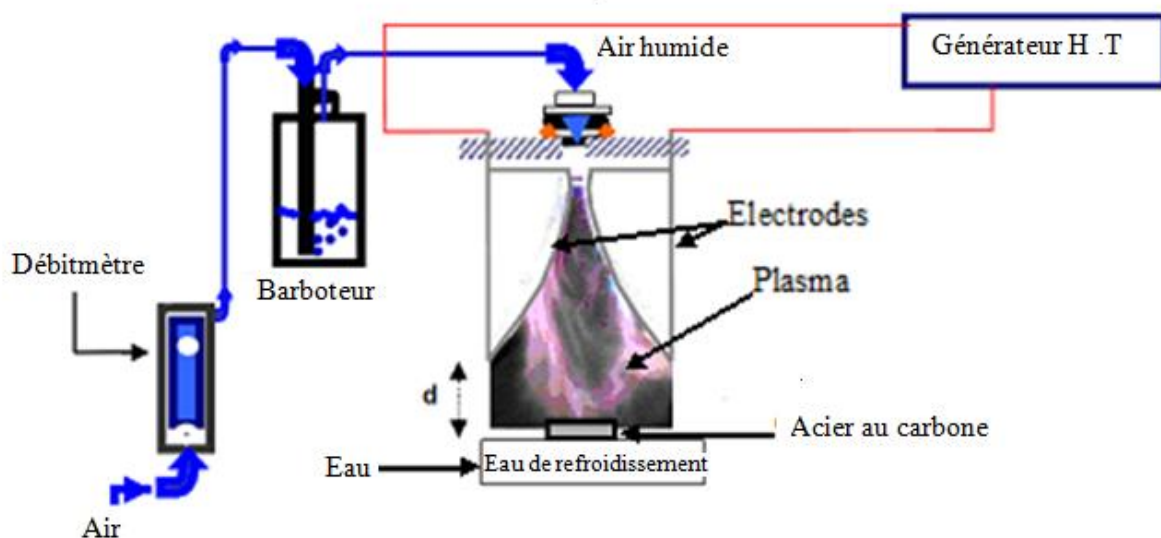


Figure III.1 : Schéma du dispositif de plasma d'air humide de type glidarc.

III.1.2. Description du réacteur plasma micro-onde à basse pression

Les dépôts de type polysiloxane encore appelés ppTMDSO (polymère plasma TMDSO) ont été réalisés dans le réacteur présenté sur la figure III.2. Ce dispositif expérimental résulte d'études antérieures menées [3-5] au laboratoire P2M et comprend :

- Un générateur micro-onde fonctionnant à la fréquence de 2450 MHz, et délivrant une puissance maximale de 1000 Watts.
- Un coupleur coaxial permettant de transmettre l'énergie micro-onde au plasma.
- Un tube à décharge, en quartz, de diamètre intérieur 30 mm et de longueur 1 m.
- Un groupe de pompage comprenant une pompe primaire (PFEIFFER Vacuum) de débit nominal 33 Nm³/h et une pompe secondaire (PFEIFFER WKP 250 A) de type Roots de débit nominal. La sortie de la pompe secondaire est connectée à l'entrée de la pompe de la primaire afin de maintenir une pression de l'ordre de 1 à 1000 Pa dans la chambre à vide. Ce système de pompage permet d'extraire les gaz contenant les espèces excitées de la zone de décharge vers la zone de post-décharge lointaine et il assure un vide dans le réacteur de l'ordre de 1,5 Pa. Un piège à azote liquide est placé entre la pompe secondaire et le réacteur afin de piéger les particules (la poudre, les espèces ou molécules désorbées dans l'enceinte réactionnelle).
- Une enceinte réactionnelle constituée d'un cylindre en Inox de 350 mm de diamètre et de 500 mm de hauteur équipé de 3 hublots en verre permettant de réaliser des diagnostics optiques et de contrôler visuellement la réaction. L'enceinte réactionnelle est située à environ 1 m de la décharge. Cette position permet de travailler dans la zone de post-décharge lointaine.
- Des régulateurs de débit massique MKS permettant de contrôler les débits de gaz (débit maximum : 10000 sccm pour l'azote, 500 sccm pour l'oxygène et 76 sccm pour le TMDSO). Le vide primaire de l'enceinte est contrôlé par une jauge pirani (HPS, type 315) et une jauge capacitive à membrane (PFEIFFER type CMR 272 gamme 1-11 Pa) mesure la pression lors des dépôts. Un flux d'azote de 540 sccm est maintenu au niveau des hublots afin d'éviter le dépôt sur leur surface. Les débits d'azote, de précurseur (TMDSO), d'oxygène (en mélange avec le TMDSO) sont maintenus constants et égaux à 1800 sccm; 5 sccm et 25 sccm respectivement lors des dépôts. Le débit d'oxygène varie entre 25 et 54 sccm dans le post- traitement des dépôts.

Le gaz plasmagène est de l'azote de qualité U (pureté : 99,99% ; Belgium Technical Gaz BTG). Le monomère est du TMDSO provenant de Aldrich Chemical Co (pureté 97%, de densité 0,57 g.cm⁻³ à 293 K). L'oxygène utilisé lors des dépôts ou des post-traitement est de

qualité A (pureté > 99,5% , Air liquide). L'introduction du mélange monomère TMDSO/O₂ se fait au moyen d'un injecteur tubulaire en aluminium de diamètre intérieur de 4 mm (figure III.12). L'extrémité de l'injecteur est située à 1 m de la décharge et à 150 mm au dessus du substrat placé sur un porte-substrat circulaire en aluminium.

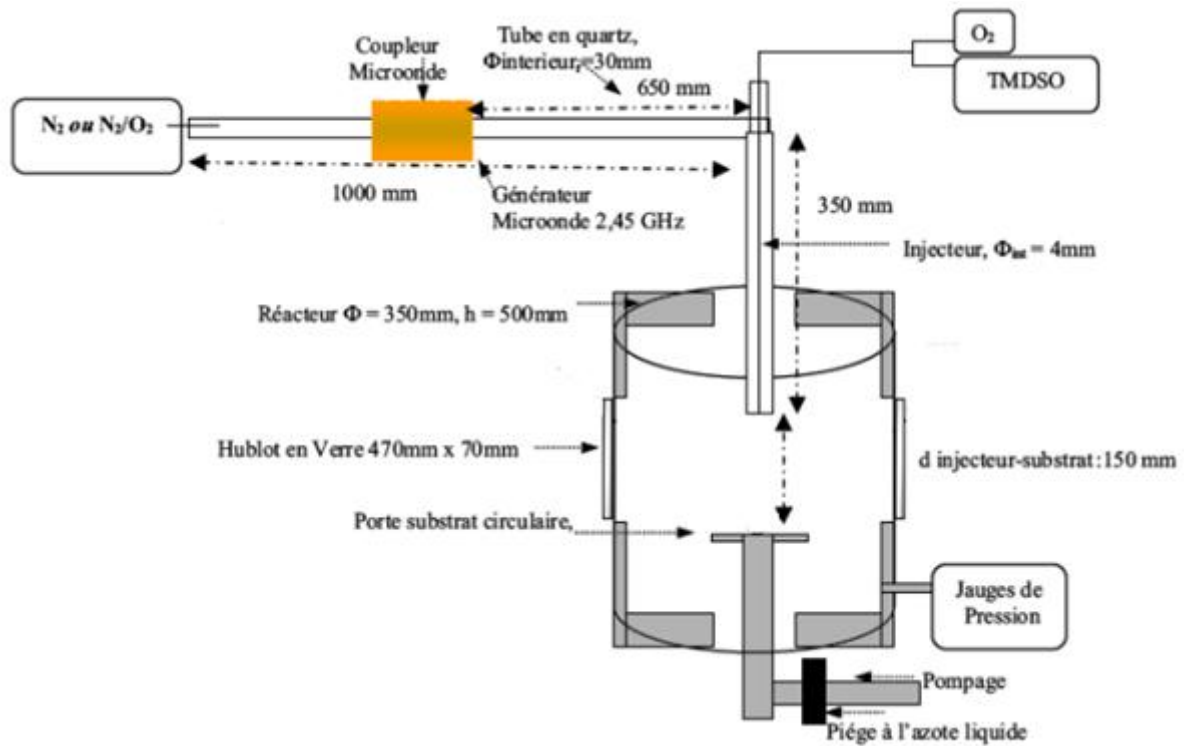


Figure III.2 : Schéma du dispositif expérimental du procédé.

L'étude expérimentale qui a été menée a consisté, dans un premier temps à transférer sur nos substrats d'acier au carbone un savoir-faire développé par le laboratoire P2M sur des substrats d'aluminium, de silicium et d'inox. Les conditions utilisées permettent d'obtenir une croissance des films de ppTMDSO avec une vitesse de 1 μm / min (mesurée in-situ par une méthode interférométrique et confirmée par profilomètre et MEB [4].

Le procédé de revêtement des substrats en acier se décompose en plusieurs étapes distinctes :

1- Mise sous vide partiel ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) pour désorption des espèces présentes en surface durant une dizaine de minutes.

2- Prétraitement de l'acier par un plasma d'azote seul dans la décharge (PD) durant 10 minutes (pression 5,5 mbar, débit 1800 sccm, puissance 200 W). Cette étape permet un dégraissage complémentaire de la surface.

3- Dépôt, réalisé dans les mêmes conditions de pression débit et puissance que l'étape 2. Le monomère TMDSO (5 sccm) en mélange avec l'oxygène (25 sccm) est injecté dans la

PDL au moyen de l'injecteur tubulaire. Les débits utilisés permettent d'obtenir des conditions hydrodynamiques et chimiques propres à un dépôt polymérique sous forme de film [3,6].

4- L'étape de dépôt peut être suivie ou non d'un traitement plasma de N_2 , de $N_2^*-O_2^*$ ou de $N_2^*-O_2$ selon qu'il s'agit d'un plasma d'azote seul, d'un plasma d'azote mélangé à l'oxygène (N_2 et O_2 introduits dans la décharge simultanément) ou d'un plasma d'azote seul dans lequel de l'oxygène a été introduit au moyen de l'injecteur tubulaire. Dans ce dernier cas, si un traitement du dépôt est souhaité, il suffit de fermer la seule vanne d'introduction du monomère après la fin de l'étape de dépôt.

Remarque : lorsqu'un tel traitement termine le procédé, il sera appelé post-traitement final. Lorsqu'il intervient au cours de l'élaboration de la couche de protection, il sera dénommé traitement intermédiaire.

III.2. Méthode d'analyse

Différentes techniques d'analyse (Mesure de la mouillabilité, IRTF, MEB, XPS, ToF-SIMS) ont été utilisées pour étudier les modifications introduites à la surface de l'acier soit par plasma d'air humide, soit par polymérisation plasma du TMDSO.

III.2.1. Mesure de la mouillabilité par la méthode de l'angle de goutte

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications industrielles mettant en jeu, les peintures, les vernis, les adhésifs... La mouillabilité d'une surface par un liquide est caractérisée par l'angle de contact (θ) que fait une goutte de ce liquide déposée sur la surface. Il dépend des tensions interfaciales solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur représentées respectivement par γ_{sl} , γ_{sv} , γ_{lv} sur la figure III.3.

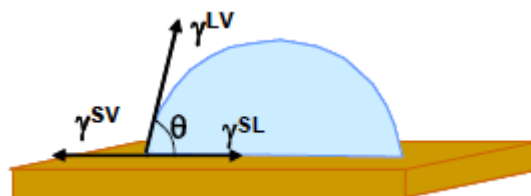


Figure III.3 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide.

A l'équilibre, la somme des trois forces appliquées au point triple est nulle. Ce qui conduit à la relation de Young [7] :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad \text{III.1}$$

Cette relation n'est vraie que dans le cas où la goutte est en équilibre avec le support sur lequel elle est posée, celui-ci doit être lisse, homogène et plan. Elle présente un angle d'équilibre avec ce

support. La mesure de l'angle de contact avec différents liquides permet de déterminer la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide, et de calculer l'énergie de surface des échantillons.

Dans notre cas, nous avons utilisé un seul liquide : l'eau et avons étudié l'évolution de l'angle de contact de ce liquide déposé sur nos échantillons en fonction de différents paramètres expérimentaux du procédé de polymérisation plasma. Les mesures de l'angle de contact avec l'eau ont été réalisées avec un goniomètre Kruss.

Chaque valeur de (θ) correspond à une moyenne de mesures réalisée sur cinq (5) gouttes. L'erreur est de l'ordre de $\pm 2^\circ$.

III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse structurale, basée sur l'interaction du rayonnement avec les liaisons établies entre les atomes d'une molécule. L'absorption du rayonnement infrarouge affecte les niveaux énergétiques des liaisons inter-atomiques des phases présentes dans un échantillon.

Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibrations (déformations, élongations) spécifiques de liaisons chimiques. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Cette technique est idéale pour confirmer la présence de certains groupements fonctionnels dans les revêtements.

Principe

Le principe du spectromètre infrarouge est représenté sur la figure III.4. Le spectromètre infrarouge utilise un interféromètre de Michelson, séparant le faisceau issu de la source en deux faisceaux distincts, l'un dirigé vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile. La recombinaison des deux faisceaux au niveau du détecteur donne lieu à une figure d'interférence, appelée interférogramme et représentant la transformée de Fourier du spectre infrarouge. L'application de la transformée inverse permet alors de récupérer le spectre attendu.

Les dépôts de ppTMDSO ont été analysés à l'aide d'un spectromètre Spectrun One Perkin-Elmer. Les spectres IR ont été enregistrés en transmission dans la bande spectrale 400 - 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

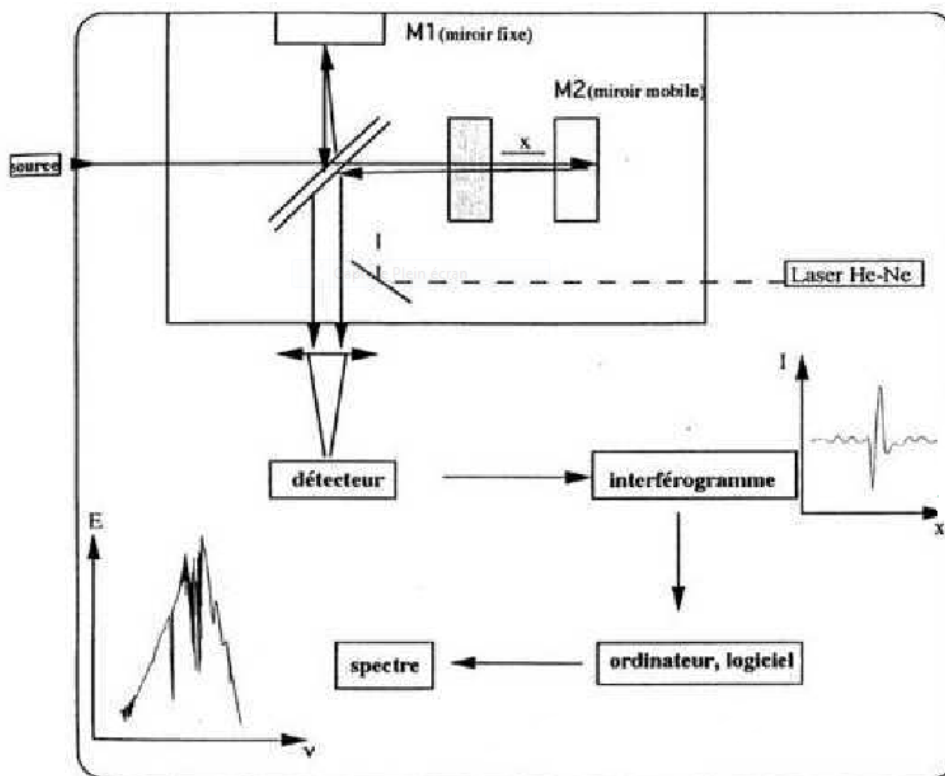


Figure III.4 : Spectromètre Infrarouge.

III.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse de surface basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. C'est une méthode qui permet d'obtenir des informations sur la morphologie de très petites structures dont la taille est de l'ordre du nanomètre.

Le fonctionnement du microscope électronique repose sur l'émission d'électrons primaires d'une cathode qui sont propulsés sur un échantillon et la détection des électrons secondaires ou rétrodiffusés ainsi que le rayonnement conséquemment émis par ce même échantillon [8].

Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont utilisés pour élaborer des images de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent de visualiser le contraste chimique de l'échantillon et les électrons secondaires le contraste topographique de la surface. Sous l'impact des électrons, cette zone émet des rayons X et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié. La zone de focalisation des électrons sur la surface de l'échantillon a un diamètre de 50 à 100 Å. La limite de résolution d'un microscope à balayage peut atteindre 2 à 5 nm.

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons. La microanalyse X permet de détecter les éléments lourds ainsi que certains éléments légers (limite de l'appareillage = Bore), la teneur en éléments légers étant difficilement quantifiable.

La morphologie de nos dépôts a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque Hitachi S 3600N, couplé à une sonde d'analyse X à dispersion en énergie (EDS) de marque NORAN. La tension d'accélération utilisée pour les observations en électrons secondaires était 15 kV, la distance de travail variant entre 15 et 30 mm.

Les électrons rétrodiffusés ont des énergies plus élevées alors que celles des électrons secondaires. Afin d'éviter l'accumulation de charge électronique dans les films de polymère isolant, un mince film d'or a été déposé par PVD sur les échantillons avant de les analyser.

La préparation et l'observation de coupes en section transversale a également permis de mesurer l'épaisseur des dépôts.

III.2.4. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique d'analyse de surface également connu sous le sigle ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. L'énergie cinétique E_c des photoélectrons émis est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité collectée des électrons en fonction de l'énergie mesurée. Chaque photon X incident a la même énergie $h\nu$ puisque le faisceau est monochromatique. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison E_L , le reste de cette énergie est transférée à l'électron sous forme d'énergie cinétique.

Le tube à rayon X est équipé d'un monochromateur capable de sélectionner une longueur d'onde de travail. Les électrons émis sont recueillis par un analyseur qui les trie en fonction de leur énergie cinétique (figure III.5). Pour une identification plus aisée des pics, l'échelle des abscisses est convertie en énergie de liaison (équation III.2). Elle est calculée par un simple bilan d'énergie en supposant que l'énergie de liaison de l'atome est égale à l'énergie de son orbitale atomique. L'énergie de liaison est spécifique des atomes étudiés et de leur environnement chimique [9-11].

$$E_c = h\nu + E_L \quad \text{III. 2}$$

Dans cette expression, $h\nu$ est l'énergie du rayonnement incident, E_C , l'énergie cinétique des électrons émis, E_L , l'énergie des liaisons atomiques.

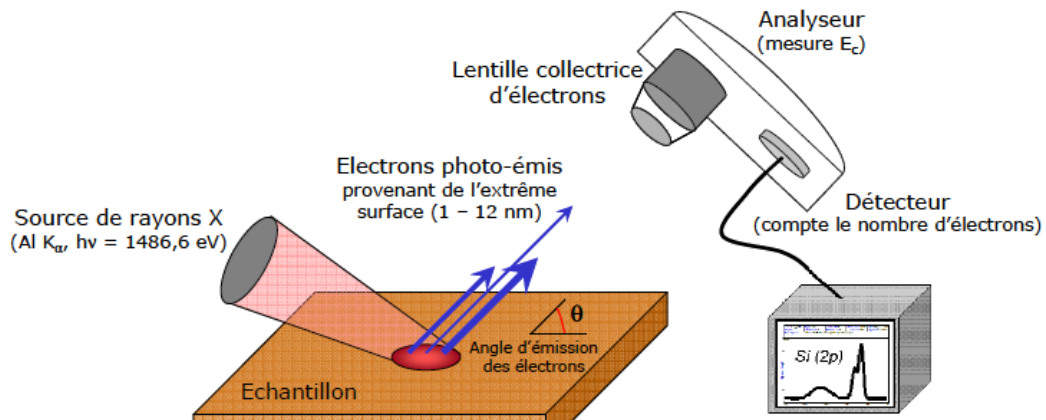


Figure III.5 : Schéma d'un spectromètre à photoélectrons X.

Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet d'analyser l'extrême surface des échantillons entre 10 Å et 100 Å [9]. Tous les éléments de la classification périodique peuvent être détectés avec une erreur de 1% à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium [9]. Les atomes lourds sont détectés avec une meilleure sensibilité, cependant c'est une des rares méthodes qui renseigne sur les atomes légers (C, N, O) avec une bonne précision. Ceci est d'ailleurs une des raisons pour laquelle cette technique est très utile pour l'étude des couches formées en présence d'inhibiteurs organiques. Grâce à l'utilisation du bombardement ionique, il est possible de faire des décapages progressifs de la surface afin de connaître la distribution des éléments à travers la couche [10].

Les mesures ont été réalisées à l'UCCS de l'université de Lille1 sur un système Axis Ultra DLD de chez Kratos (Kratos Analytical), équipé d'une source de rayon X monochromatique Al (1486,6 eV).

III.2.5. Spectrométrie de Masse d'Ions secondaires à temps de Vol (ToF-SIMS)

L'interaction d'un faisceau d'ions de quelques centaines d'électron volt à quelques dizaines de keV avec un échantillon provoque la pulvérisation des atomes de la surface (*Figure III.6*). Une fraction de ces atomes sont ionisés et sont accélérés dans l'analyseur de temps de vol avec une énergie de quelque keV. Le temps de parcours des ions secondaires dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de leurs masses. C'est le principe physique de l'analyseur à

temps de vol qui analyse ‘en parallèle’ tous les ions secondaires émis. Les spectres de masse obtenus représentent l’intensité des ions secondaires en fonction de leurs masses. L’utilisation d’un analyseur à temps de vol permet d’obtenir une très bonne résolution en masse.

Grâce à un dispositif de balayage du faisceau d’ions primaires, on peut obtenir une cartographie des différents éléments et espèces moléculaires présents à la surface, avec une résolution submicronique. On peut également, en alternant des séquences d’acquisition et d’abrasion, tracer un profil de composition avec une résolution en profondeur nanométrique.

La spectrométrie de masse d’ions secondaires à temps de vol permet de caractériser la composition chimique élémentaire et moléculaire de l’extrême surface des échantillons à l’état solide, sans exiger de préparation particulière. Tous les matériaux compatibles avec l’ultravide peuvent être analysés par SIMS : métaux, alliages, semi-conducteurs, polymères, vernis, peintures, dépôts ultra minces, etc.



Figure III.6 : Principe du ToF-SIMS

Les analyses ToF SIMS s’intéressant à l’extrême surface des échantillons, le résultat est conditionné à plus de 90% par les conditions de manipulation (stockage, prélèvement, conditionnement) des échantillons avant l’analyse. La taille des échantillons est de l’ordre du cm^2 (épaisseur $< 5\text{mm}$) pour des échantillons massifs.

Les échantillons sont fixés à l’aide de lames sur un support. Ce support contenant un ou plusieurs échantillons est introduit dans une première chambre et mis sous vide : le temps de pompage est fonction de la nature des échantillons. Un temps de pompage caractéristique de 1 à 2 heures est nécessaire pour atteindre un vide inférieur à 10^{-12} mbar. Les échantillons

dégazés sont ensuite introduits dans la chambre d'analyse. Des zones sont analysées par le ToF SIMS donnant 3 types différents de données :

- 1- Les spectres de masses
- 2- L'imagerie
- 3- Les profils de composition en profondeur.

L'acquisition d'un spectre de masse en surface permet de déterminer les éléments présents. Cette analyse est très rapide, en moyenne 10 s. L'obtention d'un profil de composition en profondeur est une opération beaucoup plus longue, de quelques minutes à une heure, suivant la profondeur à sonder et la résolution en profondeur recherchée. Il est important de noter que pour chaque point de mesure, un spectre de masse complet est enregistré. Un profil en profondeur contient par conséquent énormément d'informations et seuls quelques ions sont représentés dans les profils mais l'information est disponible pour tous les éléments qui constituent l'échantillon. La réalisation d'image en ToF SIMS est comparable en temps à la réalisation de profils. Même si la résolution spatiale n'est pas comparable à celle d'un microscope électronique, la cartographie chimique accessible, la précision et les limites de détections font de cet équipement un microscope très prisé.

Les mesures ont été réalisées à l'UCCS de l'université de Lille 1 sur un système (type ToF-SIMS) équipé d'une source de rayon X monochromatique Césium et d'un canon ionique de pulvérisation d'énergie maximale 5 keV.

II.3. Techniques électrochimiques

L'étude du comportement à la corrosion et de l'efficacité des couches de protection a été menée par des méthodes électrochimiques stationnaires (courbes et résistance de polarisation...) et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Toutes les études électrochimiques (stationnaires et non stationnaires) ont été réalisées avec un analyseur de fréquence Solartron 1255B couplé avec une interface électrochimique Solartron SI 1287. L'évaluation de la corrosion de l'échantillon a été étudiée dans le milieu NaCl 0,5M avec une surface exposée de 7,55 cm².

III.3.1. Techniques stationnaires.

Deux méthodes stationnaires ont été utilisées pour étudier le comportement électrochimique des pièces revêtues. Ces méthodes sont largement utilisées en laboratoire dans le cadre de l'étude de la corrosion. [12-14].

III.3.1.1. Suivi du potentiel libre en fonction du temps d'immersion

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un

condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion ou encore potentiel libre. Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence [15]. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation), et renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [16,17].

III.3.1.2. Courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique, consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon soumis à une rampe de potentiel qui évolue lentement et de manière linéaire par rapport son état d'équilibre.

A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant d'intensité (i) à travers l'électrode métallique. Son état stationnaire est modifié et sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes $E = f(i)$ ou $(i = f(E))$ constituent les courbes de polarisation. Ces courbes permettent de déterminer le potentiel et l'intensité de corrosion, par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel. Les courbes de polarisation ont été tracées à une vitesse de balayage de 1 mV/s autour de potentiel de référence de l'échantillon (± 50 mV / ECS) après différents temps d'immersion (24h, 8j, 21j,..) dans les milieux d'essais (NaCl 0,5M) à 25°C.

▪ *Transfert de charges*

Dans la situation où les réactions opérant à l'électrode sont limitées par le transfert de charges, l'équation de Butler-Volmer (III.3) donne une relation entre la surtension η étant définie comme l'écart entre le potentiel appliqué au système E et sa valeur à l'équilibre E_{cor} et l'intensité du courant i :

$$i(\eta) = i_a + i_c = i_{cor} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right] \quad \text{III. 3}$$

où n : nombre d'électrons mis en jeu

i : intensité de courant global ($A \cdot cm^{-2}$)

α : coefficient de transfert électronique ($0 < \alpha < 1$)

η : surtension appliquée à l'électrode η (V)

i_{cor} : intensité de courant de corrosion ($A \cdot cm^{-2}$)

R : constante des gaz parfaits ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

T : température (K)

F : constante de Faraday (96450 C)

L'intensité de courant i est la somme de l'intensité de courant partiel anodique i_a et de la l'intensité de courant partiel cathodique i_c . Par convention, l'intensité de courant anodique est positive ($i_a > 0$), et l'intensité de courant cathodique négative ($i_c < 0$).

On peut introduire dans l'équation III. 3, les coefficients de Tafel anodique b_a et cathodique b_c définis comme suit :

$$b_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{et} \quad b_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad \text{III.4}$$

On obtient ainsi :

$$i(\eta) = i_{cor} \left[\exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right) \right] \quad \text{III. 5}$$

▪ Représentation de Tafel

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_{cor} , b_a et b_c , une représentation logarithmique de la densité de courant est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension η , lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée. Dans ce cas, les coefficients de Tafel anodique et cathodique peuvent être définis selon les relations III.6 :

$$b_a = \frac{d\eta}{d \ln i_a} \quad \text{et} \quad b_c = \frac{d\eta}{d \ln i_c} \quad \text{III. 6}$$

Quand la valeur absolue de la surtension est suffisamment grande, l'un des deux processus, anodique ou cathodique, domine l'autre. L'équation III.5 devient alors, pour le domaine anodique :

$$i(\eta) = i_{cor} \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) \quad \text{III. 7}$$

Le logarithme donne :

$$\ln i(\eta) = \ln i_{cor} + \frac{\eta}{b_a} \quad \text{III. 8}$$

En passant au logarithme de base dix, on obtient :

$$\log |i(\eta)| = \log |i_{cor}| + \frac{\eta}{2,303b_a} \quad \text{III. 9}$$

De façon analogue, pour le domaine cathodique, la relation qui relie le logarithme de la densité de courant à la surtension est définie par :

$$\log |i(\eta)| = \log |i_{cor}| - \frac{\eta}{2,303b_c} \quad \text{III. 10}$$

Les équations de Tafel III.9 et III.10 décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation de Butler-Volmer. L'inverse de la pente de ces droites permet de déterminer les coefficients de Tafel *anodique* b_a et *cathodique* b_c .

Pour une surtension nulle, les relations II.9 et II.10 deviennent :

$$\log i_a = \log |i_c| = \log i_{cor} \quad \text{III. 11}$$

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique permet donc de déterminer la densité de courant de corrosion i_{cor} (figure III.7).

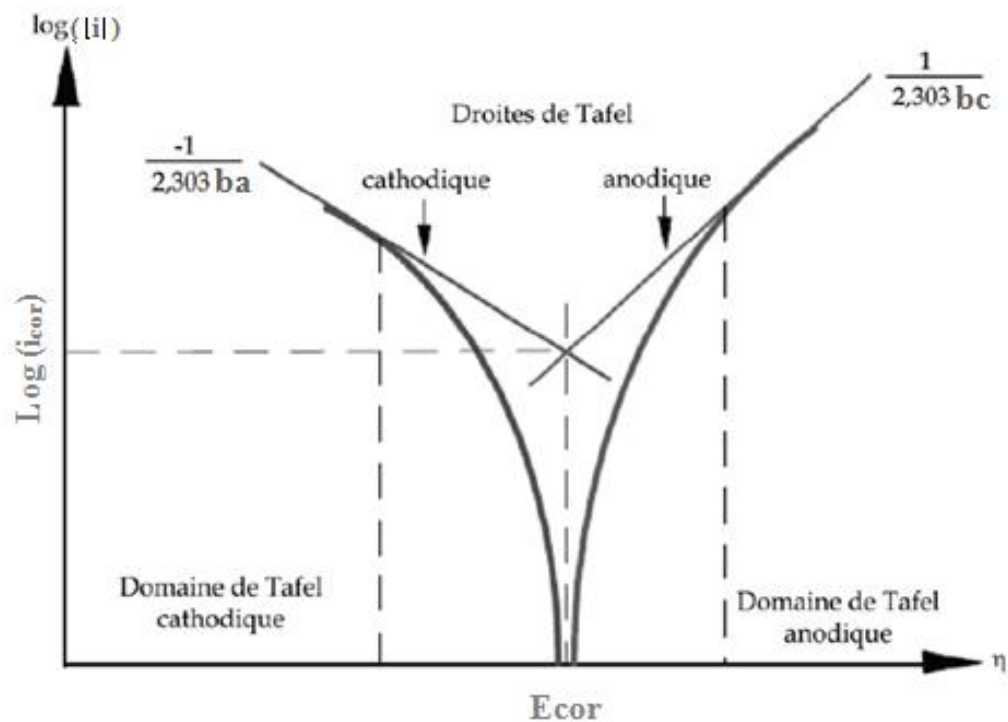


Figure III.7 : Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel (coordonnées semi-logarithmique) et des droites de Tafel.

III.3.2. Techniques non Stationnaires

III.3.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal – solution, ainsi que celle de l'électrolyte compris dans l'espace inter-électrodes. Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel (ΔE) en fonction de la fréquence f .

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{III. 12}$$

Ici, $|\Delta E|$ désigne l'amplitude, et $\omega = 2\pi f$ la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude (~ 10 mV) permet de rester sur un domaine pseudo-linéaire. La perturbation

sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad \text{III. 13}$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient un cycle de Lissajous (figure III.8).

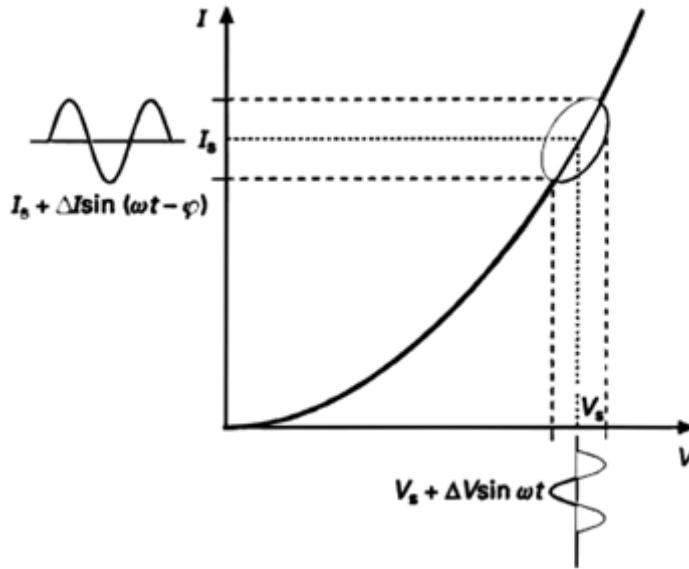


Figure III.8 : Principe de l'analyse en petits signaux d'un système non linéaire et cycle de Lissajous [18].

L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et peut être définie par un nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| e^{i\omega t}}{|\Delta I| e^{i(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{i\varphi} = |Z| \cos \varphi + i |Z| \sin \varphi \quad \text{III. 14}$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ (Diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist, figure III.9).

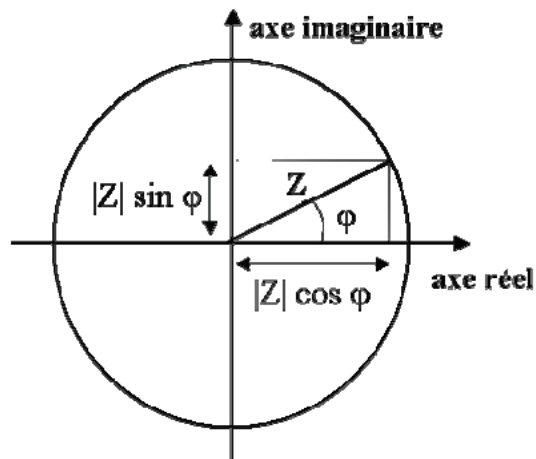


Figure III.9 : Composantes réelle et imaginaire du vecteur d'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist).

Ces deux représentations, celle de Nyquist et celle de Bode, permettent de traduire la variation de Z en fonction de la fréquence f

- **Mesure expérimentale de l'impédance**

Pour mesurer l'impédance d'un système électronique, on utilise un potentiostat et on superpose au potentiel stationnaire, pour nous le potentiel de corrosion, une perturbation sinusoïdale fournie par un générateur programmable en fréquence, incorporé à un analyseur de fonction de transfert. Ce dernier possède deux canaux, permettant ainsi de mesurer simultanément le potentiel et le courant. L'analyse détermine les parties réelles et imaginaires de ces deux quantités puis, par division, calcule l'impédance du système électrochimique. Les données sont transférées à la mémoire d'un ordinateur. Il est alors possible de tracer les diagrammes d'impédances

- **Présentation des résultats**

Nous avons vu précédemment deux présentations différentes pour les résultats : le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode.

Le diagramme de Nyquist, que nous allons utiliser, présente les variations de l'impédance Z en fonction de la fréquence. Les composantes réelles sont placées sur l'axe des abscisses et les composantes imaginaires négatives vers le haut sur l'axe des ordonnées.

Pour les diagrammes de Bode, c'est le module de l'impédance de $|Z|$ et angle de déphasage qui sont représentés sur deux graphiques en fonction du logarithme de la pulsation. Le premier graphique est Bode en module : $\log(|Z|) = f(\log(\omega))$; le second graphique est Bode en argument: $\varphi = g(\log(\omega))$.

III.3.2.2. Décomposition de l'impédance en éléments électriques simples et recherche d'un circuit électrique équivalent

Les données recueillies lors des mesures de SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique qui sert de modèle du système. La plupart des éléments électriques utilisés dans de tels circuits sont des éléments simples tels que des résistances, des capacités et des inductances. Parfois on remplace la capacité (C) par un élément à phase constant (CPE : " Constant Phase Element "). C'est le cas lorsqu'on a une seule boucle capacitive sur le diagramme de Nyquist décentrée par rapport à l'axe des réels.

Pour que le modèle soit utile, il est cependant nécessaire que les différents éléments ou groupes d'éléments aient une réalité électrochimique, c'est-à-dire qu'ils puissent être associés à des processus élémentaires tels que la diffusion, la migration ou les transferts de charges.

La connaissance de l'impédance des différents éléments d'un circuit est alors nécessaire. Le tableau III.1 rappelle les relations entre courant et tension ainsi que les valeurs des impédances pour les différents éléments simples.

Tableau III.1 : Caractéristiques des éléments simples des circuits électriques

Composant électrique	Impédance	Unités
Résistance R	R	[$\Omega.cm^2$]
Capacité C	$\frac{1}{1C\omega}$	[F.cm ⁻²]
Elément à phase Constant (CPE) A	$\frac{1}{A}(i\omega)^{-n}$	[$\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2}$]
Inductance L	$iL\omega$	[H.cm ²]

Dans un circuit électrique, différents éléments sont souvent branchés en séries ou en parallèles. L'impédance du circuit global respecte les règles suivantes :

- Deux éléments en séries voient leur impédance s'additionner :

$$Z_{tot} = Z_1 + Z_2$$

- Deux éléments en parallèles voient l'inverse de leur impédance s'ajouter :

$$1/Z_{tot} = 1/Z_1 + 1/Z_2$$

La valeur de la capacité est souvent représentée par un élément à phase constante (CPE), de manière à ajuster les déviations d'un comportement diélectrique idéal, et caractérisé par un déphasage n compris entre 0 et 1. L'origine de cette déviation est essentiellement attribuée à des inhomogénéités de surface (rugosité, présence d'impuretés,...), des variations d'épaisseur ou de composition d'un revêtement [19-22]. Les valeurs de capacité ont été déduites dans notre cas à partir de CPE par la relation de Brug (III.15) [23].

$$C_{dl} = (AR_{tc}^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad \text{III.15}$$

C_{dl} : capacité de double couche

A: constant

R_{tc} : résistance de transfert de charge

n : facteur d'homogénéité de surface

Le circuit modèle formé par l'assemblage de résistances, de bobines et de condensateurs et qui représente le système électrochimique étudié, est appelé circuit électrique équivalent. Ce Modèle n'est pas le seul possible ; en effet, il n'y a pas unicité entre un circuit équivalent et le système étudié.

III.3.2.3. Correspondance entre éléments simples d'un circuit électrique équivalent et phénomènes électrochimiques

Les contributions des différents phénomènes électrochimiques peuvent être schématisées par des éléments simples ou des groupes d'éléments simples dans le circuit électrique équivalent. Ainsi, la contribution de la résistance d'électrolyte est à séparer des contributions des phénomènes interfaciaux.

- **Transfert de charge**

Le circuit de Randles de la figure III.10 comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de la solution R_s , de la capacité de double couche C_{dl} et de la résistance de transfert de charge R_{tc} .

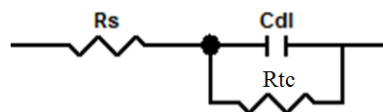


Figure III.10 : Schéma d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode / électrolyte.

Par définition, la double couche correspond à la région interfaciale où il se produit une séparation de charge. Celle-ci a lieu lorsque l'on met en contact un métal avec un électrolyte. La résistance est celle de transfert de charge. Sa valeur varie avec le potentiel ; c'est donc une résistance ohmique mais avec des variations de potentiel faibles. Un courant continu peut traverser l'interface modélisée par une capacité en parallèle avec une résistance. Ce courant est alors appelé courant de transfert de charge ou courant faradique. Il peut engendrer des réactions électrochimiques à l'interface dans certaines conditions.

Lorsque le courant passe, il faut ajouter au circuit équivalent une résistance ohmique (ou résistance de la solution R_s), en série qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte, entre les électrodes de travail et de référence.

Il est possible de calculer l'impédance totale en appliquant les deux règles citées ci-dessus :

$$z_{\text{tot}} = Z_{R_s} + \frac{R_{tc}}{1 + R_{tc}^2 C^2 \omega^2} - i \frac{R_{tc}}{1 + R_{tc}^2 C^2 \omega^2} \quad \text{III. 16}$$

Avec Z_{R_s} impédance de la résistance due à l'électrolyte

$Z_c = (-i) / \omega C$, impédance de la capacité

$Z_{R_{tc}} = R_{tc}$, impédance de la résistance de transfert de charge

Et donc :

$$Z_{Re} = Z_{Rs} + \frac{R_{tc}}{1 + R_{tc}^2 C^2 \omega^2} \quad \text{III. 17}$$

$$Z_{Im} = i \frac{R_{tc}}{1 + R_{tc}^2 C^2 \omega^2} \quad \text{III. 18}$$

Le diagramme de Nyquist de la figure III.11 correspond à ce type de circuit.

L'impédance décrit un demi-cercle de rayon $R_{tc}/2$ dont le centre se situe sur l'axe des réels, à une distance de $R_s + 1/2R_{tc}$ de l'origine. Ce diagramme permet, après extrapolation du demi-cercle, d'accéder aux valeurs de dipôles composant le circuit équivalent à l'aide des équations suivantes :

$$R_s = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Re}(Z(\omega)) \quad \text{III. 19}$$

$$R_s + R_{tc} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}(Z(\omega)) \quad \text{III. 20}$$

$$C = \frac{1}{R_{tc} \omega} \cdot \frac{-\text{Im}(Z(\omega)) - R_s}{\text{Re}(Z(\omega)) - R_s} \quad \text{III. 21}$$

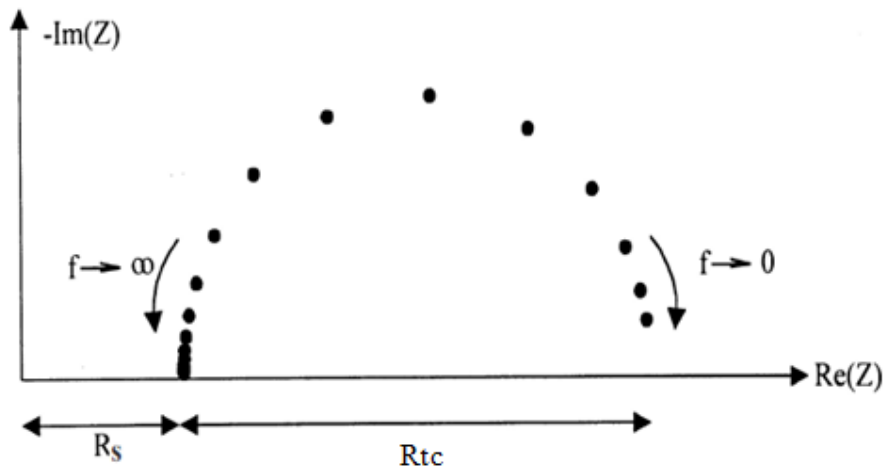


Figure III. 11 : Diagramme de Nyquist dans le cas du transfert de charge.

Mais le circuit équivalent considéré précédemment ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption.

- **Hétérogénéités de surface**

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [23]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-

cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (figure III.12) [24]. La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, CPE, qui est représentée par la valeur n [25] (Voir § IV.3.2.2). Si n est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour $n = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [26,27].

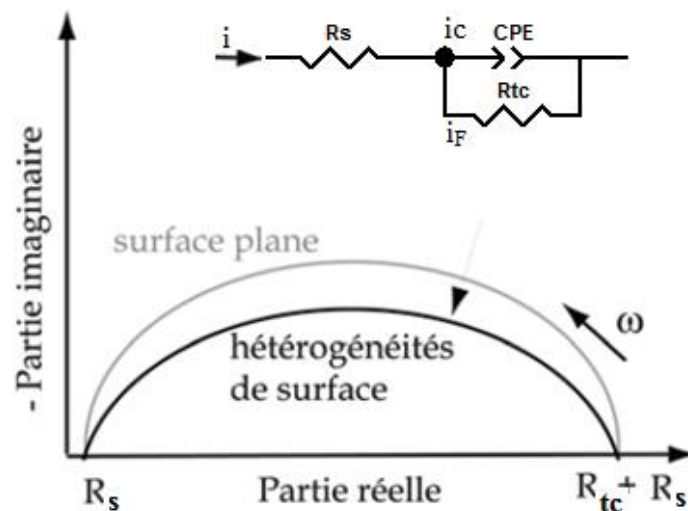


Figure III. 12 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [26].

- **Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie**

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure III.13).

Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_{dl}) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_{tc}

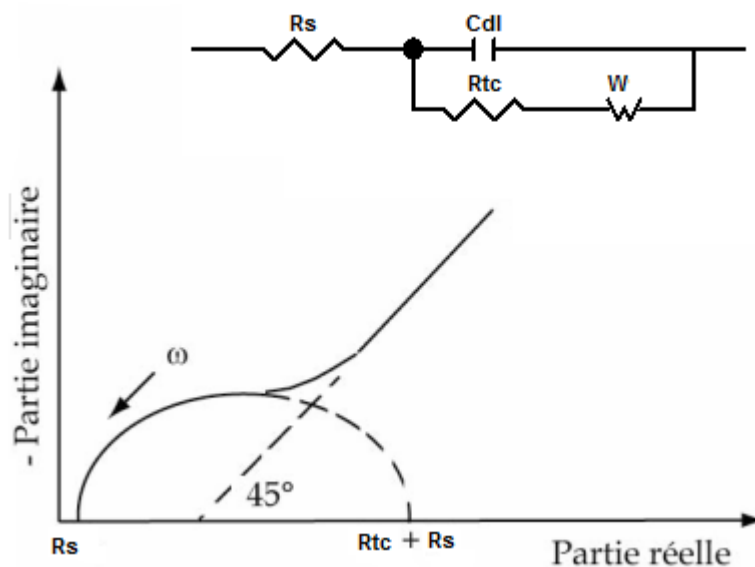


Figure III. 13 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent [27].

- **Etape d'adsorption**

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure III.14) [28]. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles (figure III.10) [29].

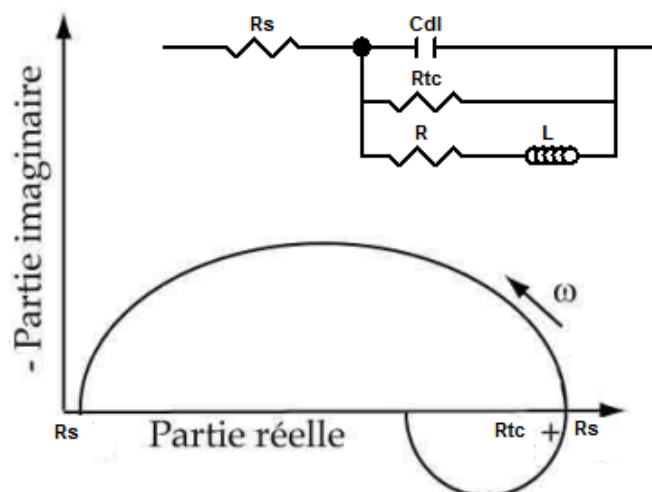


Figure III. 14 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [30].

III.3.2.3. Application de la SIE aux revêtements

Dans le cas idéal (figure III.15), où un revêtement adhérent, isolant et étanche protège le substrat métallique contre la corrosion, il se comporte comme une capacité pure C_{rev} , et l'interface se comporte comme un circuit électrique RC en série, la résistance R_s correspondant à la résistance de l'électrolyte.

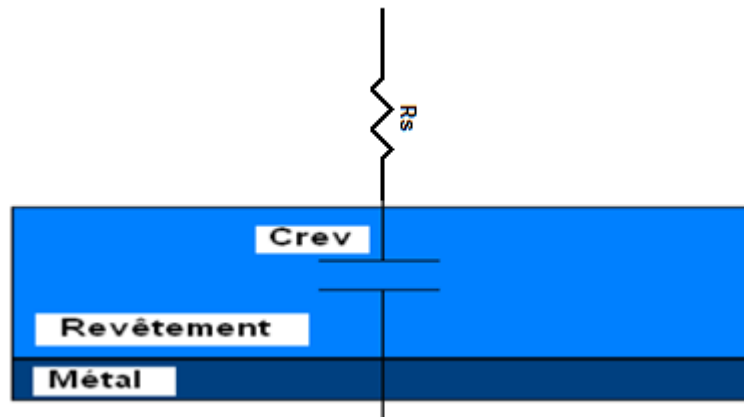


Figure III.15 : Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent.

Cependant, dans la réalité, on arrive généralement toujours à mesurer le potentiel de corrosion du métal dû au transport des ions de l'électrolyte à travers les pores du revêtement [31]. Il se crée donc une résistance R_{pore} reflétant la porosité et provoquant une fuite de courant. Le modèle proposé précédemment n'est donc plus applicable. La figure III.16 représente le circuit équivalent d'un revêtement poreux sans interface métal /électrolyte [32,33].

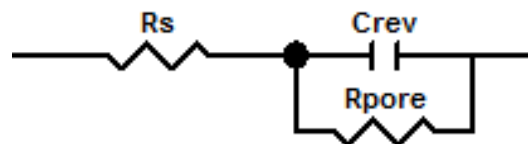
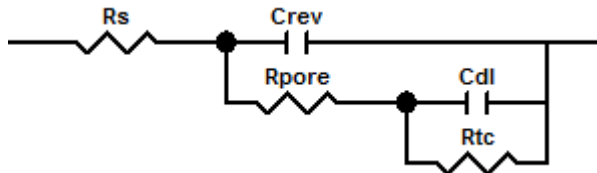


Figure III.16 : Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal /électrolyte [33].

Dans le cas des revêtements dégradés, l'électrolyte entre assez rapidement en contact avec le métal, et une nouvelle interface apparaît. Il se forme une double couche dont le comportement électrique est équivalent à un circuit RC parallèle placé en série avec la résistance de pore, R_{pore} [34,35]. La figure III.17 représente le circuit équivalent et le modèle physique d'un revêtement poreux, après la formation d'une interface métal/électrolyte. Ce modèle, est le plus répandu pour les revêtements par peinture et a été proposé par Beaunier [36]. On notera C_{dl} la

capacité de la double couche formée, et R_{tc} résistance de transfert de charge ayant lieu au niveau de cette interface.

a) Circuit équivalent



b) Relation entre le circuit équivalent et les propriétés de corrosion et du revêtement

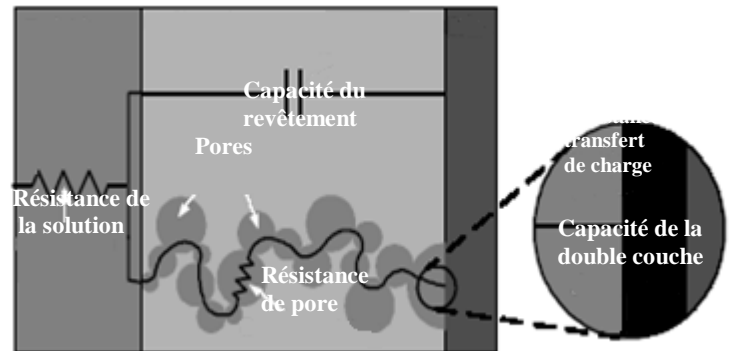


Figure III.17 : Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal [37].

- C_{rev} : Capacité du revêtement
- C_{dl} : Capacité de la double couche
- R_s : Résistance de la solution
- R_{tc} : Résistance de transfert de charge
- R_{pore} : Résistance de pore

Lorsque les ions atteignent la surface du métal par diffusion et si l'on suppose que les phénomènes de corrosion résultent de la réaction de l'électrolyte avec le métal, alors il est indispensable de tenir compte du transport des espèces réactives dans ce même électrolyte. Si cette diffusion est une des étapes lentes (limitantes), elle intervient dans l'expression de la vitesse de corrosion du métal sous le revêtement [38,39].

La figure III.18 présente le schéma électrique équivalent d'une électrode, lorsque celle-ci est le siège simultané d'une réaction de transfert de charge et d'un transport de matière par diffusion. Z_w représente l'impédance de diffusion.

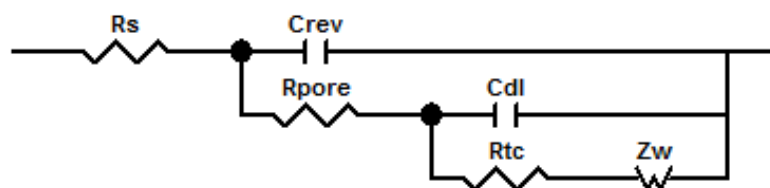


Figure III.18 : Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière [39].

III.3.2.4. Montage Experimentale

Les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées à l'ENSCL. Le montage adopté dans ce travail (figure III.19) comprend :

- La cellule en polyméthyl méthacrylate (PMMA) d'une capacité de 1000 ml dans laquelle, on introduit trois électrodes : l'électrode de référence de calomel saturé (ECS), l'électrode auxiliaire de platine et enfin l'électrode de travail dont $5,77\text{cm}^2$ de la surface sont exposés à la solution agressive de NaCl 0,5 M.
- Un analyseur de fréquence Solartron 1255B : l'analyse s'effectue dans une gamme de fréquences de 10^5 Hz à 10^{-2} Hz avec dix points par décade. Une onde sinusoïdale avec 10 mV d'amplitude a été utilisée pour perturber le système.
- Une interface électrochimique Solartron SI 1287 : le Potentiostat qui impose le potentiel d'étude permet de mesurer le courant.
- Un ordinateur PC pour le pilotage des appareils, l'acquisition et le traitement des données à l'aide de logiciel Zplot et Zview 2,80.

Les expériences ont été mesurées en fonctions du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M aéré, sans agitation et à la température de 25°C . Ce paramètre sera désigné par t_{im} dans tout le travail.

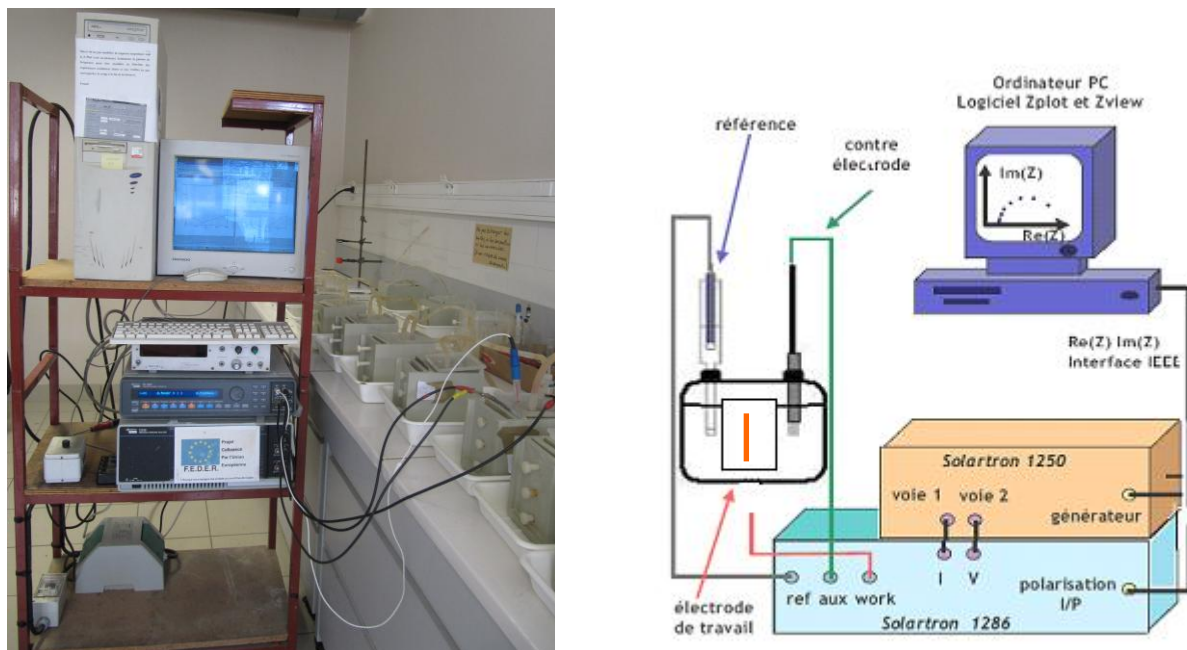


Figure III.19 : Dispositif expérimental pour l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.4. Bibliographie

- [1] A. Czernichowski, « Gliding arc applications to engineering and environment control », *Pure & Appl. Chem.* 66 (1994) 1301.
- [2] E. Hnatiuc, A. Baraboi, M. Adem, A. Czernichowsky, « The Cold plasma discharge Type on Running the Electrochemical" Gliding Arc" Reactors », *XIth Int. Sump. On Physics of Switching Arc*, Brno, Czech Republic, (1994) 151.
- [3] L. Guillou, « Synthèse de Fischer-Tropsch en réacteurs structures à catalyse supportée en paroi », Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, (2005).
- [4] S. Abou Rich , « Films polymères organosiliciés multifonctionnels déposés et modifiés dans un réacteur duplex en post décharge d'un plasma micro-onde », Thèse de doctorat, Université de Lille 1(2008).
- [5] A. Quédé, « Procédé de dépôt en couche mince par polymérisation assistée par plasma d'azote pour la protection ignifuge des polyamides-6 », Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (2003).
- [6] A. Essakhi, A. Löfberg, S. Paul, B. Mutel, P. Supiot, V. Le Courtois, P. Rodriguez, V. Meille, E. Bordes-Richard « Materials chemistry for catalysis: Coating of catalytic oxides on metallic foams », *Micro. Meso. Mater.* 140 (2011) 81.
- [7] M. S. Abdel Aal and A. H. Osman, *Cor.* **36** (1980) 591
- [8] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*; Academic Press New York, (1978).
- [9] A. Cornet, J.P. Deville, « *Physique et Ingénierie de Surface*», EDP Sciences, (1998).
- [10] D. David, R. Caplain, « *Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces*», Société française de métallurgie, (1988).
- [11] J. M. Layet, « *Microcaractérisation de solides*», CNRS, (1989).
- [12] P. Bommerbah. « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques ». Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2005).
- [13] P.E. Camille, « 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 Doctorat, Université Pierre et Marie curie (Paris VI), (2007).
- [14] S. d. Pech, « Etude du comportement anticorrosion de revêtement amorphe base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma ». Thèse de Doctorat, Université de Lyon (2006).

- [15] B. Assouli « Étude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage Cuivre-Zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin ». Thèse de doctorat, Université IBN TOAFIL (KENITRA-MAROC) et INSA (Lyon-France), (2002).
- [16]. S. Payan. « Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module ». Thèse de doctorat .Université de Bordeaux I, (2002).
- [17] C. Mendibide. « Caractérisation de revêtements PVD nanostructures à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques». Thèse de doctorat, INSA de Lyon , (2003).
- [18] C. Gabrielli, « Mesures d'impédances». Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation. Méthodes électrochimiques. 18 (1994) 2210.
- [19] W.H. Mulder, J.H. Sluyters, T. Pajkossy, L. Nyikos, « Tafel current at fractal electrodes. Connection with admittance spectra ». J. Electr. Chem. 285 (1990) 103.
- [20] C.A. Schiller, W. Strunz, « The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models». Electr. Acta. 46 (2001) 3619.
- [21] C.H. Kim, S.I. Pyun, J.H. Kim, « An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations», Electr. Acta. 48 (2003) 3455.
- [22] J.B. Jorcin, M.E.Orazem, N. Pebere, B. Tribollet, « CPE analysis by Local Impedance Analysis». Electr. Acta.51 (2006) 1473.
- [23] G.J. Brug, A.L.G. Vandeneeden, J.H. Sluyters, M. Sluytersrehabach, « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element », J. Electr. Chem. 176 (1984) 75.
- [24] D. Landolt, « Traité des Matériaux », Presses Polytechniques et Universitaires romandes (1993).
- [25] R. De Levie, « On the impedance of electrodes with rough interfaces», J. Electr. Chem. 261(1989)1.
- [26] P. Zoltowski, « On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behavior », J. Electr. Chem. 443 (1998) 149.
- [27]K. Rahmouni, « Corrosion et protection des bronzes recouverts de platine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce ». Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) - Université IBN Tofail (Maroc), (2005).

- [28] C. Gabrielli, M. Keddam, « Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics », *Electr. Acta.* 41 (1996) 957.
- [29] M. Jafarian, F. Gobal, I. Danaee, R. Biabani, M.G. Mahjani, « Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl », *Electr. Acta.* 53 (2008) 4528.
- [30] P. Li, T.C. Tan, J.Y. Lee, « Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid », *Cor. Sci.* 38 (1996) 1935.
- [31] S. Gastaud. « Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz ». Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2002).
- [32] L. Gray, B. Appleman, « EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy: A Tool to Predict Remaining Coating Life? », *JPCL* 20 (2003) 66-74
- [33] F. Zou, D. Thiery. « Application of localised electrochemical impedance spectroscopy to the study of the degradation of organic coating ». ACS Symposium series 689. Washington (1998) 23.
- [34]. M. Kning, J. Scully. « Basic aspects of electrochemical impedance, application for the life prediction of organic coatings on metals », *Cor.* 46 (1990) 22.
- [35] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers. « Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part2: application of EIS to coating ». *J. Coat. Tech.* (2004) 88.
- [36] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade, H. Takenouti, *Surf. Technol.* 4 (1976) 237.
- [37] M. O'donoghue, T. J. Aben, C. Hare. « EIS investigations of alkyd and epoxy coatings as they are chemically stripped from steel panels», *Cor* (2003) 15.
- [38] M. Nazaf. « Développement de nouvelle primaire anti-corrosion à base de polymères conducteurs pour la protection de l'acier contre l'agressivité des milieux aqueux chlorurés ». Mémoire de magister, Sonatrach/Institut Algérien du Pétrole, Boumerdes, (2005).
- [39] G.W. Walter. « Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solution». *J. Electr. Chem.* 118 (1981) 259.

Chapitre IV :

Etude de la performance de revêtements organosilicés et d'une couche de conversion pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone

IV.1. Introduction

La chromatisation est un procédé qui confère aux métaux des propriétés fonctionnelles intéressantes, notamment une amélioration de la résistance à la corrosion due à un effet passivant et barrière de la couche de conversion. Suite à l'interdiction du chrome hexavalent Cr(VI) visé par les directives européennes 2000/53/EC et 2002/95/CE, de nombreuses recherches sont en cours pour trouver une alternative à la chromatisation. Divers procédés mettant en jeu des couches de conversion sans Cr(VI) ou des revêtements semblent prometteurs. Parmi ces procédés, les couches de conversion assistées par plasma d'air humide ou les dépôts organosilicés assistés par plasma, ont retenu notre attention pour la protection d'un acier au carbone C 75. Dans les chapitres précédents, ces deux procédés différents de modification de surface par plasma, ont été décrits. Le but du présent chapitre est d'étudier et de comparer la performance de ces deux procédés pour la protection de l'acier contre la corrosion. Ce chapitre est divisé en trois parties :

La première est dédiée à l'étude du substrat.

La seconde concerne un revêtement barrière multicouches déposé par polymérisation plasma du TMDSO. En effet, les revêtements organosilicés élaborés par polymérisation assistée par plasma micro-onde à basse pression ont fait l'objet d'intenses recherches pour les propriétés particulières qu'ils confèrent à la surface (adhérence, transparence, dureté, mouillabilité...) et dans ce travail, nous voulons étudier et analyser le mécanisme de protection contre la corrosion qu'offrent les revêtements élaborés par polymérisation plasma du TMDSO et que l'on désignera ppTMDSO (polymère plasma TMDSO).

Dans la première partie de ce chapitre nous étudierons le comportement électrochimique de l'acier recouvert d'un revêtement à base de ppTMDSO et immergé dans NaCl et tenterons de corréler les résultats obtenus à la composition et la nature chimique du revêtement. Des études préalables réalisées au laboratoire P2M par L. Guillou [1] et A. Essakhi [2] ont montré que de tels revêtements présentent une très bonne adhérence sur les surfaces d'inox (acier inoxydable AISI 316 et 314), et ont permis, après modification par divers post-traitements, d'être utilisés en tant que couche d'interface et support entre l'acier inox et divers catalyseurs. De bons résultats ont été obtenus pour le greffage d'un catalyseur Co/SiO₂ utilisé dans le cadre de la synthèse de Fischer-Tropsch [1] et pour le greffage d'un catalyseur VO_x/TiO₂/ SiO_x utilisé dans le cadre de l'oxydation déshydrogénante du propane [2].

La troisième partie de ce chapitre met en jeu une couche de conversion formée à l'aide d'un plasma d'air humide de type Glidarc. Ces couches sont déposées sur de l'acier au carbone C75 et leurs propriétés étudiées en fonction du temps d'immersion dans NaCl 0,5 M aéré et à la température de 25°C.

L'étude des performances et du comportement vis-à-vis de la corrosion de ces couches en fonction du temps d'immersion a été réalisée par des techniques électrochimiques (stationnaires et non stationnaires), et par microscope de balayage électronique (MEB).

La caractérisation des couches élaborées a été réalisée par spectroscopie infrarouge et par spectroscopie XPS et par ToF-SIMS.

IV. partie A : Etude du substrat

IV.A.1. Choix de l'acier : Rappels sur les différents types d'acier

Les aciers sont de très loin les plus utilisés de tous les matériaux métalliques. Ce sont des alliages essentiellement constitués de fer et de carbone, dont la microstructure peut être interprétée à l'aide du diagramme de phase Fe/Fe₃C, dit métastable, présenté figure IV.1

Dans la réalité, les aciers sont des matériaux industriels. Outre le carbone, ils contiennent également des éléments mineurs, volontairement ajoutés ou non, qui sont Mn, Si, S, P, mais aussi, Cr, Ni, Cu et Sn systématiquement présents depuis que de très efficaces procédés de recyclage sont utilisés pour alimenter la filière de production dite « électrique ».

Ces éléments sont habituellement en quantité assez faible pour ne pas modifier la microstructure prédite par le seul diagramme Fe/Fe₃C.

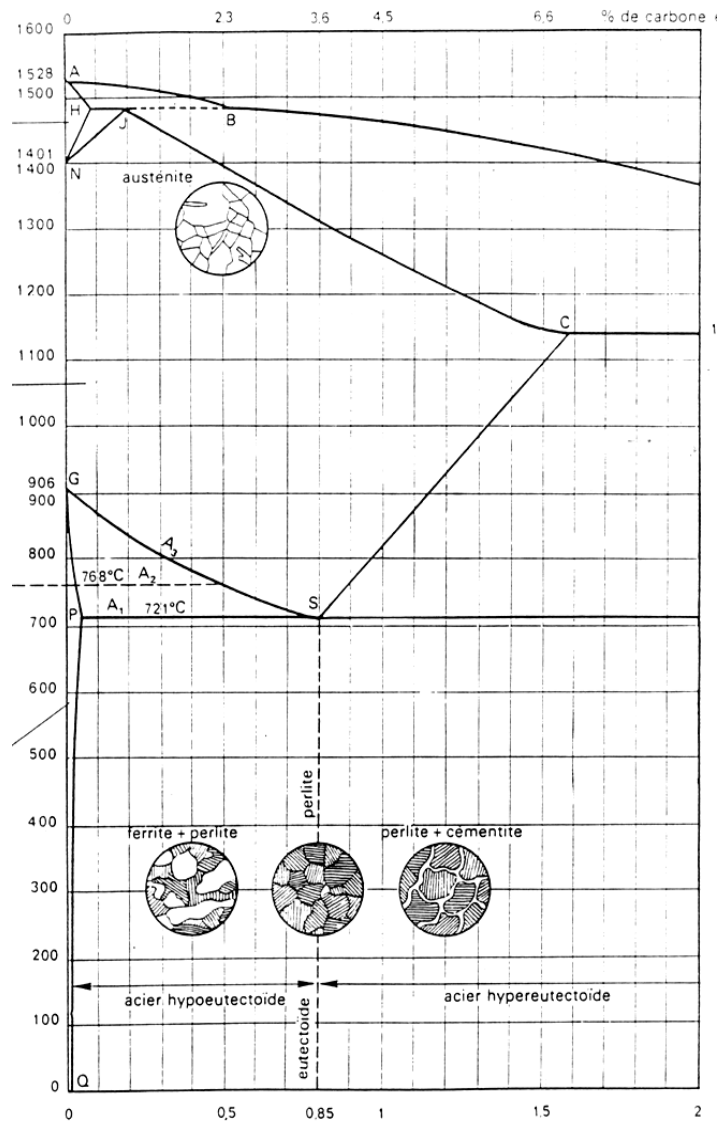


Figure IV.1 : diagramme de phase Fe/Fe₃C.

Technologiquement et économiquement, on distingue le domaine des aciers au carbone de celui des aciers spéciaux, qui rassemble les aciers inoxydables, les aciers pour traitement thermique et les aciers à outils.

Ce sont les aciers au carbone qui nous intéressent ici. Ils représentent les plus forts tonnages produits et leurs applications sont universelles.

Parmi eux, les aciers d'usage général ont en moyenne une teneur en carbone voisine variant entre 0,1 et 0,3 % en masse de carbone.

Les aciers « durs », réservés à la fabrication de pièces moyennement sollicitées, contiennent de 0,3 à 0,5 % C.

Les teneurs en carbone plus élevées sont réservées à des applications particulières, où la résistance mécanique et la résistance à l'usure sont essentielles. Parmi ces cas, on peut noter les rails et les objets de coupe.

Pour comprendre les variations des propriétés mécaniques qu'entraîne le changement de teneur en carbone il est indispensable de décrire les différentes microstructures de ces aciers à l'aide du diagramme d'équilibre. La lecture de ce diagramme d'équilibre permet de décrire les constituants qui se forment lors de l'élaboration, pendant l'ultime refroidissement (et souvent laminage) qui les amène à température ambiante.

Ces aciers à faible teneur contiennent trois constituants :

- la ferrite α , majoritaire. Cette phase très pauvre en carbone se forme depuis la phase austénite γ , stable à haute température. Ce constituant n'est pas de forte résistance mais il apporte une grande capacité de déformation plastique et une bonne ténacité.
- L'eutectoïde perlite, formé à 720 °C avec le restant d'austénite, contenant en moyenne 0,85 % de carbone, mélange biphasé lamellaire très fin de 12 % de carbure Fe_3C et de 88 % de ferrite. Ce constituant est très résistant (dur) du fait de son fort contenu en carbure de fer.
- Le carbure dit « tertiaire » Fe_3C (cémentite), très minoritaire, formé autour des grains de ferrite du fait de la variation de la solubilité du carbone dans cette dernière en dessous de 720 °C.

La photo de la figure IV.2 suivante montre une microstructure de ce type. Il s'agit d'un acier à bas taux de carbone (0,12 % en masse) laminé. L'essentiel du volume, qui apparaît en clair, est la ferrite. La perlite très fine constitue les grains sombres et le carbure tertiaire est responsable de l'épaississement des traits séparant les grains de ferrite.

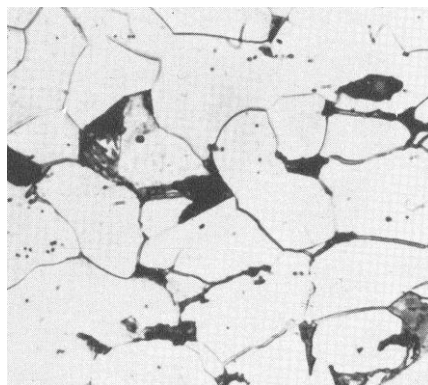


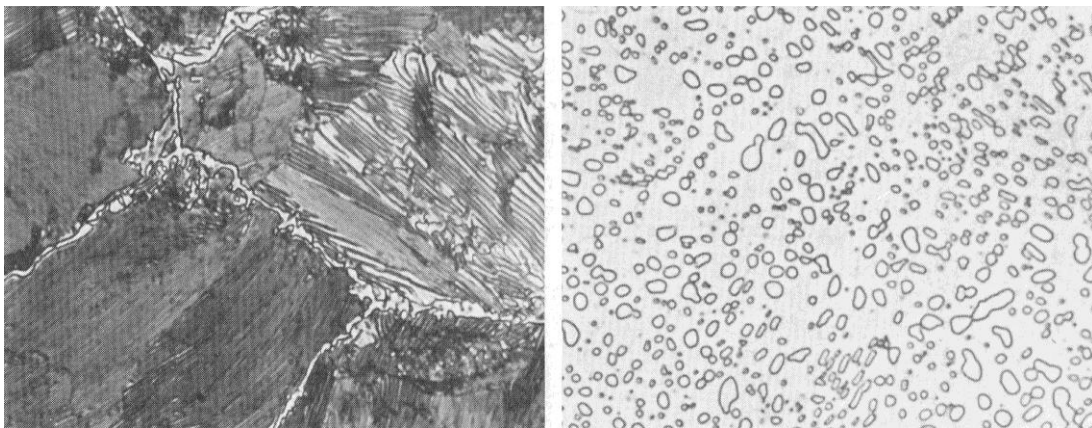
Figure IV.2 : Acier à faible teneur en bas carbone (grossissement : X1000).

Ces aciers, bien qu'hétérogènes, sont donc surtout constitués de ferrite et leur comportement à la corrosion dépend avant tout de ce constituant.

Cependant, on trouve également des aciers à haute teneur en carbone, celle-ci se rapprochant de celle de l'eutectoïde (de 0,7 à 0,85 %). Les applications sont, certes, restreintes mais recouvrent des secteurs technologiques très importants : les ressorts, les clavettes et surtout les rails et les pistes de roulement d'objets lourds (ponts roulants par exemple).

Evidemment, c'est l'augmentation de la résistance qui est recherchée pour ces aciers, au prix d'une ductilité très amoindrie et de difficultés éventuelles pour usiner ces aciers. Cette dureté est obtenue par la présence importante du carbure.

La micrographie de gauche de la figure IV.3 montre une telle microstructure dans le cas d'un acier voisin de la teneur en carbone de l'eutectoïde.



Etat d'équilibre (X1000).

Après traitement de globulisation (X1000).

Figure IV.3 : Acier à 0.9 % C. A gauche, on observe surtout la perlite lamellaire très fine. A droite, le carbure est visible de façon homogène sous forme de particules globulaires dans une matrice de ferrite.

Il est très fréquent de livrer ces aciers dans un état « adouci », permettant un usinage direct facilité. Pour cela, l'acier est maintenu pendant une longue période à une température la plus élevée possible mais sans qu'il y ait de transformation de phases, c'est-à-dire vers 700°C, juste en dessous de la température eutectoïde. L'effet de ce traitement est seulement de modifier la morphologie du mélange des phases $Fe\alpha$ et Fe_3C . Le carbure passe donc d'un état lamellaire très fin à celui de particules globulaires, grossies par coalescence.

Globalement, ces matériaux présentent donc une microstructure nettement polyphasée et il est légitime de se poser la question de leur tenue à la corrosion, sans doute un peu différente de celle des aciers de construction.

Cependant, alors que le comportement à la corrosion des aciers de construction de faible teneur en carbone est bien connu, peu de travaux concernant les aciers à hautes teneurs en carbone n'ont pu être relevés dans la littérature. C'est pourquoi nous avons axé notre étude sur ce type de matériaux très utilisé dans les installations de dessalement dans les mers marines.

IV.A.2. Préparation de la surface du substrat et du milieu de corrosion

Le matériau utilisé comme substrat dans cette étude est l'acier au carbone C75 fourni par Weber Métaux. La composition de l'acier annoncée par le fournisseur est rassemblée dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Composition chimique de l'acier C75 en % massique

<i>Elément</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>
<i>Teneur</i>	<i>0,70 - 0,80</i>	<i>0,15 - 0,35</i>	<i>0,60 - 0,90</i>	<i>0,025</i>	<i>0,025</i>	<i>0,20 - 0,40</i>	<i>balance</i>

Les échantillons de travail sont des plaques en acier au carbone (C75), de forme carrée (10 cm x 10 cm). Afin d'assurer la reproductibilité et la validité des essais, la préparation de la surface de l'échantillon est un élément capital. Avant l'application du procédé de modification de surface (dépôt ou conversion), les échantillons sont polis à l'aide de papier abrasif au carbure de silicium dans l'ordre de croissant de granulométrie (120, 240, 600, 1200). Puis, ils sont nettoyés dans un bain à ultrasons dans l'éthanol durant 10 min, et séchés à l'air comprimé.

Dans la suite du travail, l'acier préparé selon ce protocole sera désigné par : Acier P₀

Le but du travail étant de tester l'efficacité des deux procédés de modification de surface mis en œuvre vis-à-vis de la tenue à la corrosion en milieu marin, la solution agressive utilisée pour les différents tests est constituée d'une solution aqueuse de chlorure de sodium (0,5M) préparée avec de l'eau distillée. Le pH et la température de la solution sont maintenus respectivement à 6,45 et 25°C. Cette solution a été choisie car sa conductivité est assez proche de celle observée dans l'eau de mer.

La performance des couches protectrices élaborées à la surface de l'acier est évaluée par des techniques électrochimiques stationnaires et non stationnaires.

Dans le premier cas le tracé des courbes de polarisation permet de caractériser les réactions électrochimiques qui se passent à la surface (potentiel de corrosion, passivation du métal).

Dans le deuxième cas, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet de déterminer la résistance de transfert de charge ou encore la résistance de pore du revêtement qui sont des éléments clefs pour évaluer la performance du système en tant que barrière à la corrosion.

Ces études ont été menées en fonction du temps d'immersion dans NaCl 0,5 M que l'on désignera par t_{im} dans la suite du travail.

IV.A.3. Caractérisation du substrat

IV.A.3.1. Impédancemétrie

Les mesures d'impédance ont été réalisées sur le substrat (acier nu et poli), après stabilisation du potentiel libre (d'environ 24 h), et après différents temps d'immersion dans NaCl en imposant des variations de potentiel sinusoïdales de 10 mV d'amplitude autour du potentiel de corrosion. Sur cet intervalle de potentiel le système est quasi stationnaire [3]. Les balayages en potentiel sont effectués à diverses fréquences dans la gamme 100 KHz à 0,01 Hz.

Le diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique, en représentation de Nyquist de l'acier P0, obtenu pour $t_{im} = 24$ h est présenté sur la figure IV.4.a.

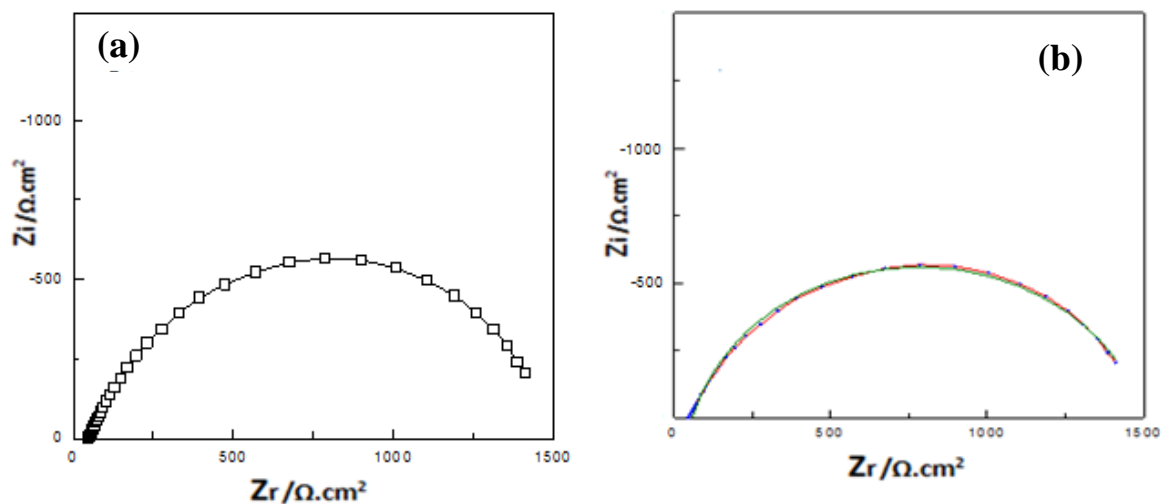


Figure IV.4 : Diagramme de Nyquist pour l'acier P0 pour $t_{im} = 24$ h. (a) : courbe expérimentale, (b) : courbe modélisée.

Ce diagramme d'impédance, qui se compose d'une seule boucle capacitive ayant la forme d'un demi-cercle capacitif décentré par rapport à l'axe des réels, peut être modélisé par le circuit électrique équivalent décrit dans chapitre III (§ III.3.2.3) et composé de la résistance de la solution (R_s) de la capacité de double couche (C_{dl}) et de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) (Figure IV.5).

La capacité (C_{dl}) est une capacité modifiée par un élément de phase constante (CPE) afin de tenir compte des homogénéités de surfaces (évalué par le paramètre n).

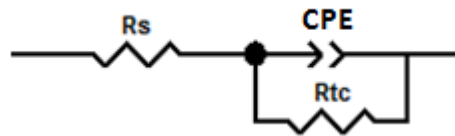


Figure IV.5 : Circuit équivalent proposé pour l'acier P0

La capacité (C_{dl}) est une capacité modifiée par un élément de phase constant, afin de tenir compte des hétérogénéités de la surface (évalué par le paramètre n).

La figure IV.4.b présente un exemple de modélisation obtenu en ajustant les paramètres du circuit électrique équivalent décrit précédemment. La superposition de ce diagramme avec le diagramme expérimental montre la validité du modèle proposé.

Les paramètres impédancemétrie de l'acier P0 sont récapitulés sur le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques de l'acier P0, pour $t_{im} = 24$ h.

R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} (F cm^{-2})	n	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)
60	0,001319	0,84	1445

Après 24 h d'immersion dans NaCl 0,5 M, on observe une valeur de R_{tc} très faible, égale à $1445 \Omega \text{ cm}^2$ et une valeur de C_{dl} assez élevée, ce qui traduit une surface corrodée importante. La valeur de n (0,84) inférieure à 1, indique une forte hétérogénéité de surface comme en témoigne la figure IV.6 qui présente une photo de l'acier corrodé (rouillé) pour $t_{im} = 24$ h.



Figure IV.6 : Photo de l'acier P0 après $t_{im} = 24$ h; immersion dans NaCl 0,5 M à 25°C.

Cette photo montre clairement que l'acier est très rapidement corrodé et que la corrosion n'est pas homogène : la surface est fortement attaquée sur certaines parties (couleur marron) et moins sur d'autre (couleur grise). Cette photo confirme les résultats obtenus par impédancemétrie.

IV.A.3.2. Courbes de Polarisation

Les courbes de polarisation sont obtenues en effectuant des balayages de potentiel de ± 50 mV autour du potentiel libre. Le balayage en potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique à la vitesse 1 mV/sec. Ce type de courbe permet de déterminer la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion.

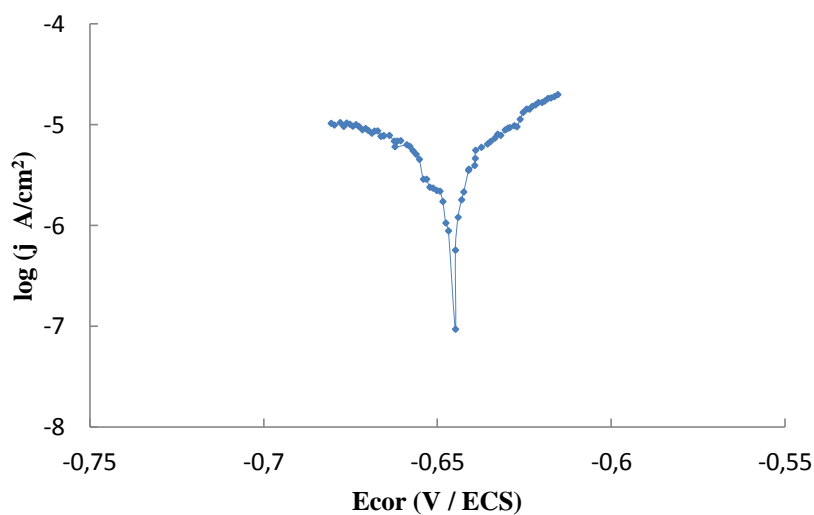


Figure IV.7 : Courbes de polarisation de l'acier P0, pour $t_{im}=24 \text{ h}$.

La courbe de polarisation obtenue pour l'acier nu et immergé durant $t_{im} = 24 \text{ h}$ montre que le potentiel de corrosion de l'acier au carbone C75 est faible ($- 0, 645 \text{ V}$) et que l'intensité de courant est élevée ($13,41 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Ces valeurs indiquent que l'acier peut se corroder facilement, ce qui est en accord avec les résultats de l'impédance et la photo présentée.

IV. Partie B : Etude de la performance de revêtements organosilicés pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone C75

Dans leurs travaux de thèse relatifs à la protection de l'acier inoxydable utilisé dans des réacteurs catalytiques, L. Guillou [1] puis A. Essakhi [2] ont mis en œuvre des revêtements de ppTMDSO de $15\mu\text{m}$ d'épaisseur déposés dans les conditions décrites au chapitre II.

Selon l'application recherchée, ce revêtement peut être soumis à différents post-traitements. Un traitement thermique à 650° durant une heure avec une rampe de température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$,

conduit vers un matériau de type silice qui s'est révélé une excellente couche d'accroche pour le système catalytique V_2O_5 / TiO_2 tout en assurant un bon effet barrière vis-à-vis de la diffusion des ions fer vers le catalyseur [1].

S. Abou Rich [4] a montré qu'un post-traitement par plasma de $N_2^*-O_2$ (azote dans la décharge et oxygène dans la post- décharge), plus doux, conduisait à l'élimination du carbone du ppTMSO et à une transformation superficielle en SiO_x . Il semble que la transformation partielle du polymère sous la couche d'oxyde dépende de l'épaisseur initiale du film et du point d'adjonction de l'oxygène (dans ou en dehors de la décharge).

Notre but étant d'obtenir une couche barrière vis-à-vis de la solution de NaCl, donc exempte de fissure et de porosité, nous avons commencé par tester un dépôt de $15 \mu m$ (obtenu dans les conditions standards décrites § III.1.2) et post traité durant 15 min dans un plasma de $N_2^*-O_2^*$. Nous désignerons ce revêtement par : $15 \mu m + 15min (N_2^*-O_2^*)$.

IV.B.1. Etude de l'acier P0 revêtu ($15 \mu m + 15min (N_2^*-O_2^*)$).

IV.B.1.1. Mesure de la résistance de pore par impédancemétrie

Les mesures d'impédances ont été réalisées sur l'acier P0 revêtu ($15 \mu m + N_2^*-O_2^*$), pour $t_{im} = 24 h$ et dans les mêmes conditions que pour l'acier P0. Les diagrammes SIE, en représentation de Nyquist sont présentés sur la figure IV.8.

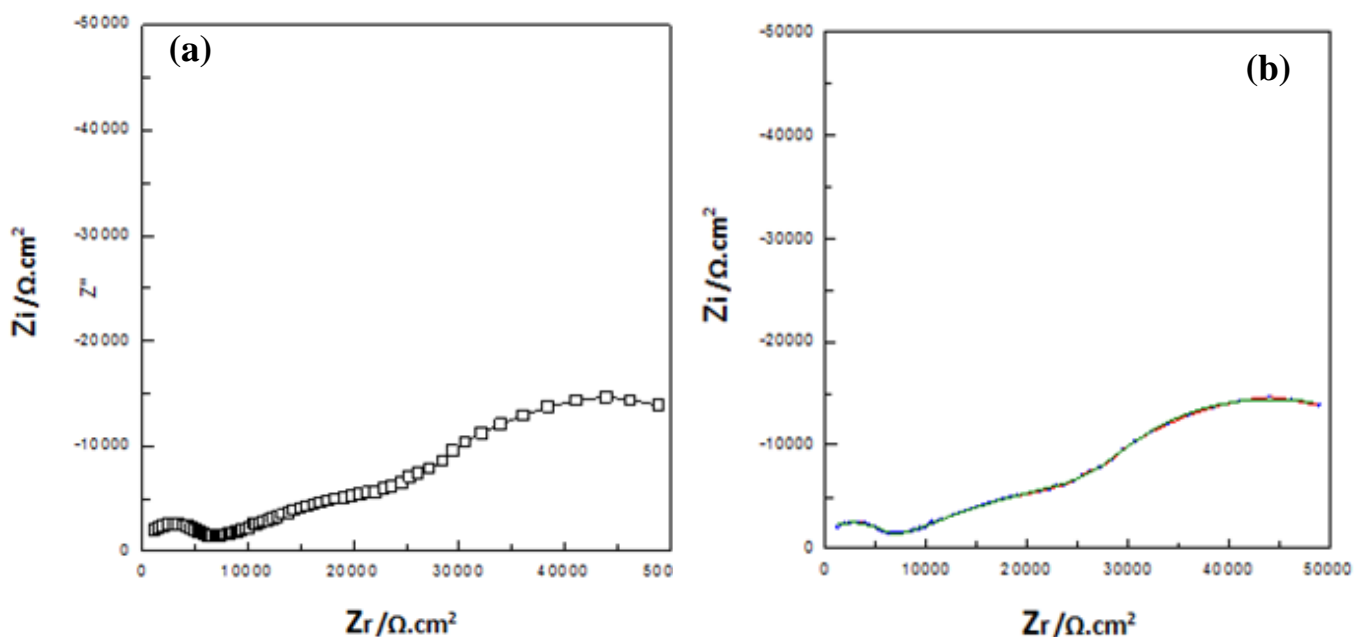


Figure IV.8 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier P0 revêtu ($15\mu m + 15 min (N_2^*-O_2^*)$), après $t_{im} = 24 h$ (a) : courbe expérimentale, (b) : courbe modélisée. : Expérimentale; ——— modélisé : - - - -

Ce diagramme montre l'apparition de trois boucles capacitives. La première boucle capacitive dans le domaine HF (100 à 1KHZ), représente les phénomènes liés à la présence du revêtement : la charge de la capacité que représentent les 15 μm de dépôt sur le métal et une résistance de fuite à travers des porosités présentes dans le revêtement. La deuxième boucle dans le domaine MF (1000 à 0,1Hz), est liée à la réaction électrolyte -substrat à travers la porosité de film. Elle est modélisée par une capacité de double couche en parallèle avec une résistance de transfert de charge. Enfin la troisième boucle dans le domaine BF (0,1 à 0,01Hz) est à un phénomène de diffusion au fond des pores. Ce diagramme a été modélisé en s'inspirant des circuits équivalents cité dans le chapitre III (§ III.3.2.3). L'impédance de diffusion (Z_w) du modèle de la figure II.18 a été remplacée par une capacité de diffusion (C_d) branchée en parallèle avec une résistance de diffusion (R_d).

La figure IV.9 représente le modèle proposé.

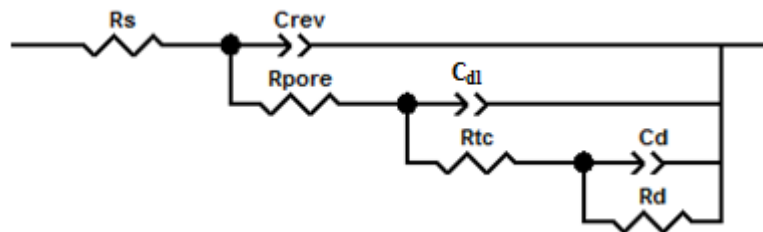


Figure IV.9 : Circuit équivalent proposé pour l'acier P0 revêtu (15 μm + 15min (N_2^* - O_2^*)), R_s , R_{pore} , R_{tc} et R_d désignent les résistances de solution, de pore, de transfert de charge et de diffusion respectivement. C_{rev} , C_{dl} , C_d désignent les capacités de revêtement, de double couche et de diffusion respectivement.

La figure IV.8.b présente la superposition du diagramme expérimentale et du diagramme obtenu en ajustant les paramètres du circuit équivalent décrit précédemment. On constate que le modèle proposé est tout à fait convenable.

En première approximation, nous avons focalisé notre discussion sur l'évolution de la seule résistance de pore. En effet l'absence de porosité du revêtement est un élément déterminant (même si ce n'est pas le seul), pour qu'il n'y ait pas contact entre l'électrolyte et le substrat.

Dans le cas de notre l'échantillon revêtu 15 μm +15min (N_2^* - O_2^*), on constate que R_{pore} est très faible et de l'ordre de 7 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Il est donc évident qu'il existe des pores permettant à l'électrolyte de s'infiltrer vers le substrat, ce qui induit la formation des produits de corrosion.

La figure IV.10 qui présente une photo de l'échantillon ainsi revêtu (a) et après une immersion de 24 h.

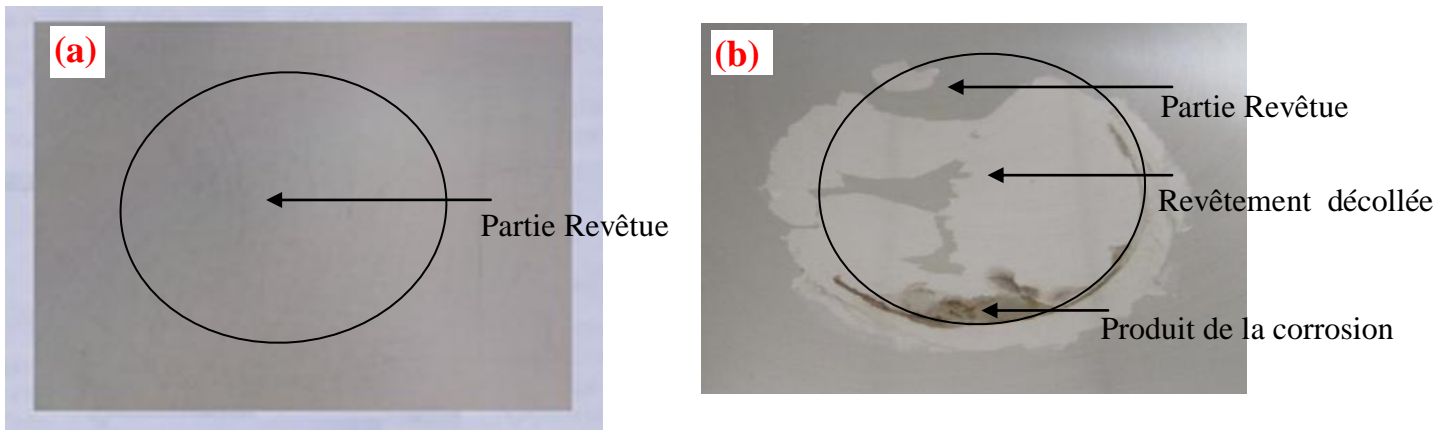


Figure IV.10 : Photo d'un acier P0 revêtu ($15 \mu\text{m} + 15\text{min} (\text{N}_2^*-\text{O}_2^*)$), sans (a) et après $t_{\text{im}} = 24 \text{ h}$ (b).

La photo (IV.10.a) montre le revêtement de l'acier par un dépôt de $15 \mu\text{m}$ de l'épaisseur de ppTMSDO. Par contre la photo (IV.10.b) montre clairement la formation des produits de corrosion sur la surface de l'acier ainsi que le décollement du revêtement.

A cette étape de l'étude, il est difficile de déterminer, si le décollement du revêtement est dû à une mauvaise adhérence au substrat ou s'il est provoqué par la croissance de la couche d'oxyde de fer sous le revêtement à cause de l'infiltration de l'électrolyte dans la porosité du revêtement.

IV.B.1.2. Courbes de polarisation

Le dépôt d'une couche de nature relativement homogène permet de prendre un intervalle de balayage de potentiel restreint avec une vitesse de balayage lente. Les courbes de polarisation de l'acier P0 sans et avec dépôt ($15\mu\text{m} + 15\text{min} (\text{N}_2^*-\text{O}_2^*)$) (figure IV.11) ont été obtenues en effectuant des balayages de potentiel de $\pm 50 \text{ mV}$ autour du potentiel libre et avec une vitesse de balayage de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les courbes de polarisation pour $t_{\text{im}} = 24 \text{ h}$ d'immersion montrent que le dépôt change le comportement électrochimique de l'acier vis-à-vis des propriétés anticorrosion, car le potentiel de corrosion de l'acier revêtu diminue : il atteint une valeur de $-0,666 \text{ V}$, alors qu'il était initialement de $-0,645 \text{ V}$. Alors que la densité de courant diminue densité de courant: elle est égale à $0,618 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ alors qu'elle était initialement égale à $13,41 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

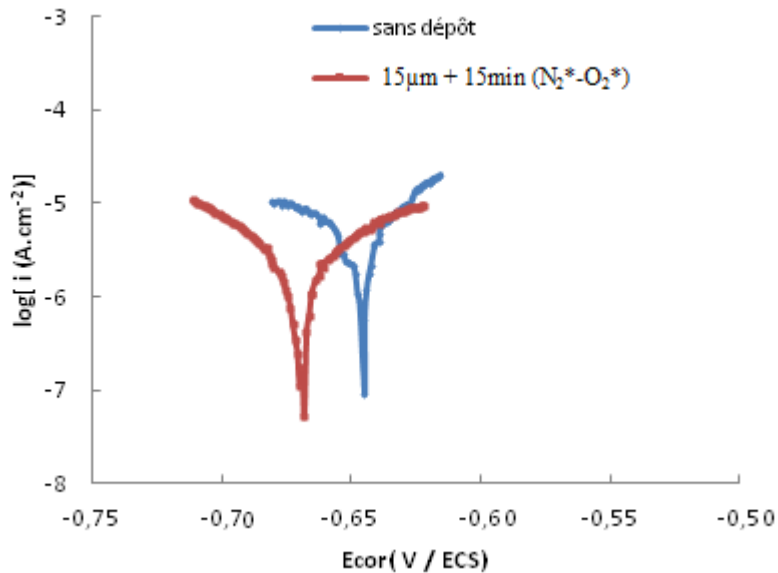


Figure IV.11 : Courbes de polarisation de l'acier sans et avec un dépôt ($15\mu\text{m} + 15\text{min} (\text{N}_2^*-\text{O}_2^*)$) pour $t_{im} = 24 \text{ h}$

Ces résultats montrent que l'acier subi une protection cathodique, qui n'est cependant pas suffisante pour empêcher la corrosion.

Comme nous l'avons dit précédemment, il est difficile de déterminer la cause du décollement du revêtement. Dans le but de remédier aux deux hypothèses (trop forte porosité et faible adhérence) un système multicouche est envisagé. Une alternance de fines couches de ppTMDSO traitées par un plasma N_2^*-O_2 ou $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ devrait permettre d'une part de diminuer la porosité du matériau déposé et, d'autre part d'améliorer sa cohésion. Le traitement des couches intermédiaires est primordial puisqu'il peut avoir plusieurs rôles :

- en diminuant la teneur superficielle en groupement méthyle il permettra d'augmenter la mouillabilité du matériau déposé, gage d'une meilleure adhérence pour les couches supérieures.

- en augmentant la réticulation du matériau en surface qui évoluera vers une structure de type vitreuse, il permettra de limiter la porosité en passant d'une porosité ouverte à une porosité fermée.

Il convient toutefois de veiller à ne pas altérer les propriétés mécaniques du polymère afin d'éviter la formation de fissures.

Dans le paragraphe suivant, nous allons étudier l'influence d'un système multicouches mettant en œuvre des couches de 500 nm traitées par $N_2^*-O_2$ (N_2 introduit dans la décharge et O_2 introduit dans la post-décharge lointaine avec l'injecteur du TMDSO) ou $N_2^*-O_2^*$ (N_2^* et O_2^* introduits simultanément dans la décharge) durant 2 min.

La valeur de 500 nm pour l'épaisseur des couches multifonctionnelles a été choisie arbitrairement mais semble un bon compromis pour avoir, au voisinage de l'interface avec le substrat ou avec une autre couche un matériau présentant les propriétés mécaniques intéressantes des structures de type polysiloxane, une mouillabilité suffisante pour jouer le rôle de couche d'accroche et une porosité diminuée afin de jouer le rôle de couche barrière.

La valeur de la durée du traitement par plasma de ces couches a été choisie en se basant sur les travaux de thèse de Sami Abou Rich [4] qui, par combinaison de mesures par profilométrie et par interférométrie ont permis de déterminer l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en surface lors de différents temps de traitement par plasma $N_2^*-O_2^*$ et pour des films de différentes épaisseurs. Dans des conditions expérimentales identiques à celles du présent travail et pour des films de 500 nm, l'épaisseur modifiée après deux minutes de traitement par plasma $N_2^*-O_2^*$ est de l'ordre de 40 nm, soit 8 % de l'épaisseur totale.

Cette valeur semble être un bon compromis pour avoir des couches présentant les propriétés recherchées en surface tout en préservant les propriétés mécaniques du ppTMDSO.

IV.B.2. Etude de l'acier P0 revêtu avec un système multicouche

Afin de pouvoir évaluer l'amélioration de la résistance à la corrosion apportée par le système multicouches, les mesures électrochimiques sont toujours menées (sauf précisions contraires) sur des dépôts dont l'épaisseur totale est égale à 15 μm et ayant subi un post-traitement final par plasma $N_2^* - O_2^*$ durant 15 minutes.

Les couches intermédiaires font toujours 500 nm et elles sont toujours traitées durant 2 minutes par un plasma $N_2^* - O_2$.

Dans les deux cas, les débits d'azote et d'oxygène sont respectivement égaux à 1800 et 5 sccm. La phase de dépôt est réalisée par l'introduction du mélange TMDSO/ O_2 avec débit de 25 et 5 sccm respectivement.

Afin de respecter l'épaisseur totale de 15 μm , si le revêtement comporte N couches intermédiaires, la dernière couche aura une épaisseur de $(15-N/2)$ μm .

Préalablement à l'étude de la résistance à la corrosion des dépôts multicouches de 15 μm et afin de mieux comprendre leur rôle nous avons focalisé notre attention sur la morphologie et la mouillabilité de ces couches intermédiaires de 500 nm.

IV.B.2.1. Observation par MEB de la surface des couches intermédiaires

La figure IV.12. présente des photos prise au MEB de l'acier revêtu avec deux couches de ppTMSO de 500 nm traitées par ($N_2^*-O_2$) (a,b,c) ou par ($N_2^*-O_2^*$) (d,e,f) pendant 2 min. Une rayure longitudinale a été effectuée sur la surface des deux couches préalablement à l'observation au MEB de manière à mieux comprendre le comportement de ces couches soumises à une contrainte.

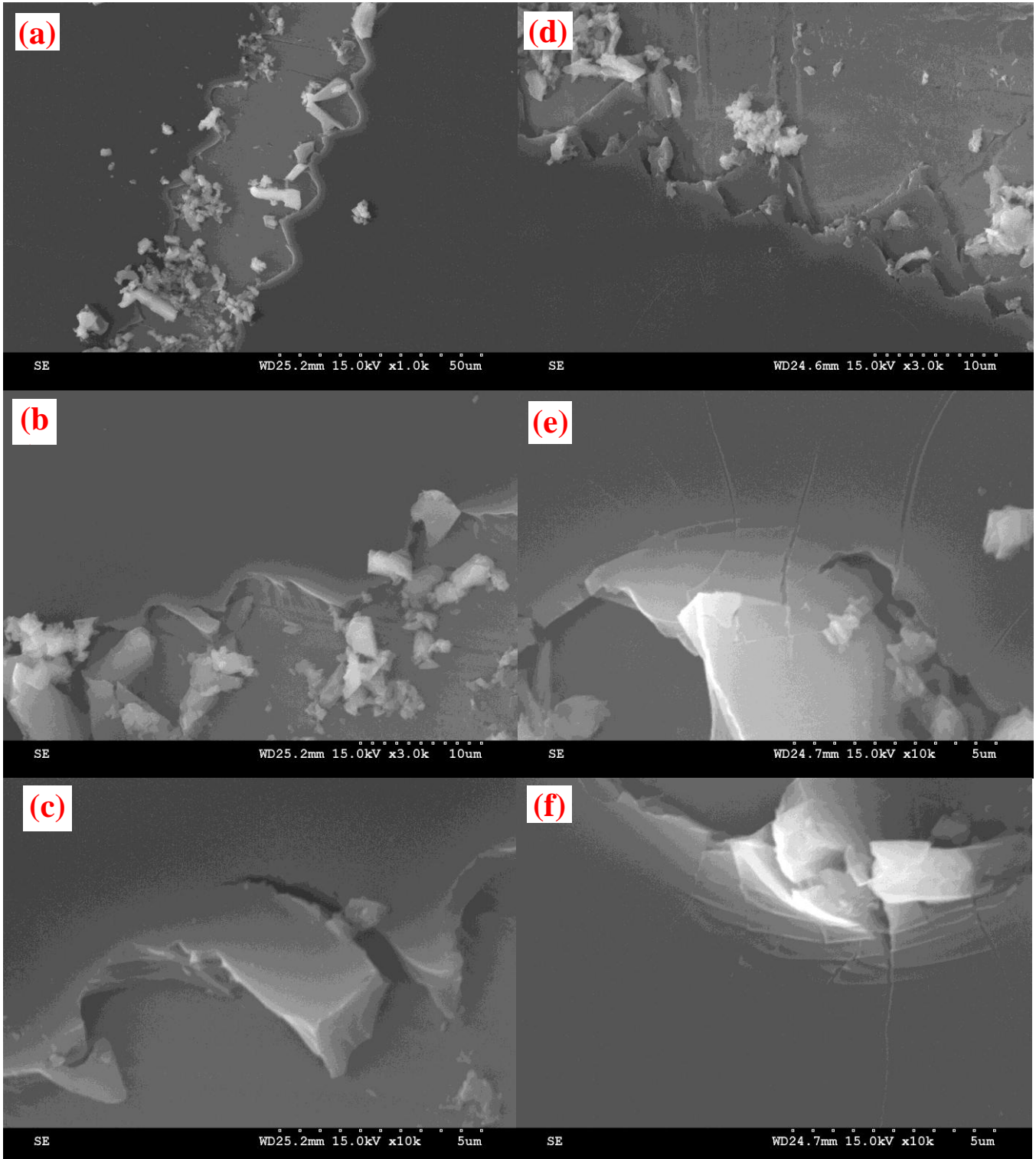


Figure IV.12 : Clichés MEB de l'acier P0 revêtu de deux couches de ppTMSO traitées par ($N_2^*-O_2$) (a,b, c) ou par ($N_2^*-O_2^*$) (d,e,f) durant 2 min.

Dans les deux cas, une bonne adhérence revêtement_substrat peut être observée. Les couches traitées par plasma ($N_2^*-O_2$) ne présentent pas de fissuration (figure IV.12 (a,b,c), alors que celles traitées par plasma ($N_2^*-O_2^*$) sont fragiles et fissurées. Donc il semblerait que ce traitement soit déconseillé : plus riche en atomes d'oxygène, il conduit à une plus forte minéralisation des couches de 500 nm qui deviennent fragiles et donc peu aptes à assurer une bonne tenue mécanique de l'ensemble du revêtement de 15 μm . Ceci est confirmé par l'examen au MEB d'un dépôt de 15 μm comprenant deux couches intermédiaires traitées soit par $N_2^*-O_2$ (figure IV.13.a), soit par $N_2^*-O_2^*$ (figure IV.13.b). Comme précédemment une rayure a été effectuée à la surface de l'échantillon revêtu.

Dans le cas (a) les premières couches apparaissent clairement, les images en électron rétrodiffusés mettent en évidence la très bonne adhérence de la première couche au substrat et du dépôt de 14 μm sur ces deux sous-couches : aucun écaillage, ni décollement n'est observé. Par contre dans le cas (b), on observe un décollement après écaillage et fissuration de la couche épaisse. Ces observations confirment l'effet bénéfique de présence de couches intermédiaires fines (500 nm) et traitées par plasma $N_2^*-O_2$ sur la tenue du revêtement.

Le traitement $N_2^*-O_2$ étant connu pour diminuer la teneur en groupement méthyle et conduire à une vitrification du matériau, chaque sous couche, dont l'extrême surface a été modifiée joue un effet barrière. En effet, même si le matériau, à l'intérieur d'une couche reste poreux, il sera caractérisé par une porosité fermée. Par contre, bien que le traitement $N_2^*-O_2^*$ rende le matériau plus mouillable, il le rend aussi plus fragile et donc n'assure pas une bonne adhérence des couches supérieures. La structure de la couche modifiée par $N_2^*-O_2^*$ tend fortement vers une structure de type silice et sur une épaisseur qui doit être supérieure à celle qui est modifiée par $N_2^*-O_2$, ce qui nuit à la tenue mécanique du matériau déposé.

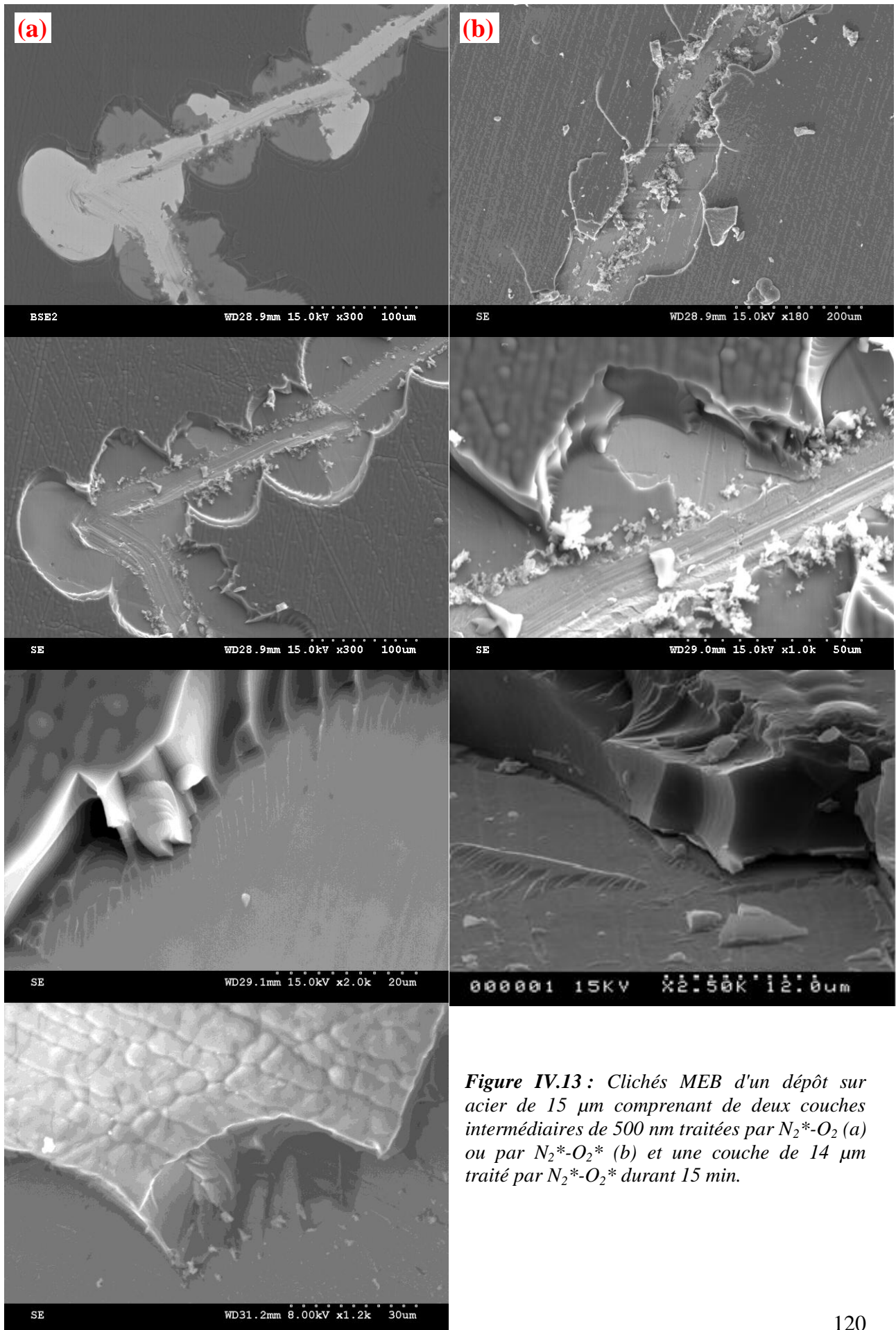


Figure IV.13 : Clichés MEB d'un dépôt sur acier de 15 μm comprenant de deux couches intermédiaires de 500 nm traitées par $N_2^*-O_2^*$ (a) ou par $N_2^*-O_2^*$ (b) et une couche de 14 μm traité par $N_2^*-O_2^*$ durant 15 min.

IV.B.2.2. Etude de la mouillabilité des couches intermédiaires

Les mesures des angles de contact avec l'eau en fonction du nombre de couches intermédiaires (N) de 500 nm sans et avec traitement par plasma ($N_2^*-O_2$ ou $N_2^*-O_2^*$) pendant 2 minutes sont présentées tableau IV.3.

Tableau. IV.3 : Mesure de l'angle de contact à l'eau (θ_w) sur N couches de 500 nm avec et sans traitement par plasma pendant 2 min

Echantillons	Acier P0	Acier P0 traité N_2^*	N = 1 non traitée	N = 1 + ($N_2^*-O_2$)	N = 2 non traitée	N = 2 + ($N_2^*-O_2$)
θ_w (°)	63	64	82	43	79	44
Echantillons			N = 1	N = 1 + ($N_2^*-O_2^*$)	N = 2 non traitée	N = 2 + ($N_2^*-O_2^*$)
θ_w (°)			83	14	73	14

Compte-tenu de l'imprécision de la mesure de θ_w estimée à $\pm 2^\circ$, on constate que le traitement par plasma d'azote de l'acier P0 ne modifie pas sa mouillabilité : l'angle de contact restant égale à 63° . Ceci confirme que le plasma froid d'azote (N_2^*) n'a aucun effet mécanique sur la surface de l'acier (ce qui a également été observé par MEB). Ce traitement a pour seul but d'éliminer les impuretés résiduelles présentes à la surface du substrat après son polissage (ce qui est confirmé par analyses XPS et ToF-SIMS (§ IV.B.5)). Lorsqu'il est recouvert d'un film de ppTMDSO de 500 nm, l'angle de contact de l'échantillon est égal à 82° . Sa mouillabilité a fortement diminué, en accord avec la présence des groupements méthyles et des liaisons Si-C caractéristique de ce type de dépôt polysiloxane. Le traitement par plasma de $N_2^*-O_2$, qui est connu pour éliminer les groupements méthyles augmente fortement la mouillabilité du dépôt et l'angle de contact est égale à 43° . Cette mouillabilité supérieure à celle de l'acier nu, favorise l'accroche des dépôts ultérieurs. On constate par ailleurs que la seconde sous-couche présente, avant et après le traitement, les mêmes valeurs d'angles de contact que la première. Il semble donc que la superposition de plusieurs couches minces modifiées par un plasma de $N_2^*-O_2$ puisse améliorer la « cohésion » du matériau déposé.

Lorsque le film de 500 nm est traité par un plasma de $N_2^*-O_2^*$, l'augmentation de sa mouillabilité est encore plus marquée et son angle de contact est égal à 14° . Lorsque l'oxygène traverse la décharge, la concentration du plasma en oxygène atomique est supérieure à celle qu'il a lorsque l'oxygène est ajouté dans la post-décharge. Cette espèce étant très efficace pour casser la liaison Si-CH₃, le film doit tendre vers une structure de type

silice et devient fragile ce qui explique le phénomène de fissuration observé par MEB. Ces hypothèses sont validées à partir des analyses XPS (§ IV.B.5)

IV.B.2.3. Mesure de la résistance de pores des dépôts multicouches en fonction de la nature des traitements intermédiaires

Les diagrammes de Nyquist de l'acier revêtu par des dépôts multicouches d'épaisseur totale 15 μm et comprenant 2 ou 4 couches intermédiaires traitées durant 2 minutes par un traitement de N_2^*-O_2 ou de $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ sont présentés figures IV.14.

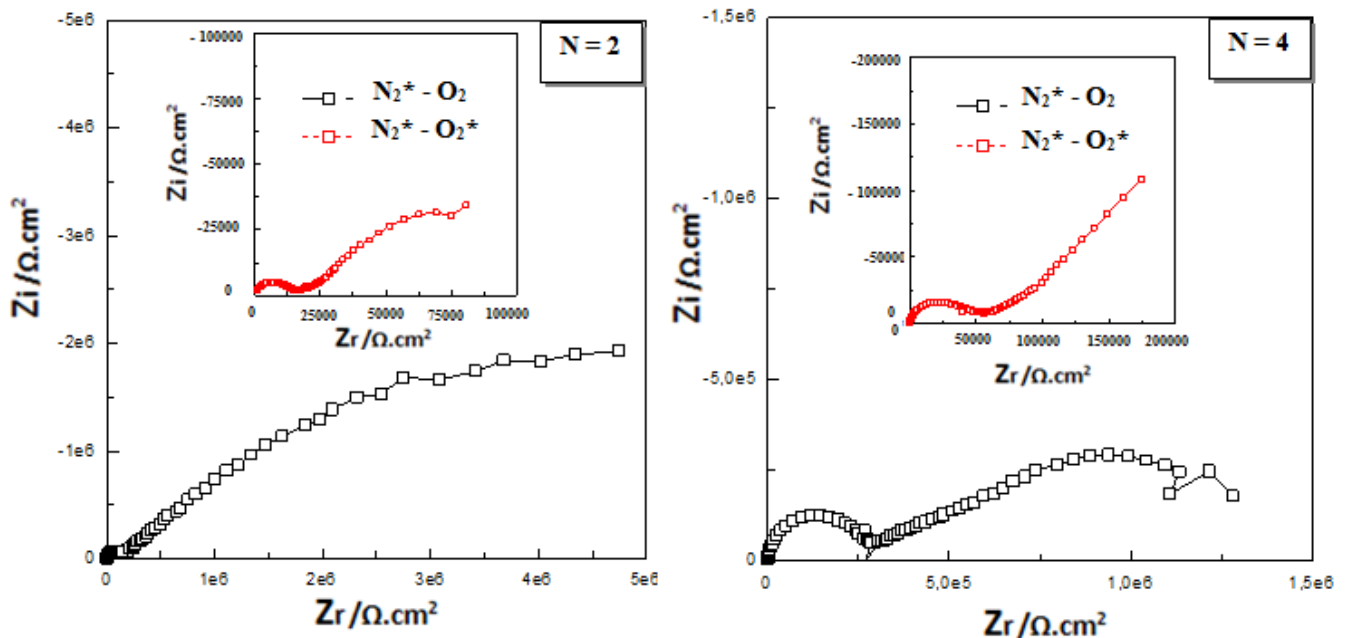


Figure IV.14: Diagramme de Nyquist de l'acier revêtu en fonction du nombre de couches (N) et pour des temps $t_{im} = 24 \text{ h}$.

Les valeurs des résistances de pores déterminées après un temps d'immersion de 24 h sont rassemblées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : R_{pore} ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$) pour des revêtements de 15 μm en fonction de N et de la nature de post traitement des couches intermédiaires

N = 0	Traitement intermédiaire	N = 2	N = 4
7	N_2^*-O_2	150	253
	$\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$	15	38

Lorsque les couches intermédiaires sont traitées par N_2^*-O_2 , R_{pore} est égale à 150 $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ pour $N = 2$ et à 253 $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ pour $N = 4$. Ces valeurs, à comparer avec celle du revêtement de 15 μm sans couches intermédiaires égale à 7 $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$, mettent en évidence l'efficacité des couches intermédiaires lorsqu'elles sont traitées par N_2^*-O_2 . Par contre et comme on pourrait

s'y attendre compte tenu des observations faites au MEB, lorsque les couches intermédiaires sont traitées par $N_2^*-O_2^*$ les résultats sont moins bons puisque les valeurs de R_{pore} sont égales à 15 et 38 $k\Omega.cm^2$ pour $N = 2$ et $N = 4$ respectivement. L'augmentation de la valeur de R_{pore} liée à l'incorporation dans le matériau de fines couches tendant vers une structure de type silice induite par un traitement plasma de $N_2^*-O_2$ est prometteuse et doit pouvoir être améliorée par l'augmentation de la valeur de N . L'influence de ce paramètre fait l'objet de l'étude suivante.

IV.B 2.4. Influence du nombre de couches intermédiaires

IV.B.2.4.1. Mesure de la résistance de pores

Les diagrammes de Nyquist obtenus avec l'acier revêtu en fonction du nombre de couches intermédiaires (N) et pour $t_{im} = 24$ h sont représentés sur la figure IV.15.

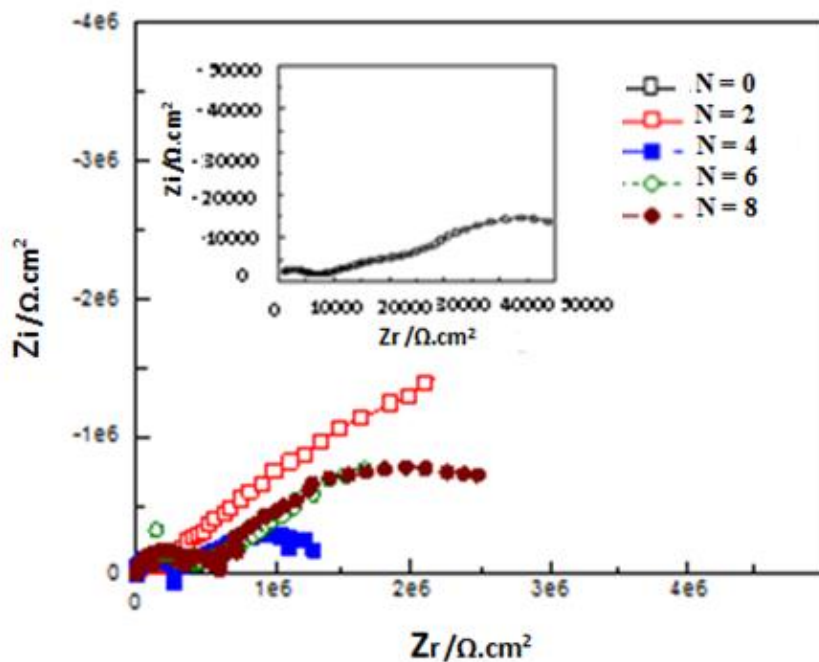


Figure IV.15 : Diagramme de Nyquist de l'acier revêtu en fonction du nombre de couche intermédiaires (N) et pour un temps d'immersion $t_{im} = 24$ h.

Les valeurs de R_{pore} sont toujours déterminées en utilisant le modèle de circuit équivalent proposé sur la figure IV.9.

Les résultats obtenus pour des valeurs de N compris entre 0 et 8 sont présentés dans le tableau IV.5

Tableau IV.5 : Évolution de R_{pore} pour l'acier revêtu en fonction du nombre de couches intermédiaires (N) et pour $t_{im} = 24$ h.

N	0	2	4	6	8
R_{pore} ($k \Omega.cm^2$)	7	150	253	305	374

Comme on pourrait s'y attendre, on constate que R_{pore} augmente fortement avec N pour atteindre $374 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour $N = 8$. Ce comportement révèle une amélioration de la résistance à la corrosion et confirme que l'augmentation du nombre de couches intermédiaires diminue la porosité du revêtement en volume.

IV.B.2.4.2. Courbes de polarisation

La figure IV.16 présente les courbes de polarisation pour l'acier revêtu en fonction de N et pour $t_{im} = 24 \text{ h}$. Les résultats en termes de potentiel et de densité de courant de corrosion sont rassemblés dans le tableau IV.6.

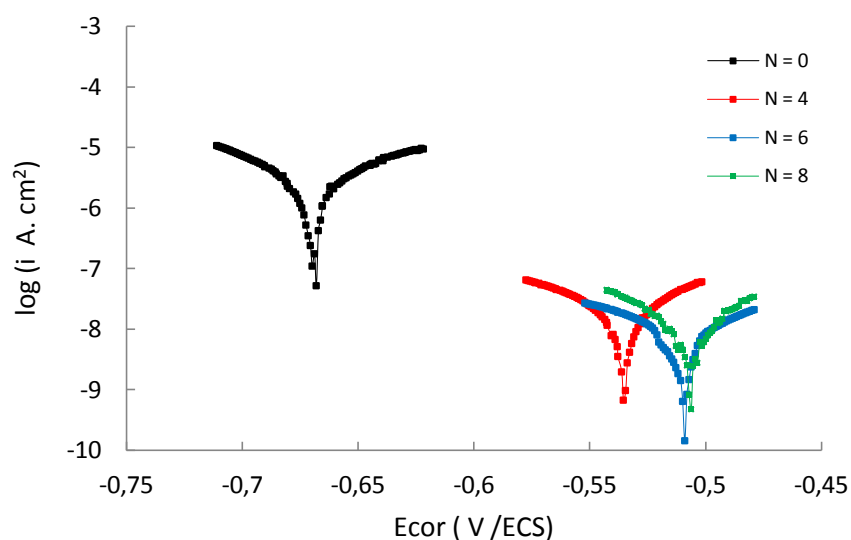


Figure IV.16 : Courbes de polarisation de l'acier revêtu en fonction de nombre de couches intermédiaires (N), et pour $t_{im} = 24 \text{ h}$.

Tableau IV.6 : Evolution des potentiels et des intensités du courant de corrosion de l'acier revêtu en fonction du nombre de couches intermédiaires (N) et pour $t_{im} = 24 \text{ h}$.

N = 0		N = 4		N = 6		N = 8	
E(v)	I ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)	E(v)	I ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)	E(v)	I ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)	E(v)	I ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)
- 0,666	0,618	- 0,539	0,0239	- 0,509	0,0101	- 0,501	0,0053

Quand N augmente, on observe un net déplacement des courbes des échantillons revêtus vers les valeurs positives du potentiel de corrosion par rapport à celle de l'acier revêtu sans couche intermédiaire. De même, on observe une diminution de l'intensité du courant de corrosion. Ce comportement traduit un anoblissement du matériau revêtu quand N augmente et une amélioration de sa résistance à la corrosion par NaCl 0,5M. Le maximum de potentiel (- 0,501

V) est atteint pour la valeur maximale de couches intermédiaires utilisées ($N = 8$) et pour cette valeur de N l'intensité du courant de corrosion est minimum et égal à $0,0053 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique qui conduisaient à l'augmentation de la résistance de pore avec N et à une valeur de $374 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ atteinte pour $N = 8$. Il semble peu réaliste d'un point de vue pratique d'augmenter le nombre de couches intermédiaires au delà de 8. Dans le but d'améliorer l'efficacité de notre revêtement protecteur, l'influence de la durée du post traitement final (par plasma N_2^* - O_2^* sur le revêtement de $15 \mu\text{m}$) a été étudiée.

IV.B.2.5. Influence de la durée du post-traitement final

IV.B.2.5.1. Mesure de la résistance de pore

L'étude a été réalisée pour $N = 2$ et $N = 4$ et trois durées de post-traitement final par N_2^* - O_2^* (t_{pf}) (0, 15 et 45 min). Les valeurs de R_{pore} sont déterminées à partir des diagrammes de Nyquist de la figure IV.17 et sont resumées dans la tableau IV.7.

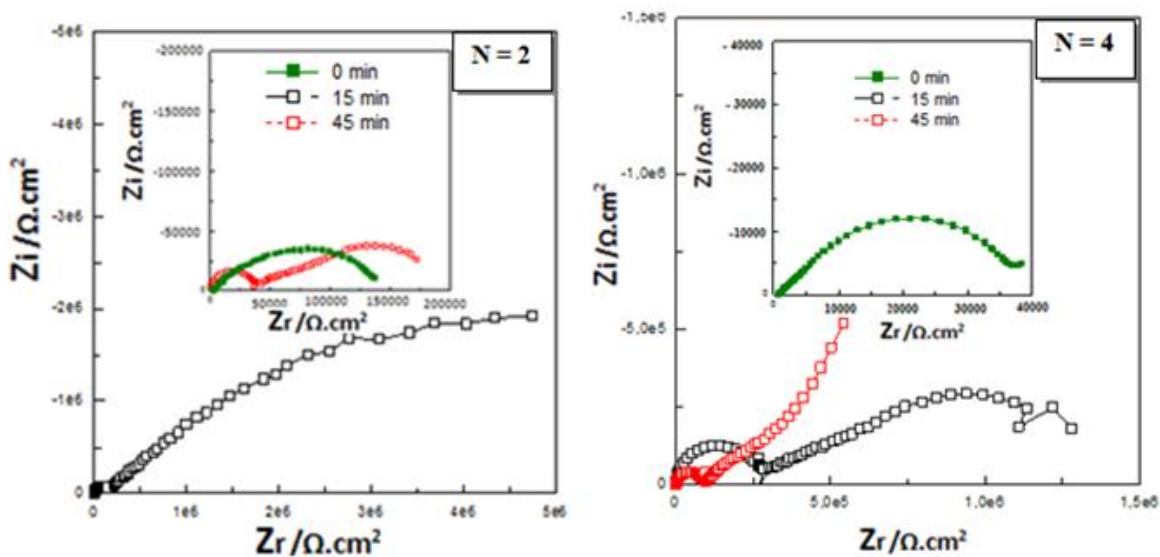


Figure IV.17 : Diagrammes de Nyquist de l'acier revêtu en fonction N et en fonction de t_{pf}

Tableau IV.7 : Évolution de R_{pore} ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) de l'acier revêtu en fonction N et en fonction de t_{pf} pour $t_{im} = 24 \text{ h}$

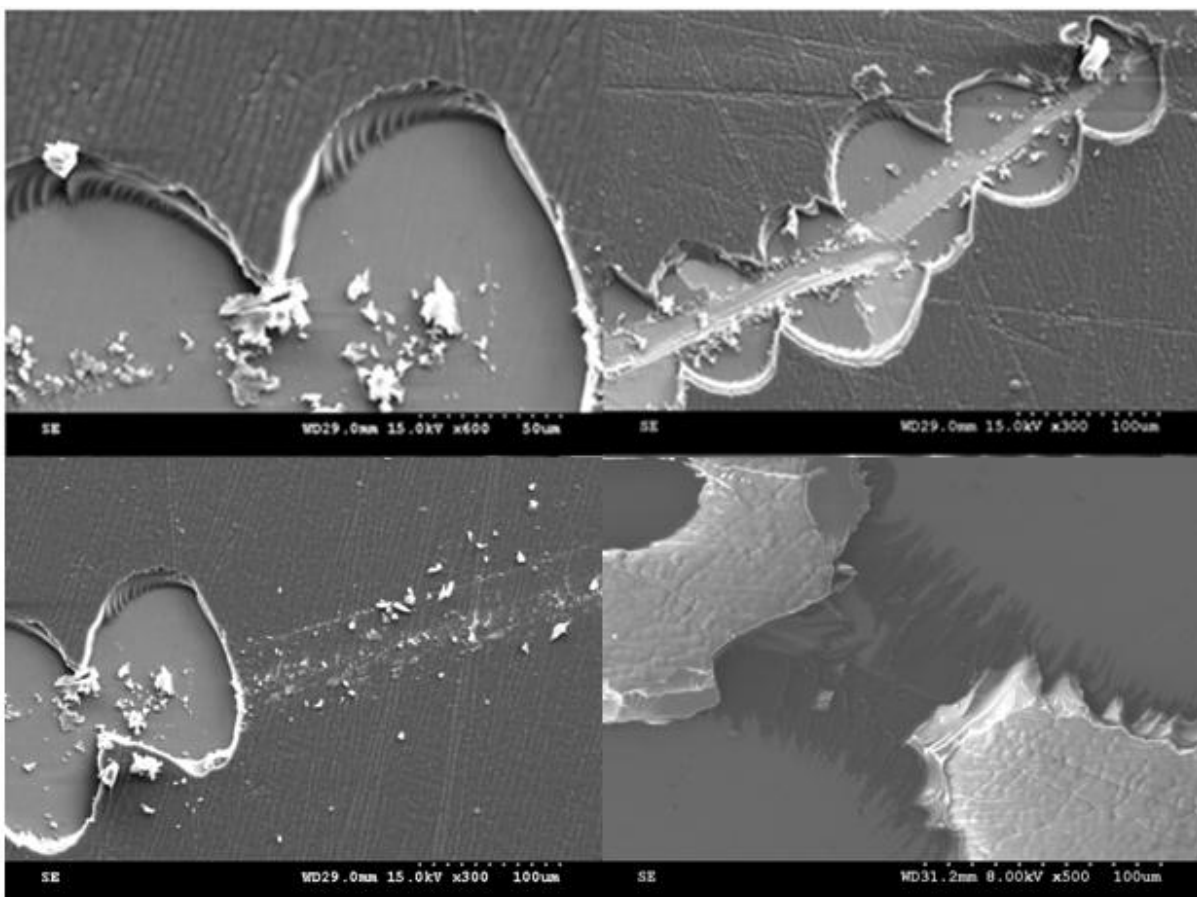
t_{pf} (N_2^* - O_2^*) (min)	$N = 2$	$N = 4$
0	Revêtement détruit	Revêtement détruit
15	150	253
45	40	90

Quelle que soit la valeur de N (égale à 2 et 4), le film de 15 μm est totalement détruit s'il n'a pas été soumis à un post-traitement plasma final. Ce traitement est donc indispensable et constitue la première barrière à la pénétration de la solution de NaCl dans le coeur du film vers l'acier. Par contre, si la durée de ce traitement est portée de 15 à 45 min, on constate que quelle que soit la valeur de N, la résistance de pore diminue fortement. Une durée de 15 minutes semble donc un bon compromis pour diminuer la porosité du film sans nuire à sa tenue mécanique. Une exposition trop longue du dépôt à un plasma de $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ induit une minéralisation trop importante et le revêtement qui devient fragile n'assure plus son rôle de barrière.

Ces résultats sont confirmés par l'observation au MEB d'un film de 15 μm comportant 4 couches intermédiaires (traitées par N_2^*-O_2) et post-traité par $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ durant 15 et 45 min.

IV.B.2.5.2. Etude par MEB de l'influence de la durée du post traitement final

L'influence de la durée du post-traitement final par le plasma de $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ a été étudiée par MEB sur des dépôts de 15 μm comprenant 4 couches intermédiaires traitées N_2^*-O_2 . Les figures IV.18.a et b présentent les clichés obtenus pour des valeurs de t_{pf} égale à 15 ; 45 minutes respectivement. Il apparaît très nettement que pour $t_{\text{pf}} = 45$ minutes, le dépôt est devenu très fragile : de très nombreuses fissures apparaissent de point et d'autre de la rayure et le dépôt présente une structure en écaille. Par contre, pour $t_{\text{pf}} = 15$ min aucun phénomène de fissuration n'est mis en évidence.



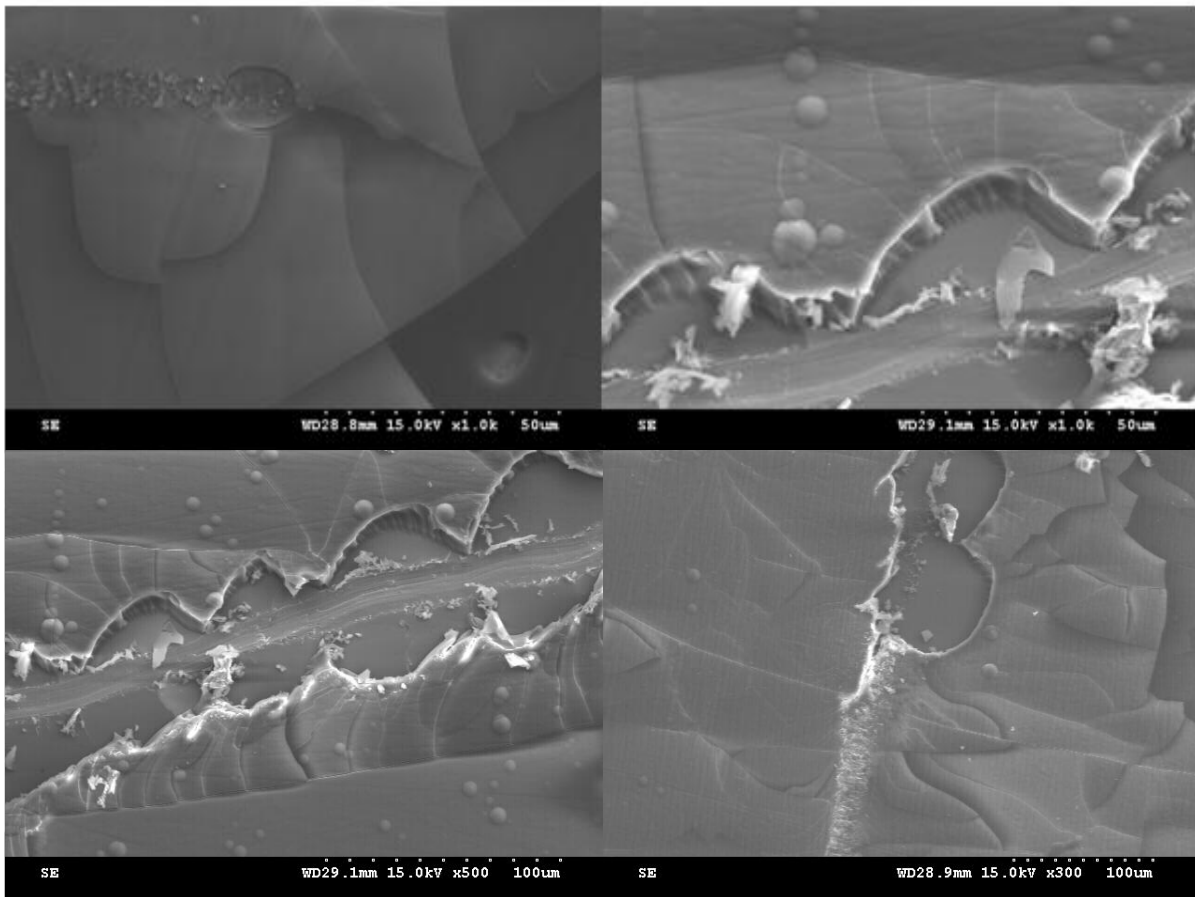


Figure IV.18.b: Clichés MEB d'un dépôt sur l'acier de 15 μm comprenant quatre couches intermédiaires traitées par ($\text{N}_2^* - \text{O}_2$) pour $t_{pf} = 45 \text{ min}$.

IV.B.2.6. Influence de la durée d'immersion dans NaCl 0,5 M

Dans les paragraphes précédents, il a été montré qu'un revêtement comportant 8 couches intermédiaires améliorerait considérablement la résistance à la corrosion par NaCl 0,5 M pour une immersion de 24 h. Nous nous proposons maintenant d'étudier le comportement de ce revêtement protecteur pour des durées d'immersion (t_{im}) allant jusqu'à 360 heures (15 jours). Le tableau IV.8 présente les valeurs de R_{pore} , E_{cor} et i_{cor} obtenues pour $N = 4$; 6 et 8 pour différentes valeurs de t_{im} .

Tableau IV.8 : Résultats des mesures électrochimiques en fonction de t_{im} et en fonction de N .

t_{im}		N = 4	N = 6	N = 8
24 h (1 jour)	R _{pore} (kΩ.m ²)	253	305	374
	E _{cor} (V/ECS)	- 0,539	- 0,509	- 0,501
	i _{cor} (μA.cm ⁻²)	0,0239	0,0101	0,0053
192 h (8 jours)	R _{pore} (kΩ.m ²)	149	151	168
	E _{cor} (V/ECS)	- 0,549	- 0,543	- 0,531
	i _{cor} (μA.cm ⁻²)	0,093	0,049	0,037
360 h (15 jours)	R _{pore} (kΩ.m ²)	31	31	54
	E _{cor} (V/ECS)	- 0,568	- 0,545	- 0,544
	i _{cor} (μA.cm ⁻²)	0,090	0,050	0,066

On constate que quel que soit N , le pouvoir protecteur du revêtement se dégrade quand t_{im} augmente (R_{pore} diminue, i_{cor} augmente et E_{cor} se déplace vers des valeurs négatives)

Pour essayer de comprendre les raisons de cette dégradation, nous avons observé au MEB et réalisé des analyses EDS d'un échantillon de 15 μm comportant 4 couches intermédiaires (N₂*-O₂) et post-traitées durant $t_{pf} = 15$ min. Cet échantillon sera désigné par E4p,15d.

Les figures IV.19 et 20 présentent résultats MEB et EDS pour cet échantillon avant et après immersion dans NaCl 0,5M durant 15 jours.

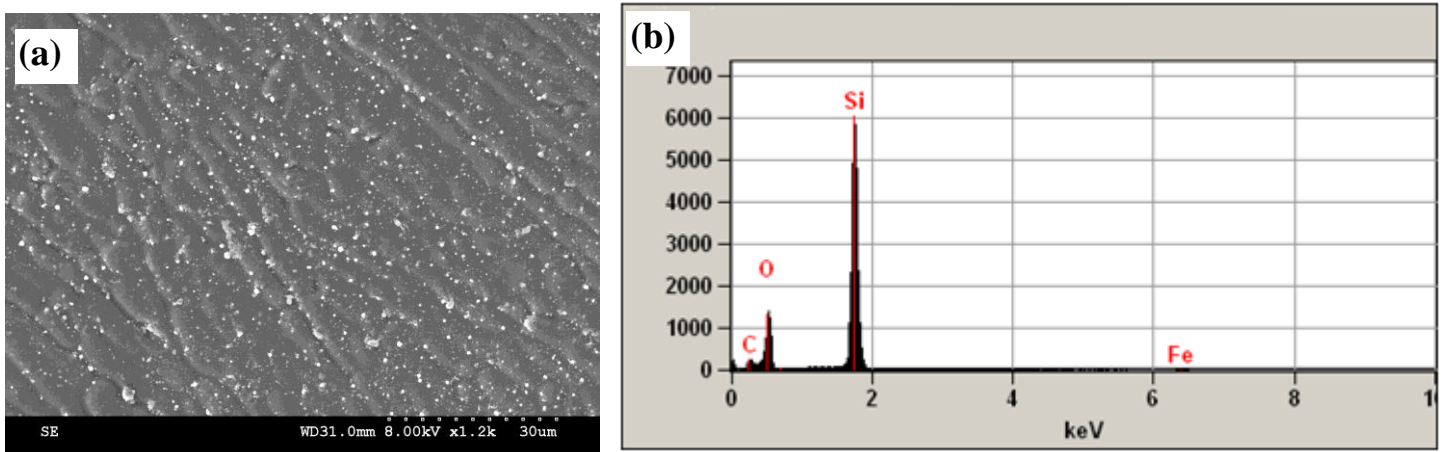


Figure IV.19 : Photo MEB de l'échantillon comportant 4 couches intermédiaires pour $t_{im} = 0$ (a), analyse EDS de cet échantillon (b).

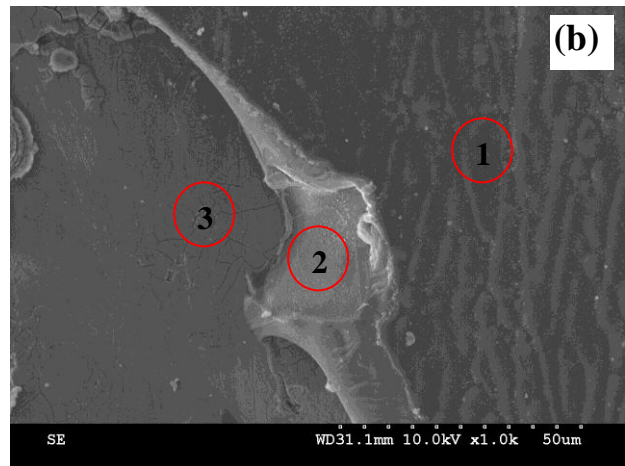
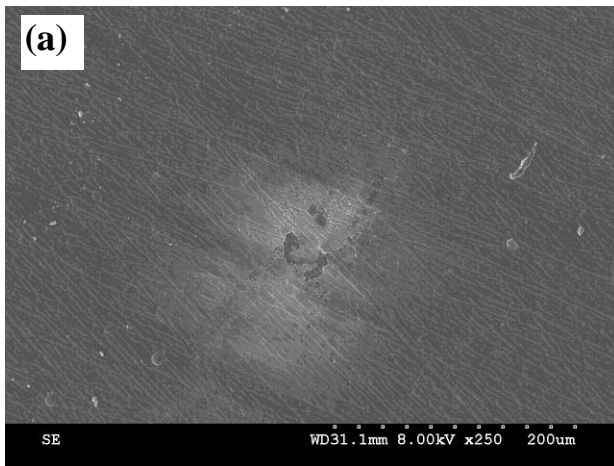


Figure IV.20 : Photos MEB de l'échantillon comportant E4p,15d pour $t_{im} = 15$ jours.

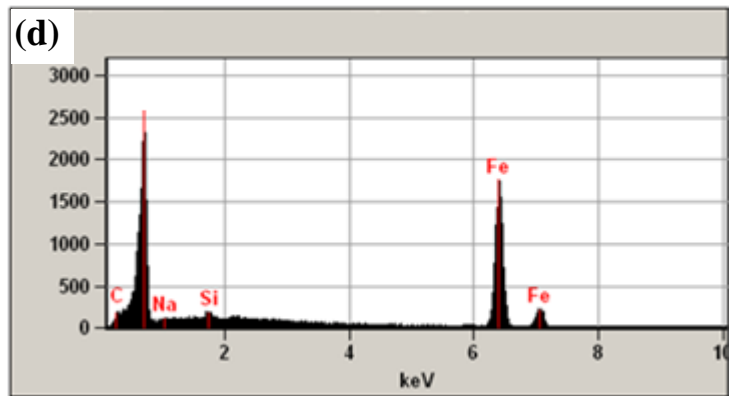
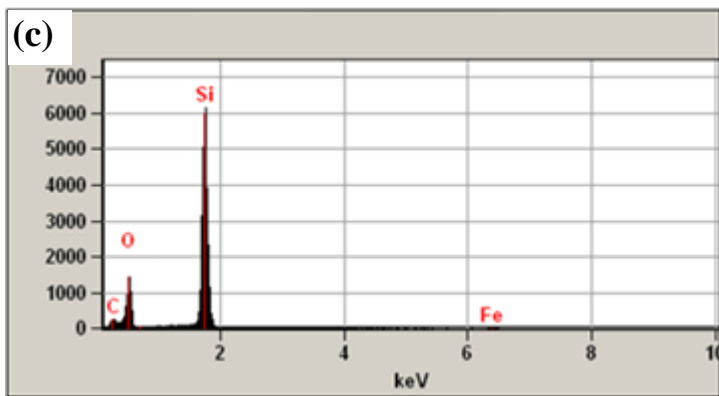


Figure IV.20.c : le spectre EDS du point 1 de l'échantillon Figure IV.20.d : le spectre EDS du point 2 de l'échantillon

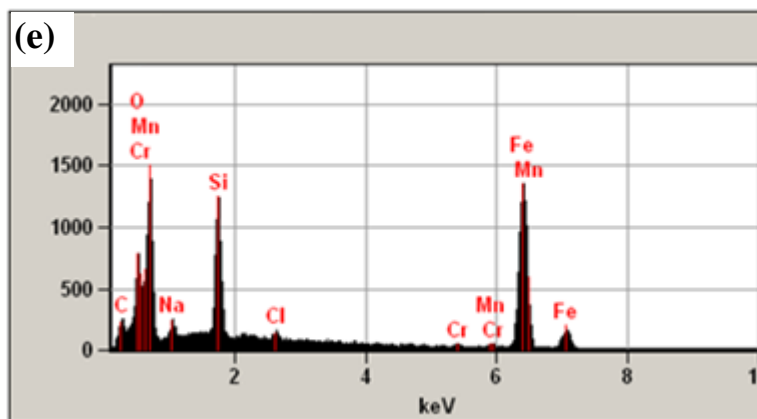


Figure IV.20.e : le spectre EDS du point 3 de l'échantillon

On constate qu'après immersion des traces blanches apparaissent sur certaines parties de l'échantillon (figure IV.20.a). Un plus fort grossissement met en évidence que le revêtement est localement fissuré et décollé (figure IV.20.b). L'analyse EDS de l'échantillon non immergé met en évidence que l'acier est totalement revêtu (figure IV.19.b) : seul les pics caractéristiques du silicium sont mis en évidence. La présence de fer n'est pas détectée.

Pour l'échantillon ayant été immergé durant 15 jours, une analyse a été réalisée en différentes zones autour du décollement. La zone non fissurée (point 1) présente le même spectre (figure IV.20.c) que celui de l'échantillon non immergé (figure IV.20.b). L'analyse de la zone siège du décollement (point 2) ne présente que le pic du fer (figure IV.20.d). Par contre, l'analyse de la zone fissurée (point 3) met en évidence la présence simultanée des pics caractéristiques du fer et du silicium (figure IV.20.e).

La détérioration du revêtement pourrait être due à une porosité encore trop élevée et permettant à l'électrolyte d'atteindre l'acier, mais dans ce cas on s'attendrait à un décollement généralisé du revêtement. Il semblerait que le comportement observé soit plutôt imputable à des défauts du substrat non éliminés au cours de l'étape de polissage et conduisant à un revêtement protecteur non homogène. Cette hypothèse semble confirmée par les figures IV.21 a et b qui présentent les clichés MEB et l'analyse EDS de la surface de l'acier P0 traité par plasma N_2^* durant 10 minutes. Des piqûrations ont nettement mises en évidence. Ces piqûrations pourraient être à l'origine de défauts en volume à l'intérieur du revêtement multicouches, lesquels seraient responsables de l'amorce de la corrosion.

Cette hypothèse semble confirmée par l'observation au MEB de la zone piqûrée revêtue par une seule couche intermédiaire de 500 nm (figure IV.22.a)

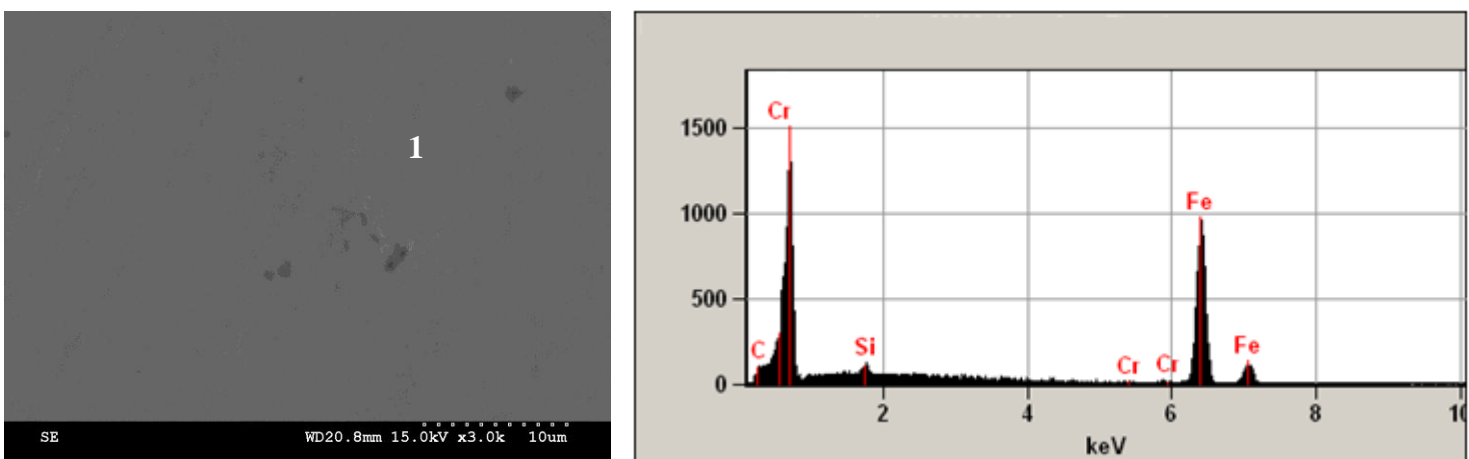


Figure IV.21: Photo MEB et analyse EDS (au point 1) de l'acier P0 traité par plasma N_2^* durant 10 minutes.

Une absence de recouvrement de ces défauts est nettement observée et confirmée par l'analyse EDS. Les figures IV.22.b ; d et e qui correspondent aux points 1 ; 3; et 4 mettent en évidence la présence de silicium et de fer. Compte-tenu de la faible épaisseur du revêtement (500 nm), la présence de fer n'est pas surprenante. Le spectre de la figure IV.22.c qui a été enregistré au point 2, ne présente que le fer. Aucune trace de silicium n'est détectée. Ce résultat met en évidence la non continuité des premières couches intermédiaires au niveau des défauts de surface du substrat qui restent à nu et sont propices à des points d'amorçage de la corrosion.

En dépit de l'épaisseur significative du revêtement étudié (15 μm), il apparaît donc que les défauts résiduels à la surface du substrat après l'étape de polissage soit responsable de la mauvaise tenue du revêtement protecteur après une immersion prolongée.

Dans le paragraphe suivant, nous avons donc étudiée l'influence de la préparation de la surface sur les propriétés électrochimiques de l'échantillon E4p,15d. Différentes voies (chimique ; électrolytique- physicochimique et thermique) ont été testées.

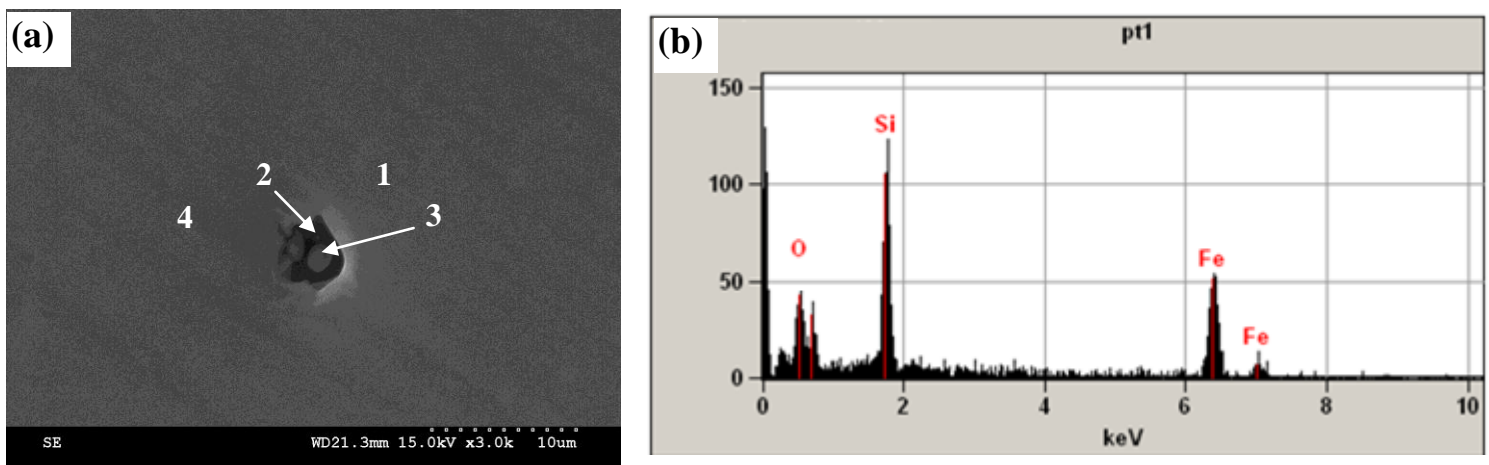


Figure IV.22 : Cliché MEB d'une couche de 500 nm déposée sur une piquration du substrat (a). Le spectre EDS du point 1 de cet échantillon (b).

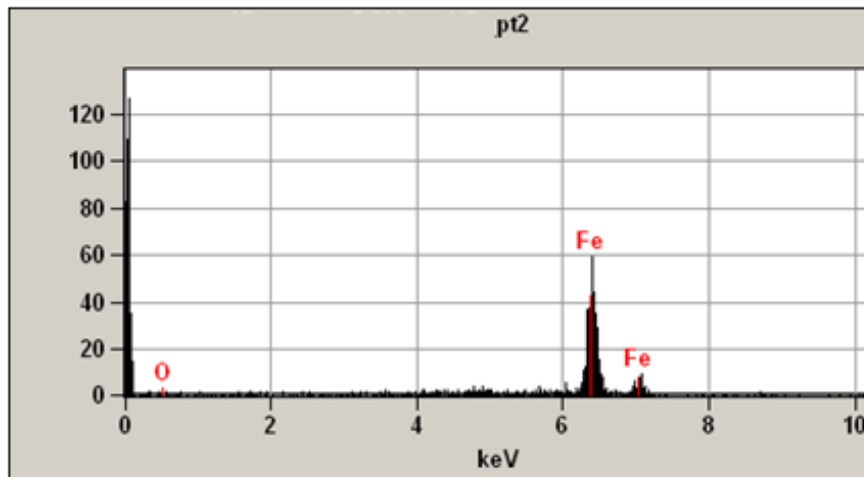


Figure IV.22.c: le spectre EDS du point 2 d'une couche de 500 nm déposée sur piquration du substrat.

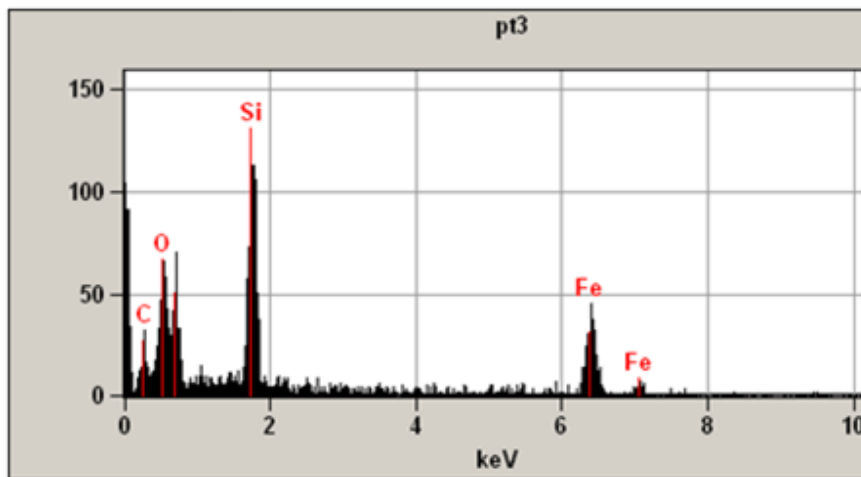


Figure IV.22.d: le spectre EDS du point 3 d'une couche de 500 nm déposée sur piquration du substrat

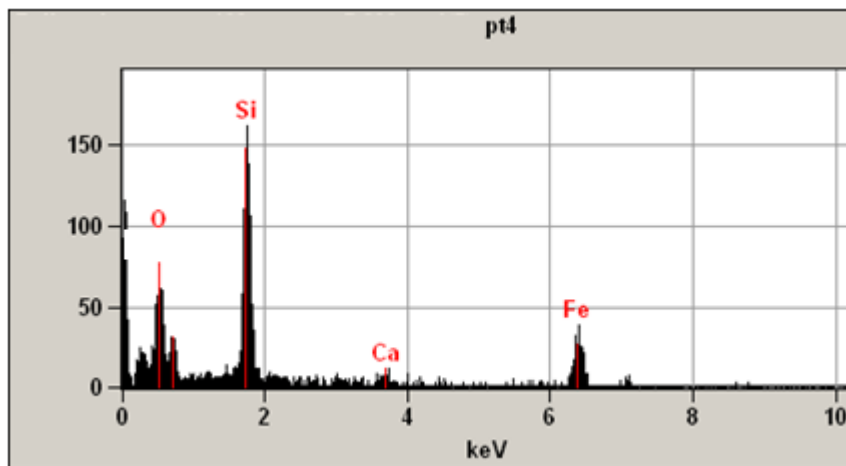


Figure IV.22.e : le spectre EDS du point 4 d'une couche de 500 nm déposée sur piquration du substrat.

IV.B.3. Influence de la préparation de surface sur les propriétés électrochimiques

L'état d'une surface, qui dépend de la préparation à laquelle elle a été soumise, a une importance primordiale et c'est une étape essentielle pour obtenir un traitement ou un revêtement de qualité. Dans le cadre de notre travail, et pour toutes les études présentées précédemment, l'acier C75 utilisé avait été soumis à une préparation selon le protocole P0 (§ IV.A.2.) Compte-tenu des mauvais résultats obtenus après une immersion prolongée dans NaCl 0,5 M de nos échantillons E 4p,15d, nous nous proposons, dans cette partie, d'étudier l'influence sur les propriétés électrochimiques de cet échantillon de différents protocoles de préparations de surface. La durée d'immersion dans NaCl pour cette étude est de 24 h. Les résultats sont évalués par les méthodes électrochimiques précédemment utilisées et comparés avec ceux obtenus pour l'échantillon E4p,15d préparé selon le protocole P0.

IV.B.3.1. Préparation de la surface par voie chimique

Différentes préparations de surface par voie chimique ont été utilisées :

- **Protocole 1 (P1)**

La surface de l'acier est décapée par HCl 15% pendant 1 min 30 s, rincée abondamment à l'eau distillée, puis dégraissée dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 10 min **et séchée à l'air comprimé.**

- **Protocole 2 (P2)**

La surface de l'acier est décalaminée dans un mélange (soude (100 g/l) et permanganate de sodium (20 g/l)) à 100°C pendant 10 min, rincée à l'eau distillée, puis neutralisée et dépassivée par HCl 15% pendant 1 min et 30 s, et abondamment rincée à l'eau distillée. Enfin, la surface est dégraissée dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 10 min et séchée à l'air comprimé.

- **Protocole 3 (P3)**

La surface est tout d'abord dégraissée dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 10 min et rincée à l'eau distillée. Puis un recuit à une température de 150°C est réalisé pendant 3 h. Pour finir, il est procédé à un décalaminage selon le protocole décrit dans le protocole 2.

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour l'échantillon E4p,15d immergé durant 24 h sont présentés pour les différents protocoles P0, P1, P2 et P3 sont représentés sur la figure IV.23

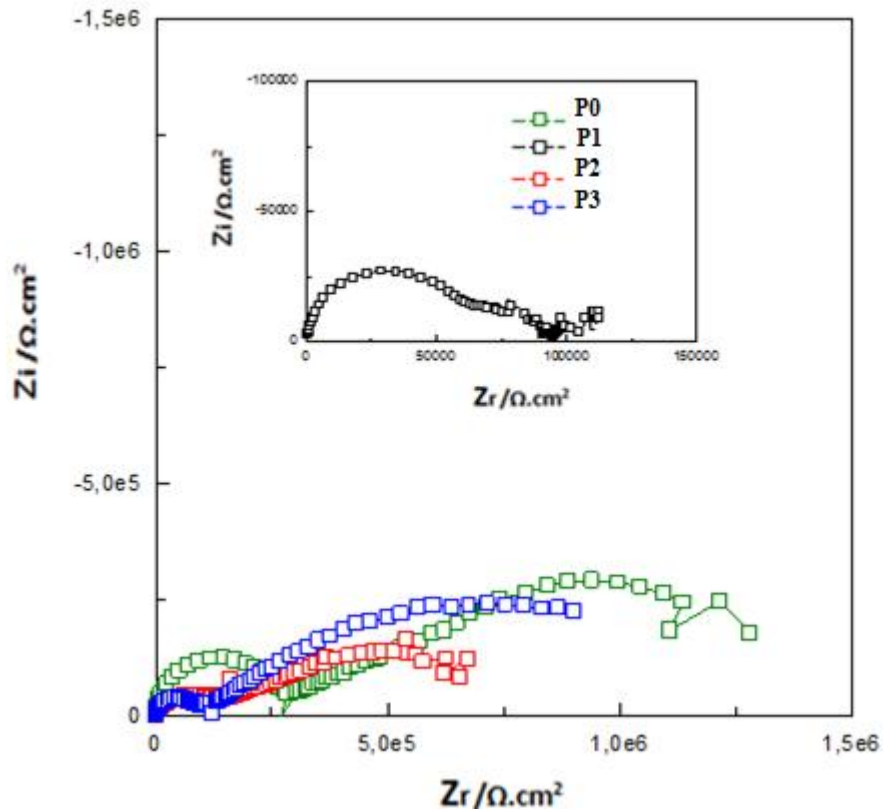


Figure IV.23: Diagramme de Nyquist de l'acier revêtu par $N = 4$ en fonction de la méthode de préparation de la surface par voie chimique (P1, P2, P3) et par polissage (P0). Pour un $t_{im} = 24$ h.

La préparation de la surface de l'acier par voie chimique (P1, P2, P3) ne change pas l'allure des diagrammes de Nyquist par rapport à celui obtenu avec le protocole P0. Ils sont toujours caractérisés par trois boucles capacitatives.

La détermination de R_{pore} a donc été faite avec le même circuit équivalent que précédemment (figure IV.9). Les valeurs obtenues sont récapitulées sur le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : R_{pore} pour l'échantillon E4p,15d en fonction de la méthode de préparation de la surface par voie chimique (P1, P2, P3) ou par polissage P0, pour $t_{im} = 24$ h.

Protocole de préparation	P0	P1	P2	P3
R_{pore} k $\Omega.cm^2$	253	58	74	113

Quel que soit le protocole opératoire, la valeur de R_{pore} obtenue pour les différents échantillons ayant subi une préparation de surface par voie chimique est diminuée par rapport à celle obtenue pour l'échantillon témoin (P0).

En première approximation et si on considère que la résistance de pore est un bon indicateur pour ce qui concerne la résistance à la corrosion, l'efficacité de la préparation de surface suit la séquence $P0 > P3 > P2 > P1$.

La même étude a été faite à partir des courbes de polarisation. Les résultats sont présentes figure IV.24 et Tableau IV.10.

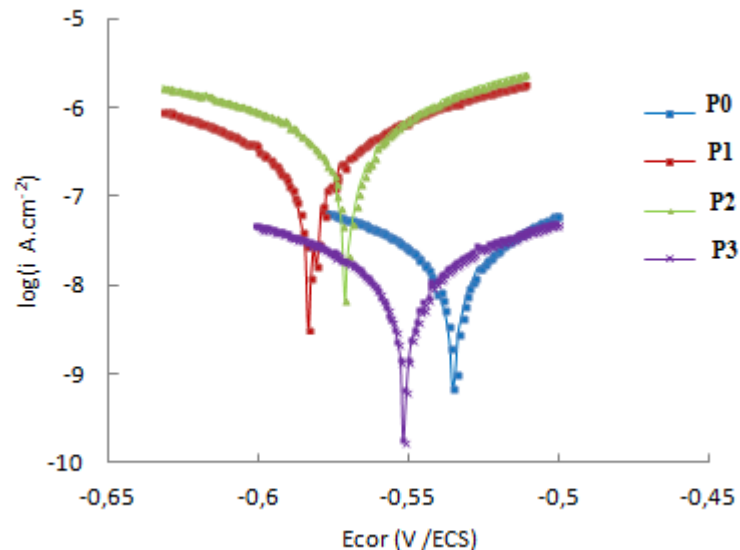


Figure IV.24 : Courbes de polarisation de l'échantillon E4p,15d l'acier revêtu en fonction de la préparation de surface par voie chimique (P1, P2, P3) et par polissage P0, pour $t_{im} = 24$ h.

Les valeurs du potentiel de corrosion et du courant de corrosion sont déterminées par l'extrapolation des courbes de la figure IV.24 par la méthode Tafel et sont résumées dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10 : Evolution des potentiels et des intensités de corrosion de l'échantillon E4p,15d en fonction de la préparation de la surface par voie chimique (P1, P2, P3) ou par polissage (P0), pour $t_{im} = 24$ h.

P0		P1		P2		P3	
Ecor (v)	icor ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Ecor (V)	icor ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Ecor (V)	icor ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Ecor (V)	icor ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
- 0,539	0,0239	- 0,582	0,211	- 0,570	0,0966	- 0,550	0,0318

Les valeurs du potentiel de corrosion des échantillons P1, P2 et P3 sont toujours inférieures à celle, de l'échantillon P0 et l'intensité de courant de corrosion est toujours supérieure. On observe que si on classe l'intensité de courant de corrosion dans le sens croissant et le potentiel de corrosion dans le sens décroissant, on obtient la même séquence que précédemment pour l'efficacité de la protection contre la corrosion : $P0 > P3 > P2 > P1$

IV.B.3.2. Préparation de la surface par décapage par l'électrolyse

La surface de l'acier a été électrolysée dans un bain de PRELIK 1700 g/l. Ce bain, fréquemment utilisé pour le décapage de l'acier a été fourni par la société Coventya. La durée d'électrolyse est 1 min 30 s, la température est de l'ordre 35 °C et la densité de courant est égale à 5 A.dm⁻². Après électrolyse, la surface de l'acier est soumise à un prétraitement par plasma N₂* durant 10 min et revêtu par revêtement de type E4p,15d. Nous désignerons cet échantillon par E1. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus avec un échantillon de même type mais préparé avec le protocole P0.

Les diagrammes de Nyquist présentés sur les figures IV.25 permettent, à l'aide du même circuit électrique que précédemment d'obtenir une valeur de R_{pore} égale à 40 k Ω.cm², et donc bien inférieure à celle obtenue avec la préparation P0.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus à partir des courbes de polarisations (figure IV.26). La surface préparée par décapage électrolytique conduit à une moins bonne résistance à la corrosion que la préparation P0 : la valeur du potentiel de corrosion diminue et la valeur de l'intensité de corrosion augmente (tableau IV.11).

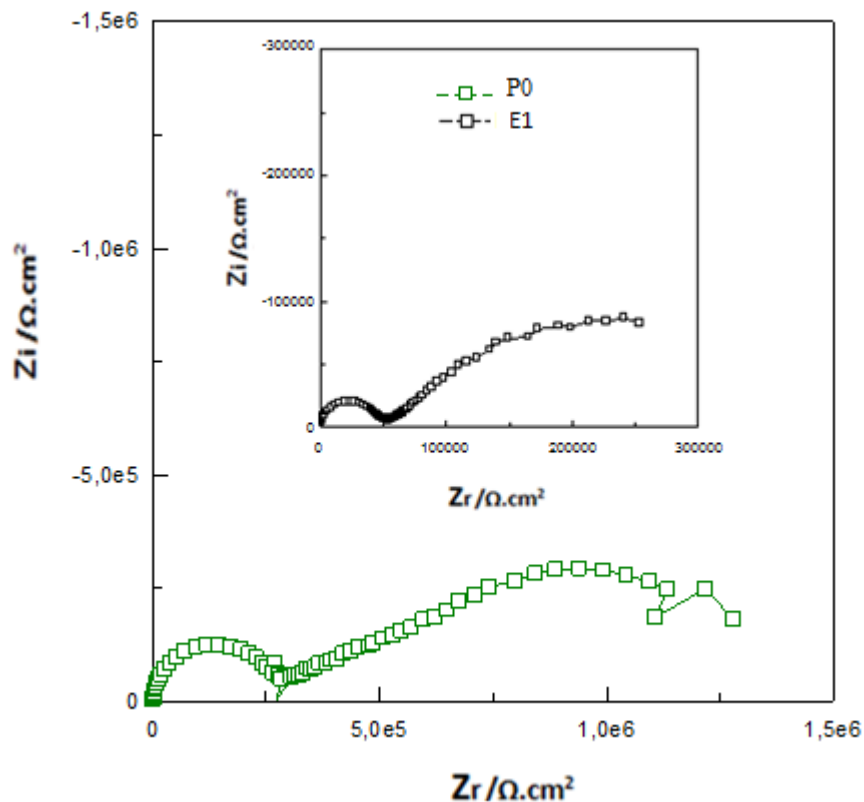


Figure IV.25 : Diagramme de Nyquist de l'échantillon E4p,15d en fonction de la préparation de la surface par l'électrolyse (E1) ou par polissage (P0)

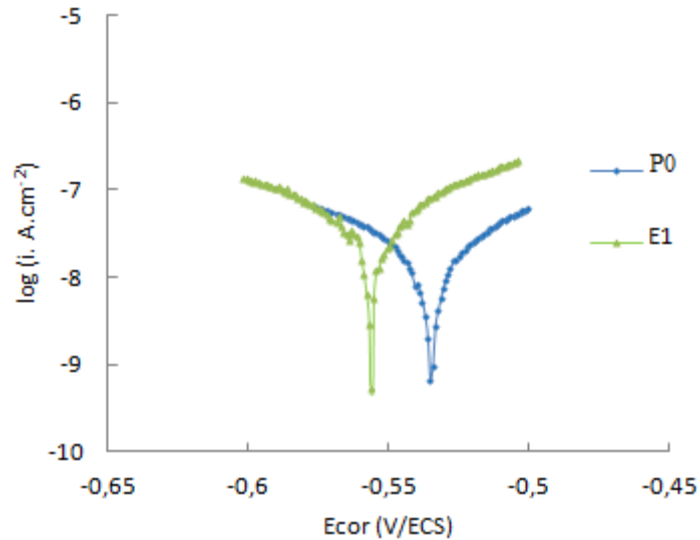


Figure IV.26 : Courbes de polarisation de l'échantillon E4p,15d en fonction de la préparation de la surface par l'électrolyse (E1) ou par polissage (P0) pour $t_{im} = 24$ h.

Tableau IV.11 : Evolution des potentiels et des intensités de corrosion de l'échantillon E4p,15d en fonction de la préparation de la surface par l'électrolyse (E1) ou par polissage (P0) pour $t_{im} = 24$ h.

P0		E1	
E(V)	i ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)	E(V)	i ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)
- 0,539	0,0239	- 0,555	0,111

IV.B.3.3. Influence de la nature du prétraitement plasma

Après polissage de la surface selon le protocole P0, la surface subit durant 10 min un prétraitement par plasma de (N_2^* - O_2^*) à la place du prétraitement par plasma de N_2^* avant le dépôt réalisé par N = 4.

Les diagrammes de Nyquist sont présentés sur la figure IV.27, modélisables avec le circuit équivalent retenu précédemment (Chapitre IV, page 89).

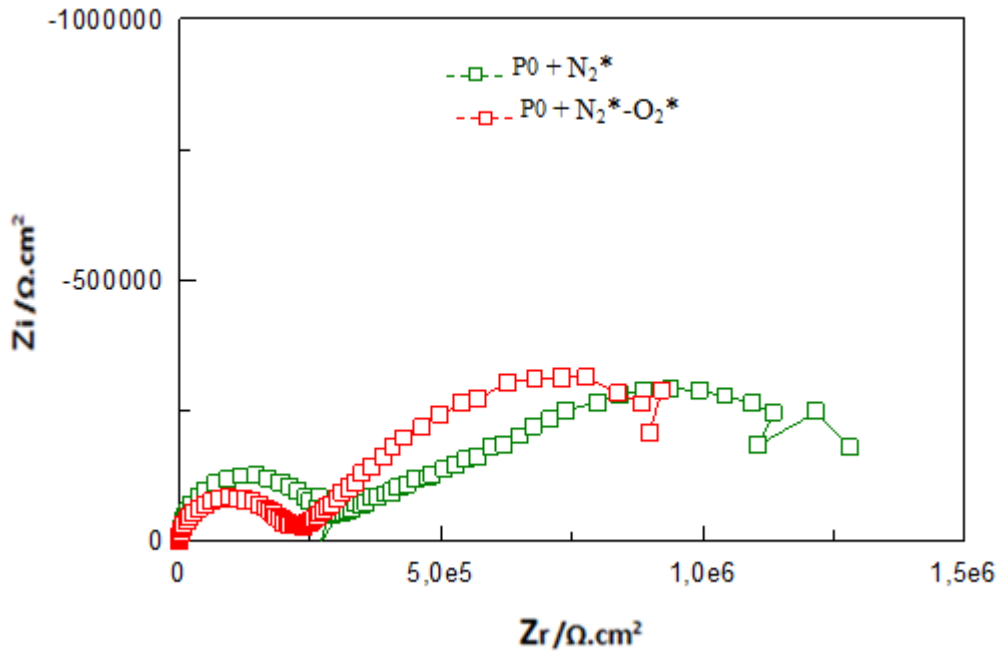


Figure IV.27: Diagramme de Nyquist de l'échantillon E4p,15d en fonction du prétraitement de la surface de l'acier P0 par plasma de N_2^* ou de $N_2^*-O_2^*$ durant 10 min pour $t_{im} = 24$ h.

Les valeurs de R_{pore} sont récapitulées sur le tableau IV.12,

Tableau IV.12 : Évolution de R_{pore} de l'échantillon E4p,15d en fonction de prétraitement de la surface de l'acier par plasma N_2^* ou de $N_2^*-O_2^*$ durant 10 min pour $t_{im} = 24$ h.

Méthode de prétraitement	par N_2^*	par $N_2^*-O_2^*$
$R_{pore} \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$	253	180

La modification de la nature du gaz plasmagène au cours du prétraitement de la surface de l'acier conduit à une diminution de la résistance de pore qui passe de $253 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ pour un prétraitement par N_2^* de $180 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ pour un prétraitement par $N_2^*-O_2^*$.

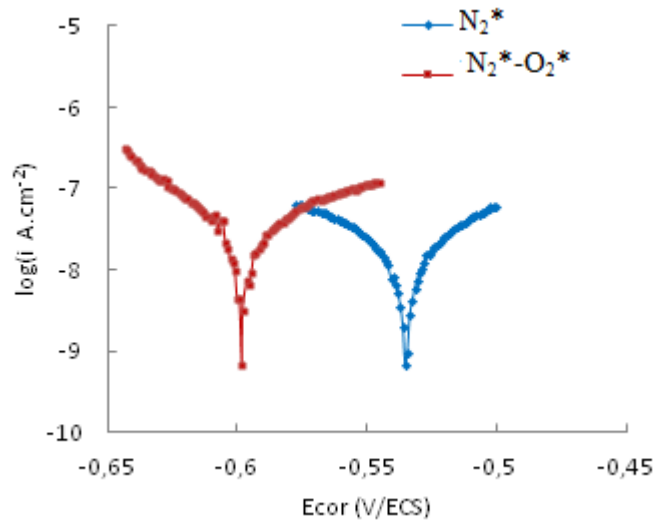


Figure IV.28: Courbes de polarisation de l'échantillon E4p,15d en fonction du prétraitement de la surface par de l'acier P0 par plasma de N_2^* ou de $N_2^*-O_2^*$ pendant 10 min et pour $t_{im} = 24 h$.

Ce résultat est en accord avec l'évolution des courbes de polarisation (figure IV.28) : lorsque l'on passe d'un prétraitement par N_2^* à un prétraitement par $N_2^*-O_2^*$, le potentiel de corrosion diminue et l'intensité de corrosion augmente (tableau IV.13).

Tableau IV.13: Evolution des potentiels et des intensités de corrosion de l'échantillon E4p,15d en fonction de la nature du prétraitement de l'acier P0 (N_2^* ou $N_2^*-O_2^*$ durant 10 min) et pour $t_{im} = 24 h$.

P0 + N_2^*		P0 + $N_2^*-O_2^*$	
Eco(v)	icor ($\mu A /cm^2$)	Ecor(v)	icor ($\mu A /cm^2$)
- 0,539	0,0239	- 0,596	0,0502

IV.B. 3.4. Influence de la température

Ce paragraphe concerne l'influence de la température de l'acier avant le dépôt. L'acier soumis au protocole P0, qui compte-tenu des résultats précédents s'avère le plus efficace, est porté à une température de 100 °C maintenue pendant 10 minutes avant son introduction dans le réacteur. Puis un dépôt de type E4p15d est réalisé.

Les résultats obtenus sont comparés à ceux des échantillons non chauffés.

Les diagrammes de Nyquist pour les échantillons chauffés (figure IV.29) conduisent à une valeur de R_{pore} égale à $267 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ et donc légèrement supérieure à celle obtenue avec les échantillons non chauffés ($253 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$). Ces résultats sont en bon accord avec ceux des courbes de polarisation (figure IV.48) qui conduisent à une augmentation du potentiel de corrosion (de $-0,539 \text{ V}$ à $-0,527 \text{ V}$) et à une diminution de l'intensité de corrosion ($0,0239 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ à $0,0188 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$) lorsque l'on passe du substrat non chauffé au substrat chauffé. Cette amélioration pourrait s'expliquer par l'élimination de traces d'eau résiduelle présente à la surface de l'acier avant l'étape de dépôt.

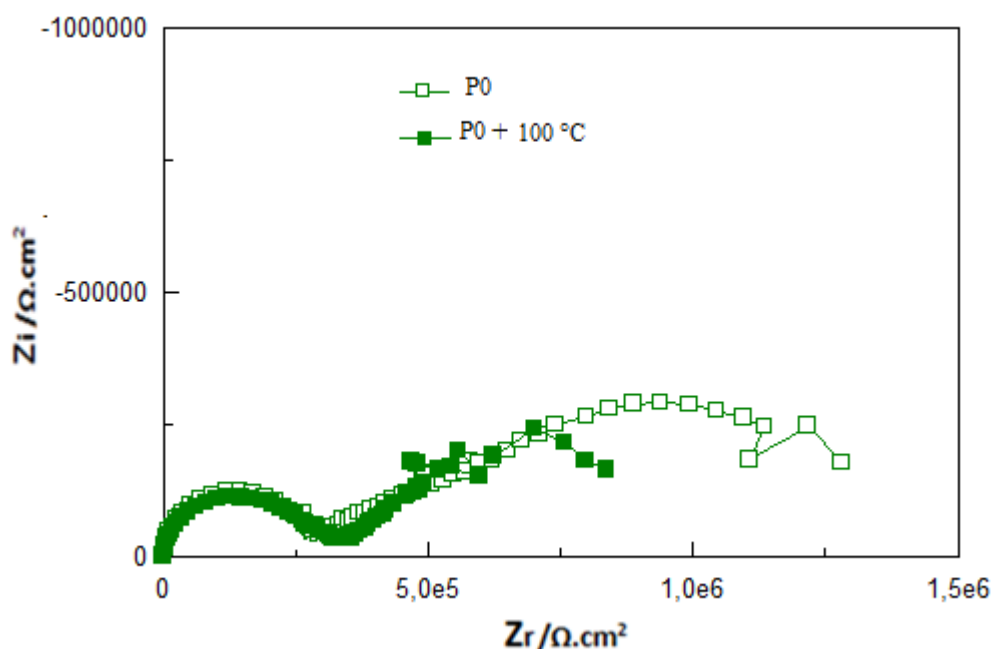


Figure IV.29 : Diagramme de Nyquist de l'acier P0 et P0 chauffé à 100°C revêtu par un dépôt de type E4p,15d, pour $t_{im} = 24 \text{ h}$.

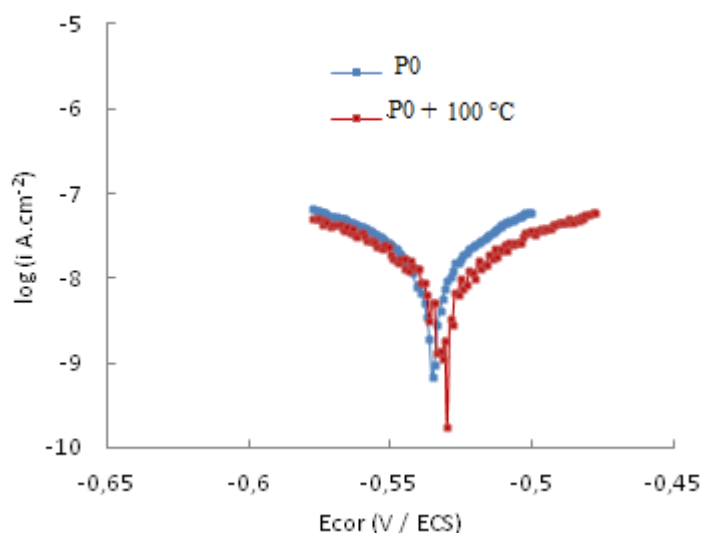


Figure IV.30 : Courbes de polarisation de l'acier P0 ou P0 chauffé à 100°C revêtu par un dépôt de type E4p,15d, pour $t_{im} = 24 \text{ h}$.

IV.B.4. Influence de la composition du mélange (TMDSO-O₂)

Les différents essais de préparation de surface n'ayant pas conduit à une amélioration de la tenue à la corrosion des échantillons d'acier revêtu, nous avons testé une nouvelle piste axée sur la modification du débit d'oxygène ajouté en mélange avec le précurseur TMDSO. Durant tout notre travail, il a été gardé constant et égale à 25 sccm (valeur optimisée dans des travaux précédents pour la tenue à la corrosion de l'acier l'inoxydable). Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié l'influence d'une augmentation de la teneur en O₂ du mélange TMDSO/O₂. Deux valeurs ont été étudiées 54 et 90 sccm. Les dépôts ont été réalisés sur les substrats préparés selon le protocole P0 non chauffés et dans les conditions dénommées E4p15d.

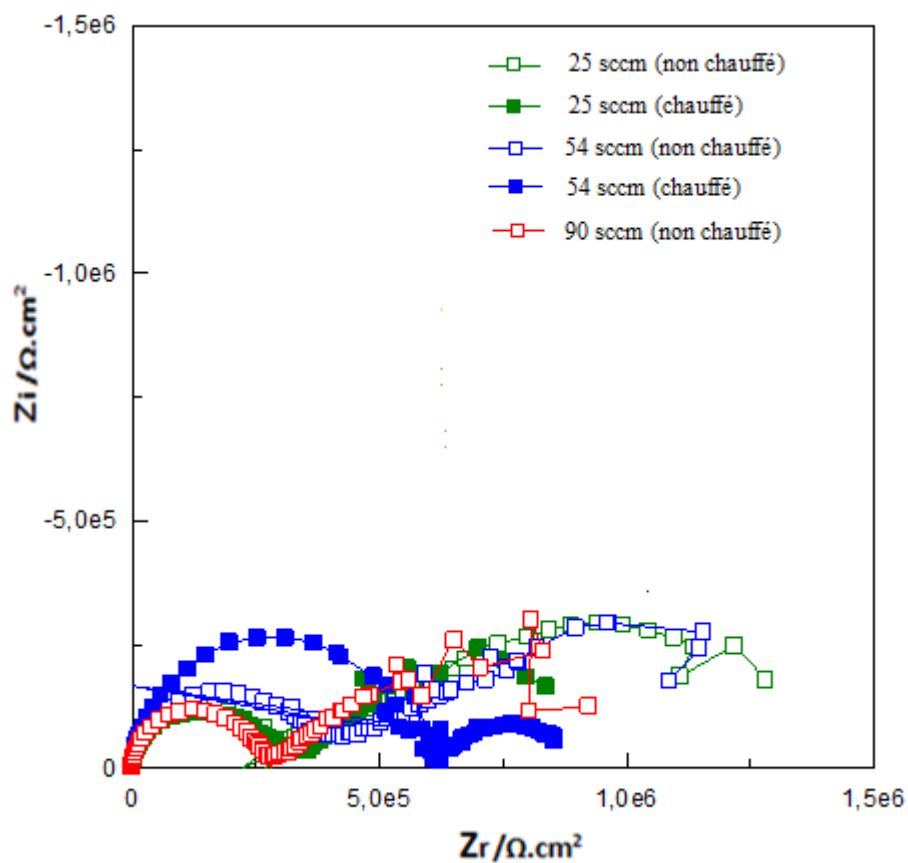


Figure IV.31: Diagramme de Nyquist de l'acier P0 chauffé ou non chauffé avant dépôt de type E4p,15d en fonction de la teneur en oxygène du mélange TMDSO /O₂ pour $t_{im} = 24$ h.

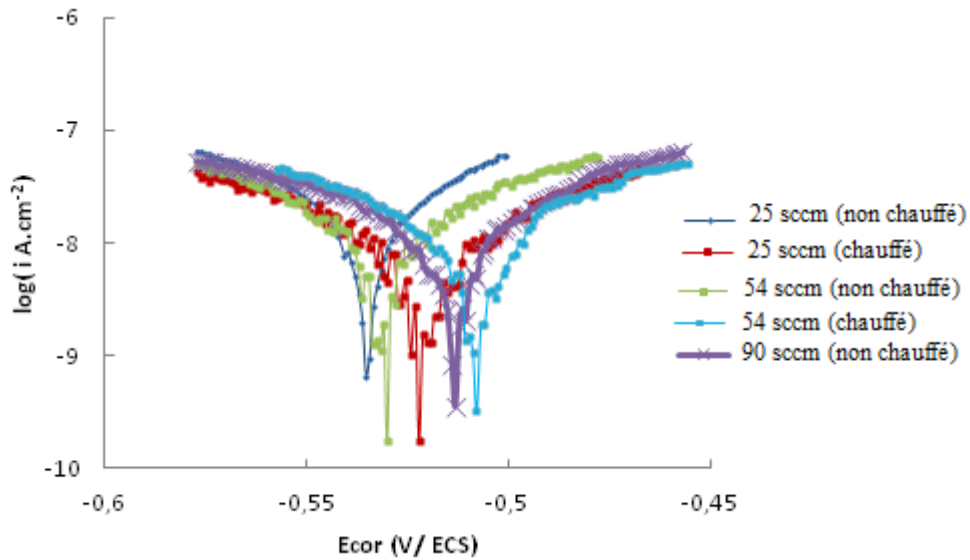


Figure IV.32: Courbes de polarisation de l'acier P0 chauffé ou non chauffé avant dépôt de type E4p,15d en fonction de la teneur en oxygène du mélange TMDSO /O₂ pour $t_{im} = 24$ h.

La modélisation des diagrammes de Nyquist (figure IV.31) et l'exploitation des courbes de polarisation (figure IV.32) conduit aux résultats rassemblés dans le tableau IV.14.

Tableau IV. 14: Evolution de R_{pore} ($k\Omega.cm^{-2}$) ; E_{cor} (V / ESC) et i_{cor} ($\mu A.cm^{-2}$) pour l'acier P0 chauffé ou non chauffé et revêtu avec dépôt de type E4p,15d obtenu avec différents de la teneurs en oxygène du mélange TMDSO/O₂

Débit de l'O ₂	Substrat non chauffé			Substrat chauffé à 100 °C	
	25	54	90	25	54
R_{pore}	253	308	258	267	478
E_{cor}	-0,539	-0,517	-0,512	-0,527	-0,507
i_{cor}	0,0239	0,0150	0,0281	0,0188	0,0093

Il apparait clairement que la teneur en oxygène du mélange TMDSO/O₂ a une influence significative sur la tenue à la corrosion et le meilleur résultat est obtenu pour un débit d'oxygène de 54 sccm. Pour 90 sccm, les résultats sont comparables à ceux obtenus pour 25 sccm. Le compte-tenu des résultats encourageants obtenus par chauffage de l'acier P0 avant le dépôt de type E4p,15d obtenu avec un débit de O₂ de 25 sccm, nous avons étudié l'influence du chauffage du substrat préparé selon le protocole P0 et chauffé à 100 °C pendant 10 min avant le dépôt de type E4p,15d réalisé avec un débit de O₂ (en mélange avec le TMDSO) de 54 sccm. On obtient une très forte augmentation de R_{pore} qui est égale à 478

$k\Omega.cm^{-2}$ associée à une augmentation significative du potentiel de corrosion, égale à - 0,507 V et à une très forte diminution de l'intensité de corrosion égale à $0,0093 \mu A.cm^{-2}$.

IV.B.5. Analyse des échantillons par IRTF, XPS et ToF-SIMS

IV.B.5.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectroscopie IRTF, méthode de caractérisation simple et rapide à mettre en œuvre a été utilisée pour avoir des informations d'une part sur la structure d'un film de ppTMDSO de 500 nm tel que déposé et, d'autre part, sur les modifications induites sur ce film soumis à divers traitements plasma. Les films ont été déposés sur aluminium poli miroir, et les spectres ont été enregistrés en mode réflexion spéculaire.

Les différentes bandes d'absorption ont été identifiées à partir de données mentionnées dans la littérature et résumées dans le tableau IV.15.

Tableau IV.15: Attribution des principales bandes d'absorption du monomère et du ppTMDSO.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attribution	Références
3600-3400	$\nu(O-H)$, free Si-OH, H- bonded OH	[1-4]
2967	$\nu_a(C-H)$, Si-CH ₃	[4-8]
2907	$\nu_s(C-H)$, CH ₃	
2300-2100	$\nu(Si-H)$	[9-15]
1410	$\delta_a(CH_3)$, Si-CH ₃	[1,16]
1260	$\delta_s(CH_3)$, Si-CH ₃	[1,2,6,16,17]
1200-1000	$\nu_a(Si-O-Si)$, $\nu_a(Si-O-C)$	[1,2,4-7,17,18]
900-750	$\rho(CH_3)$ et $\nu(Si-C)$, Si-(CH ₃) _n , n=1,2,3	[1,16]
440	$\rho(Si-O-Si)$	[2,4,6]

ν : élongation, δ : déformation, ρ : balancement, ω : wagging, indice a: mode asymétrique, indice s: mode symétrique.

IV.B.5.1.1. Analyse du film de ppTMDSO non modifié

La figure IV.33 présente la superposition du spectre du monomère TMDSO et d'un film de ppTMDSO de 500 nm non modifié. Sa nature est conforme à celle obtenue au cours de précédentes études [4,5].

On constate sans surprise que le spectre du film à de nombreuses bandes communes avec celles du monomère. Il s'agit en particulier des bandes caractéristiques des groupes méthyles : les bandes $\nu(CH_3)$ asymétrique et symétrique se situant à 2960 et 2910 cm^{-1} , les bandes $\delta(CH_3)$ asymétrique et symétrique à 1410 et 1250 cm^{-1} et le groupe de bandes d'absorption situées entre 900 et 750 cm^{-1} et correspondant aux groupements $Si(CH_3)_x$ avec $x = 2$ ou 3. La

décomposition de cette bande réalisée dans un précédent travail [4] a permis de mettre en évidence ν Si(CH₃)₂ à 905 cm⁻¹, ρ si(CH₃)₂ à 805 cm⁻¹, ν (Si(CH₃)₃) à 850 cm⁻¹ et ρ Si(CH₃)₃ à 775 cm⁻¹.

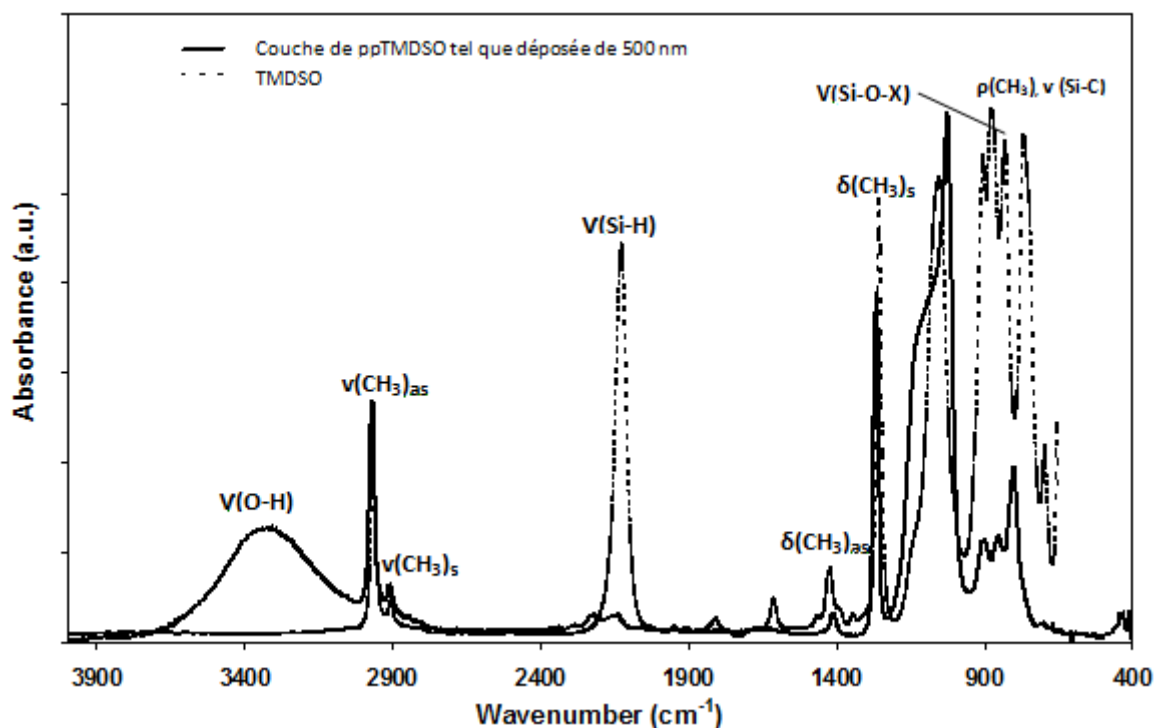


Figure IV.33 : Spectres infrarouges du monomère (traité plein) et du polymère ppTMDSO (pointillé) de 500 nm d'épaisseur.

Le caractère effectif de la polymérisation est marqué par :

- L'abstraction d'un hydrogène labile : la bande Si-H entre 2300 et 2100 cm⁻¹, fortement présente dans le monomère est très considérablement estompé dans le film ppTMDSO
- La bande située à 1200 - 1000 cm⁻¹ et correspondant à la liaison Si-O-Si, déjà présente dans le spectre du monomère est fortement élargie dans celui du film, témoignant d'une structure tridimensionnelle. Cette bande est caractéristique des polymères siloxanes. Elle est le résultat de trois contributions dont chacune correspond à un angle d'ouverture de la liaison Si-O-Si [4,6]. L'absorption vers 1126 cm⁻¹ correspond à la liaison Si-O-X réticulée (X=Si, C), celle à 1070 cm⁻¹ correspond à la liaison Si-O-Si avec un angle proche de 144° et enfin une bande vers 1020 – 1030 cm⁻¹ est attribuée à la liaison Si-O-Si linéaire donc proche de celle qui existe dans la structure de monomère.

Dans notre cas, le spectre présentant une composante fortement marquée vers 1020 cm⁻¹ indique une faible réticulation du film.

La diminution de l'intensité de la bande associée à Si-H ramenée à celle des vibrations de Si-O-Si a été grossièrement évaluée et est de l'ordre d'un facteur 400. Le film est donc très pauvre en liaisons Si-H. En dépit de la très faible intensité de cette bande, il est tout de même possible de discerner plusieurs contributions [7] a détaillé cette bande, caractéristique de Si-H, obtenue avec des films ppHMDSO et a montré que différentes fréquences apparaissent selon la nature de l'environnement de cette liaison très sensible à l'électronégativité de ses voisines, la fréquence augmentant lorsque leur électronégativité augmente. Cet auteur a constaté que les pics autour de 2140 cm^{-1} correspondent à un environnement où Si-H peut être considéré en bout de chaîne siloxane plus ou moins longue avec deux groupement CH_3 sur l'atome de Si alors que les pics autour de 2160 cm^{-1} correspondent à des liaisons Si-H ayant dans leur environnement un seul groupement CH_3 et deux chaînes siloxane. Ce type de liaison se trouve donc au milieu d'une chaîne siloxane. La contribution à 2220 cm^{-1} est attribuée à un environnement plus oxydé avec une absence total de groupement CH_3 dans l'environnement immédiat de Si-H. La contribution à 2280 cm^{-1} correspond à la forme le plus oxydée des groupements en liaison avec Si-H. La figure IV.34 permet de visualiser les différentes configurations types [4].

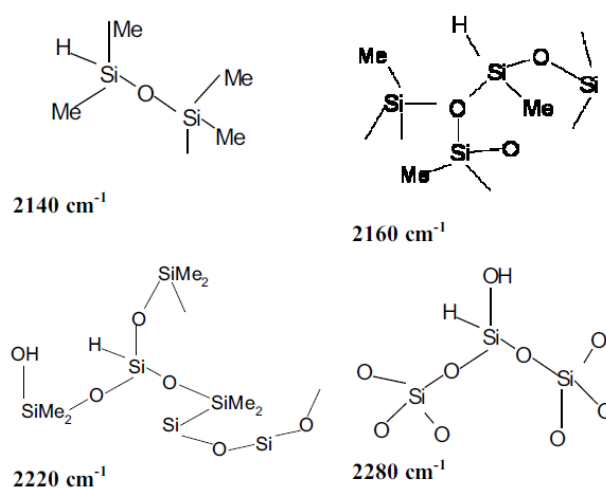


Figure IV.34 : Schéma illustrant l'environnement voisin possible de la liaison Si-H ($2300 - 2100\text{cm}^{-1}$) [4.]

Les bandes d'absorptions $2300 - 2100\text{ cm}^{-1}$ et $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ discutées précédemment ne sont pas les seules à distinguer le film du monomère. Une longue bande localisée autour de 3400 cm^{-1} apparaît dans le film. Elle correspond à des liaisons silanol Si-OH dues aux espèces

oxygénées piégées dans le film, non désorbées et fixées aux atomes de Si de façon non pontantes.

IV.B.5.1.2. Analyse au film de ppTMDSO modifié par traitement plasma

Les figure IV.35.b et c présentent les spectres d'un film de ppTMDSO de 500 nm modifiés par un traitement par plasma de $N_2^*-O_2$ (b) ou de $N_2^*-O_2^*$ (c) durant 2 minutes.

La comparaison entre ces deux spectres IR et le spectre du ppTMDSO non traité montre que les films sont essentiellement caractérisés par les mêmes bandes mais quelques nuances. En particulier, pour les films traités la bande située à 1200 - 1000 cm^{-1} , caractéristique des polysiloxanes, est fortement modifiée : les spectres présentent une composante fortement marquée vers 1060 - 1120 cm^{-1} témoignant d'une augmentation de la réticulation du film lorsqu'il subit un traitement par plasma d'azote enrichi en oxygène. Le déplacement de cette composante vers les nombres d'onde élevés lorsque l'on passe d'un traitement $N_2^*-O_2$ à un traitement $N_2^*-O_2^*$ indique que l'augmentation de la teneur en oxygène atomique dans le plasma (cas de $N_2^*-O_2^*$) conduit vers une plus grande réticulation du dépôt. Ces résultats sont un bon accord au l'évolution des bandes Si-H du domaine spectrale 2300 - 2050 cm^{-1} où l'on voit nettement une augmentation la bande à 2220 cm^{-1} attribuée à une liaison Si-H avec un environnement plus oxydé et résultant d'un mélange entre chaines longues réseau réticulés. De plus, les spectres des films traités présentent une forte absorption vers 3400 - 3500 cm^{-1} , résultant de la liaison OH suite à la substitution de groupes méthyle par ce l'oxygène.

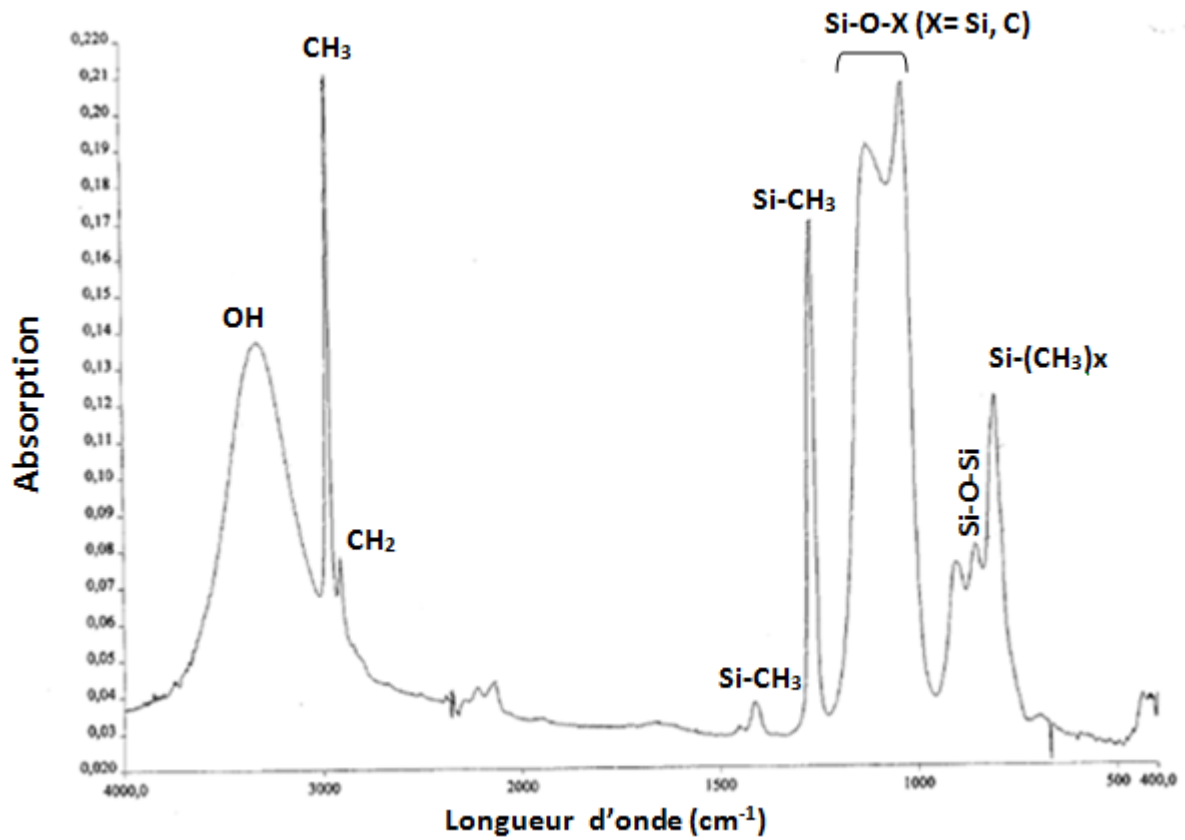


Figure IV.35.b: Spectres IRTF d'un dépôt de ppTMDSO de 500 nm avec un post- traitement par $N_2^*-O_2$ durant 2 min

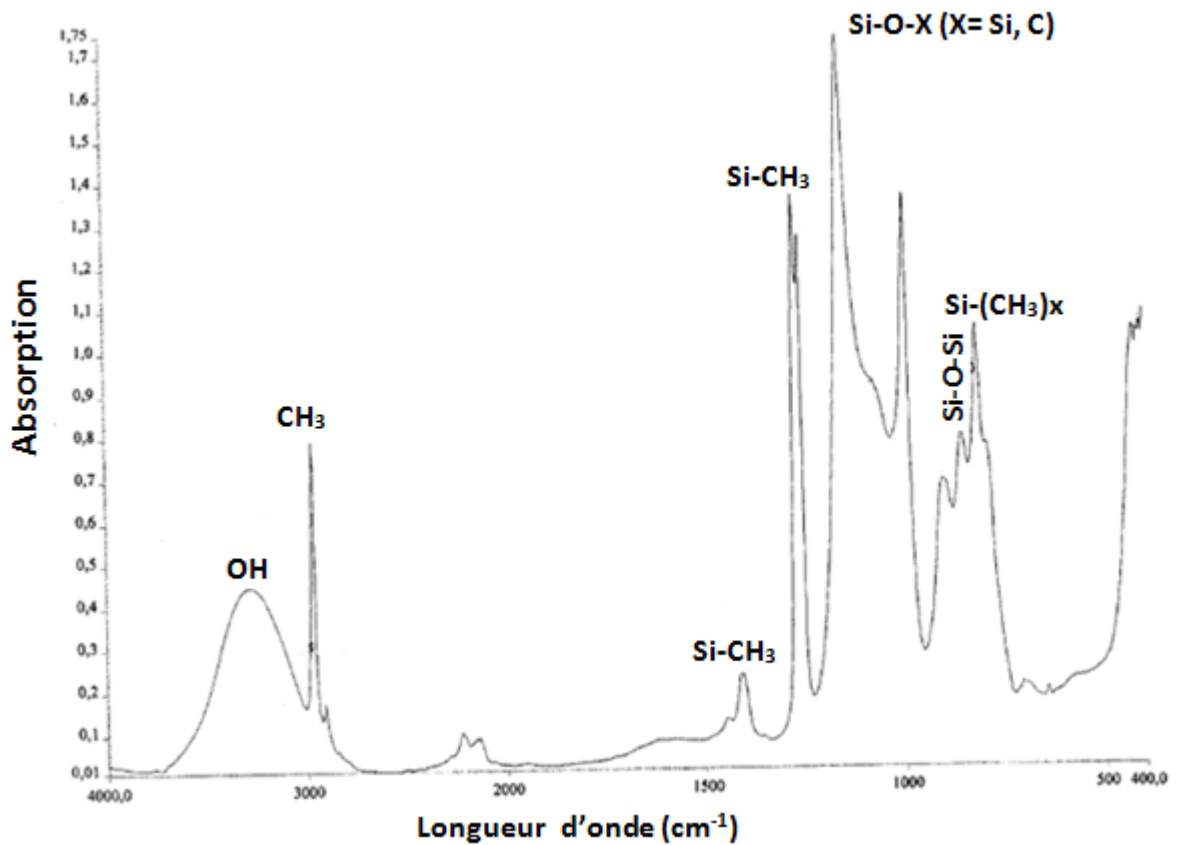


Figure IV.35.c: Spectres IRTF d'un dépôt de ppTMDSO de 500 nm avec un post- traitement par $N_2^*-O_2^*$ durant 2 min

IV.B.5.2. Analyse par XPS et ToF-SIMS

IV.B.5.2.1. Influence du traitement de l'acier par plasma de N₂*

Des analyses XPS et ToF-SIMS ont été utilisées pour étudier l'influence du traitement par plasma d'azote durant 10 min sur la surface de l'acier P0 (§ IV.A.2).

La figure IV.36 présente les spectres en énergie de liaison de l'acier P0 sans (a) et après (b) traitement par plasma d'azote (N₂*). Dans les deux cas, les pics mettent en évidence la présence de fer, d'oxygène, d'azote et de carbone. La présence de zinc est également détectée bien que cet élément n'entre pas dans la composition chimique de l'acier donnée par le fournisseur (Weber Matériau : Tableau IV.1)

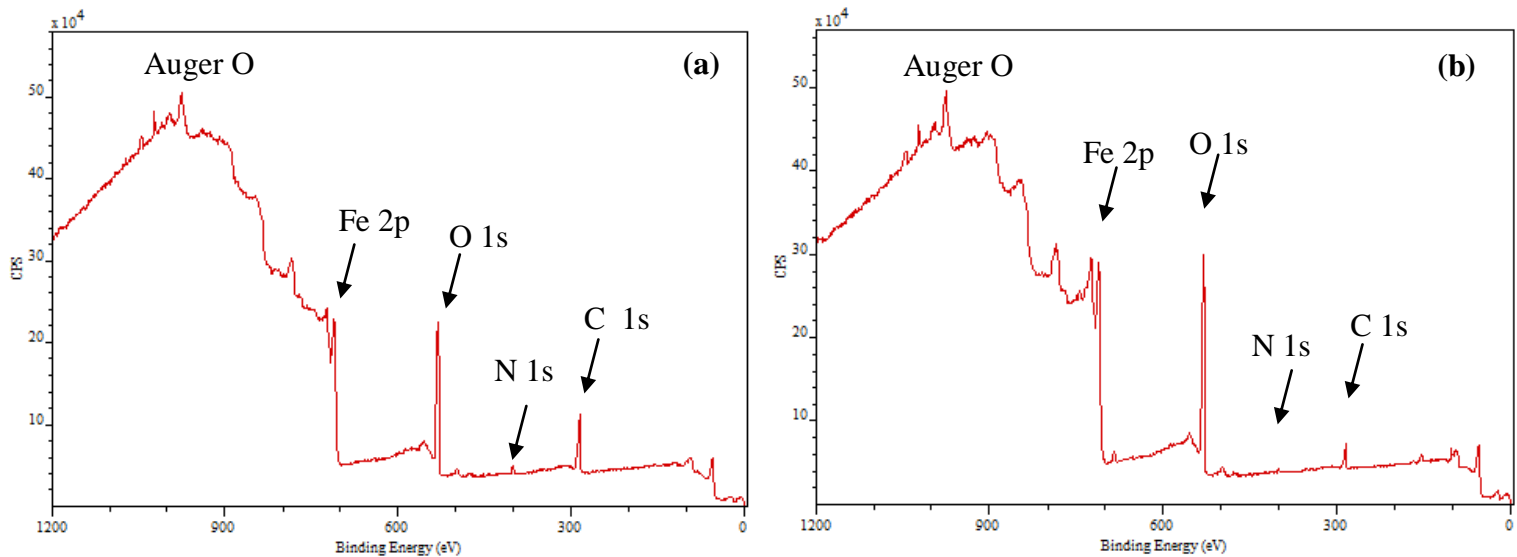


Figure IV.36 : Spectres XPS obtenus sur la surface de l'acier : (a) acier P0 ; (b) acier P0 prétraité par plasma N₂ pendant 10 min.

Les valeurs des énergies de liaison (BE), des largeurs à mi-hauteur (FWHM) et des pourcentages atomiques de chaque élément déterminées à partir des différents photopics, sont présentées sur le tableau IV.16.

Le zinc et l'azote sont présents avec de faibles pourcentages. La présence du zinc probablement élément de contamination, ne sera pas discutée.

Tableau IV.16 : Evolution de l'énergie de liaison (BE), du pourcentage atomique (% At) et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour l'acier P0 sans et avec prétraitement par N₂* pendant 10 min.

	Acier P0 (sans traitement)			Acier P0 traité par N ₂ pendant 10 min		
	BE /eV	FWHM /eV	% At	BE / eV	FWHM /eV	% At
Fe 2p	710,3	6,1	8,5	710,8	4,4	28,5
O1s	529,91	3,3	38,4	530,0	2,0	50,5
C1s	284,8	2,1	49,6	284,9	1,4	17,1
Zn 2p	1022,1	1,7	0,5	1022,0	1,7	3,4
N 1S	400,1	1,7	2,9	399,9	2,1	0,5

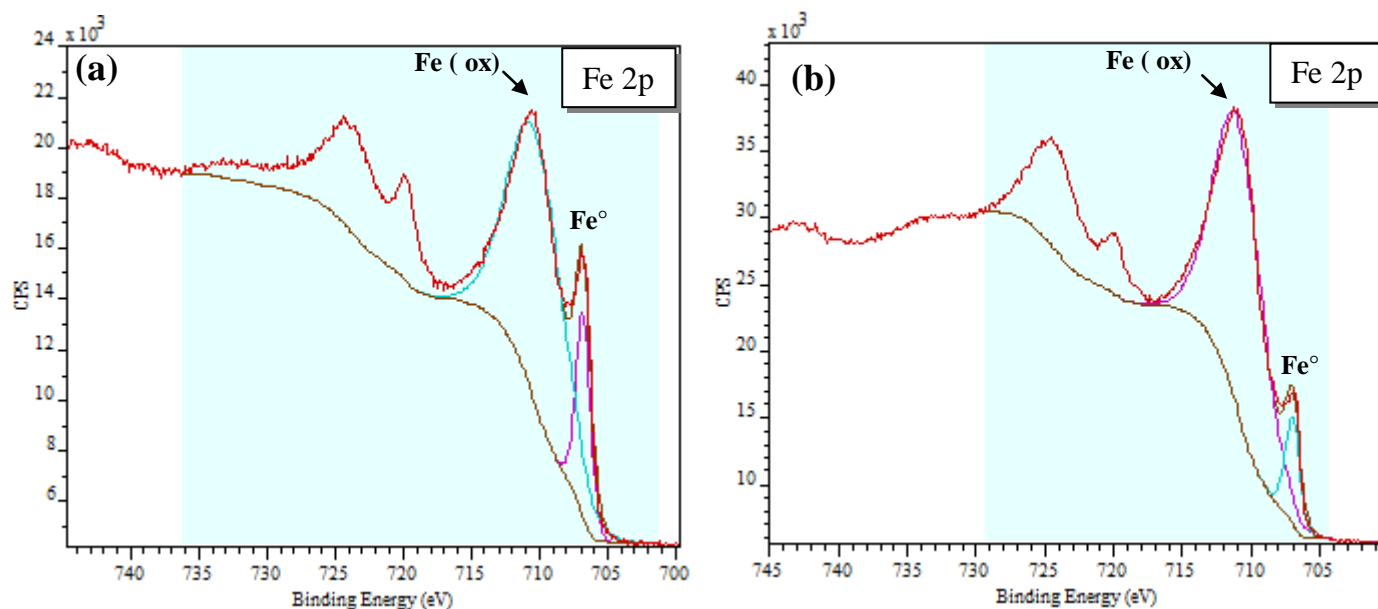


Figure IV.37 : Spectre XPS de Fe 2p : (a) acier P0, (b) acier P0 prétraité par N₂*.

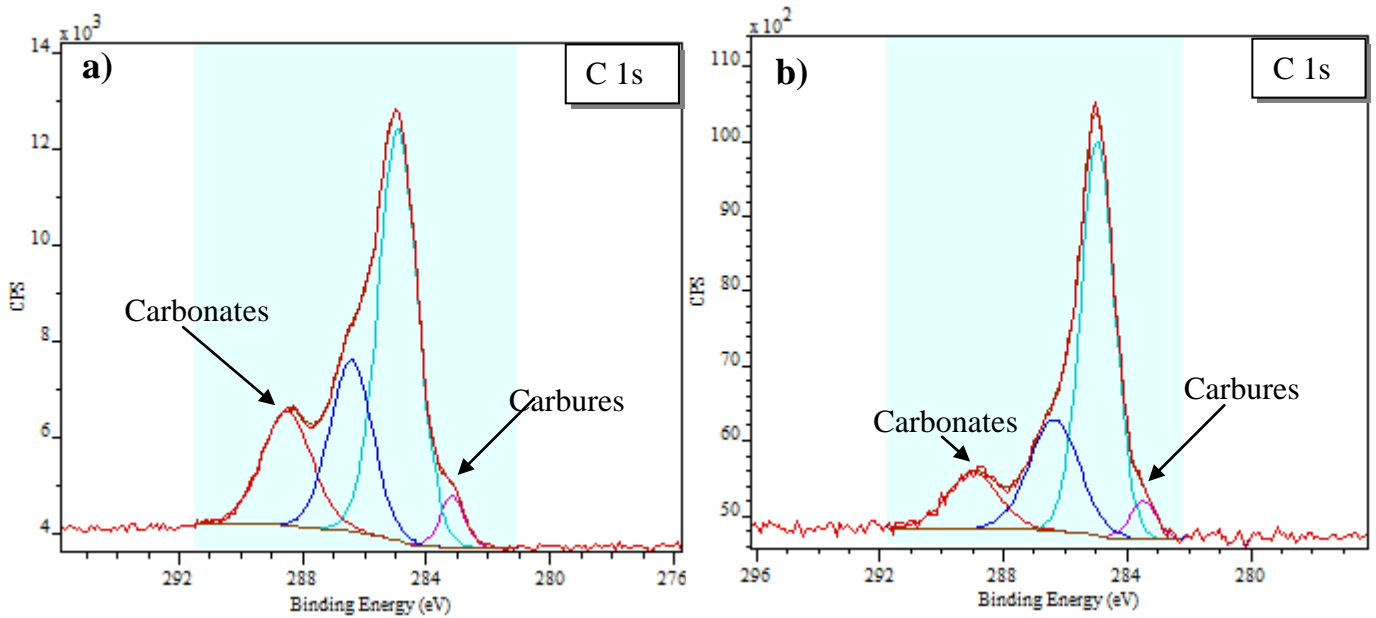


Figure IV.38: Spectre XPS de C 1s de l'acier P0: (b) dégraissé et prétraitement par plasma N_2^* .

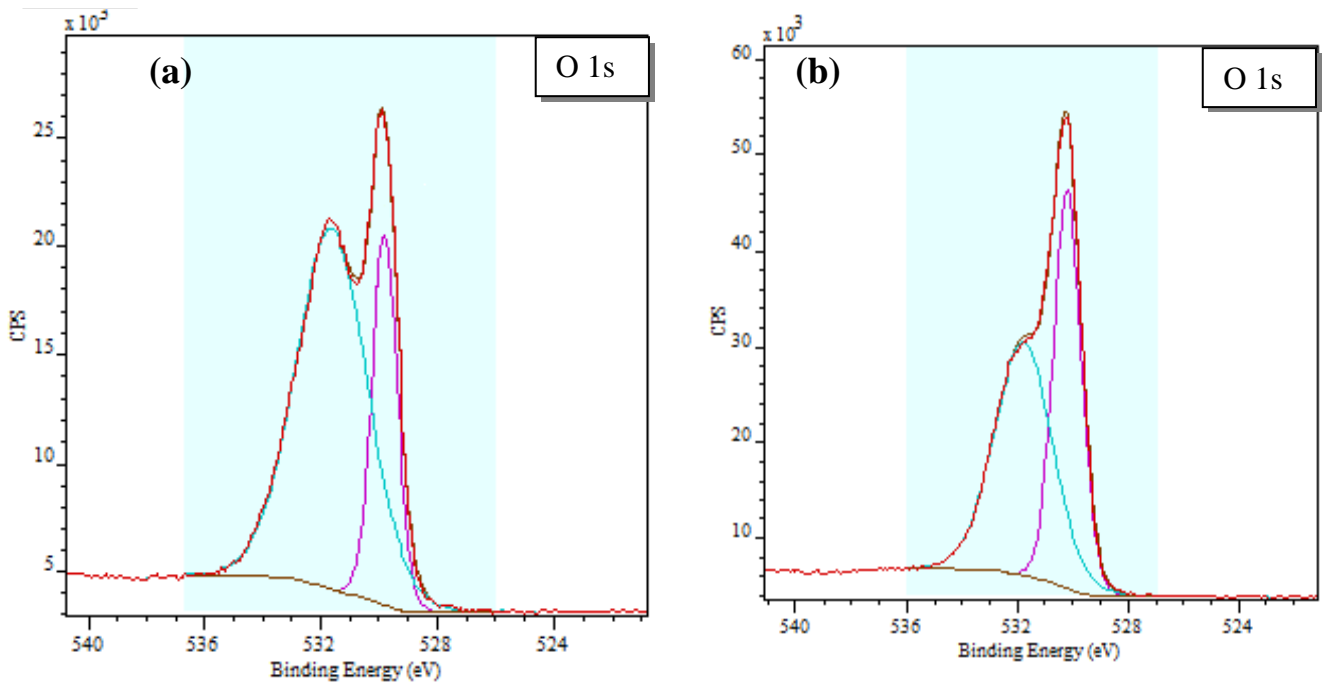


Figure IV.39: Spectre XPS de O 1s de l'acier P0: (a) dégraissé ; (b) dégraissé et prétraitement par plasma N_2^* .

Le photopic Fe 2p (figure IV.37) est peu modifié par le traitement plasma et présente un pic centré vers 707 eV correspondant au fer métal [8,9] et un pic très large centré vers 710 eV et correspondant aux oxy-hydroxydes de fer [8,10]. La décomposition de ce photopic met en

évidence que pour l'acier non traité, sur la totalité du fer (8,5 %), le fer métal représente une contribution de 20 %, le reste (80 %) correspondant aux oxy-hydroxydes de fer. Après le traitement par plasma, sur la totalité du fer détecté (28,5 %), le fer métal ne représente plus qu'une contribution de 10 %, la part des oxy-hydroxydes de fer augmentant à 90 %.

Ces résultats mettent en évidence que le traitement par plasma nettoie et oxyde la surface de l'acier.

Le pourcentage en azote atomique, déjà très faible initialement (2,9 %) n'est plus que de 0,5 % après le prétraitement plasma. Ceci indique clairement qu'il n'y a pas de réaction entre l'acier et les atomes d'azote du plasma. Le photopic N1s centré à une énergie de liaison de $400,0 \pm 0,1$ eV est caractéristique de la liaison N-O [11] témoignant qu'il s'agit d'un azote de contamination. Pour mieux comprendre la composition chimique à la surface de l'acier, nous avons également décomposé les photopics C 1s et O 1s (figure IV.38 et 39) enregistrés sans (a) et avec prétraitement par N_2^* (b). Les résultats sont présentés dans les tableaux IV.17 et IV.18

Après le prétraitement plasma, la teneur en carbone diminue de 49,6 à 17,1 % témoignant qu'il s'agit bien de carbone contamination probablement dû soit à des résidus des produits de lubrification déposés sur l'acier par Weber Matériaux, soit à une contamination lors du dégraissage à l'éthanol, soit à des résidus de SiC (papiers abrasifs) lors du polissage. Il convient cependant de signaler qu'aucune trace de Si n'a été détectée.

Le photopic C1s (figure IV.38) présente un profil particulier reflétant la contribution de plusieurs environnements chimiques. Le fort épaulement observé vers les énergies de liaisons élevées pour l'échantillon non traité est fortement diminué après le prétraitement.

Une décomposition a permis de mettre en évidence la présence de quatre contributions. La composante à 282,9 eV est caractéristique d'un carbone engagé dans un carbure [12], celle à 284,7 eV correspond au carbone aliphatique caractéristique des liaisons C-C ou C-H [13], celle à 286,2 eV est caractéristique des liaisons C-O [14] et celle à 288,3 eV de liaisons carbonates [15]. Après prétraitement, la présence de carbure et de carbonate est fortement diminuée.

Le photopic O 1s, caractérisé par deux pics caractéristiques des carbonates [16] et oxydes de fer [17,18] est fortement modifié après le prétraitement. La forte diminution de la composante localisée vers les énergies de liaison élevée est en bon accord avec la diminution des carbonates.

Tableau IV.17 : Décomposition des photopics O 1s et C 1s pour l'acier P0

Eléments	O 1s		C 1s			
	BE /eV	529,8	531,6	282,9	284,7	286,2
Fonction	Fe-O (FeOOH)	-OH + CO ₃ ⁻²	Carbures	C-C ou C-H	C-O	C=O carbonates
FWHM /eV	1,0	2,8	1,0	1,5	1,5	2,1
% Xi	10,2	28,2	2,1	26,2	10,6	10,7

Tableau IV .18 : Décomposition des photopics O 1s et C 1s pour l'acier P0 prétraité par plasma N₂* pendant 10 min

Eléments	O 1s		C 1s			
	BE /eV	530,1	531,8	283,4	285,3	286,9
Fonction	Fe-O (FeOOH)	-OH + CO ₃ ⁻²	carbures	C-C ou C-H	C-O	C=O carbonates
FWHM /eV	1,2	2,4	1,0	2,5	0,9	2,0
% Xi	22,8	27,7	4,9	9,5	0,5	2,2

L'évolution des rapports atomiques O/Fe C/Fe de l'acier P0 sans et avec prétraitement par N₂* durant 10 min est résumée sur le tableau IV.19.

Tableau IV.19 : Evolution des rapports atomiques O/Fe et C/Fe de l'acier P0 sans ou avec prétraitement N₂*.

Rapport atomiques	O/Fe	C/Fe
Acier P0 sans prétraitement	4,5	5,8
Acier P0 avec un prétraitement par plasma N ₂	1,8	0,6

Les rapports atomiques O/Fe et C/Fe diminuent conjointement après le prétraitement par plasma de N₂*. La composition stœchiométrique superficielle de l'acier P0 passe de

Fe O_{4,5} C_{5,8} à Fe O_{1,8} C_{0,8} après prétraitement. Le prétraitement diminue donc la présence de carbone et d'oxygène par élimination d'une couche de contamination

- **Analyse par ToF-SIMS**

Lors de l'analyse par ToF-SIMS, seuls les ions négatifs ont été collectés afin d'obtenir une meilleure détection des fragments provenant des espèces oxydées. Les intensités des différents ions secondaires en fonction du temps de décapage par Cs⁺ sont présentés sur la figure IV.40 pour l'acier P0 sans (a) et avec prétraitement par N₂* durant 10 min (b). Dans les deux cas, trois régions ont été identifiées :

-Une zone de contamination (correspondant à un temps de décapage (τ) compris entre 0 et 50s) et caractérisée par une augmentation de l'intensité des ions C₂⁻, CN⁻ et CNO⁻ pour des valeurs de τ comprise entre 0 et 25 s. L'intensité du signal de ces ions, inférieure après le prétraitement plasma, confirme l'effet nettoyant du plasma d'azote. Par contre, après le prétraitement plasma, l'intensité des ions SiO₂⁻ augmente, mettant en évidence une contamination par la chambre réactionnelle du réacteur plasma qui sert à la fois pour le prétraitement et pour le dépôt du ppTMDSO.

-Une zone de transition, obtenue pour des valeurs de τ comprises entre 50 et 500 s pour l'acier P0 non prétraité et entre 50 et 750 s pour l'acier traité par N₂*. Dans cette zone, l'intensité des ions FeO⁻ et CrO⁻ augmente pour une valeur limite correspondant à celle de l'acier, alors que celle des ions O₂⁻, CN⁻, CNO⁻ et SiO₂⁻ diminue.

-Pour des valeurs de τ supérieures à 500 et 750s pour l'acier P0 et l'acier P0 traité N₂* respectivement, les intensités des ions détectés sont caractéristiques de l'acier.

La zone de transition plus épaisse pour l'acier P0 prétraité peut s'expliquer par l'oxydation de la surface dû au traitement par plasma de N₂*.

Ces résultats sont confirmés par les images ToF-SIMS des différents ions présentés sur la figure IV.41. Pour la zone de contamination, on voit clairement la diminution des ions C₂⁻ et CNO⁻ et l'augmentation des ions SiO₂⁻ dans le cas où l'acier a été prétraité par plasma.

L'échantillon prétraité plasma présente un défaut sous forme de rayure de polissage et caractérisé par une plus forte concentration de FeO⁻

Les taches noires sur les images de SiO₂⁻ et FeO⁻ pour l'acier P0 indiquent une inhomogénéité de surface due à des défauts ou des piqûres, siège d'une forte contamination. Il convient de remarquer que ces tâches sont encore visibles dans la zone de transition et sont caractérisées par une plus forte concentration en ions C₂⁻ et CNO⁻.

Dans la zone de transition, on constate également que la concentration en FeO^- augmente fortement alors que celle de SiO_2^- diminue. La rayure due au polissage est encore visible avec une concentration moindre en C_2^- et CrO^- .

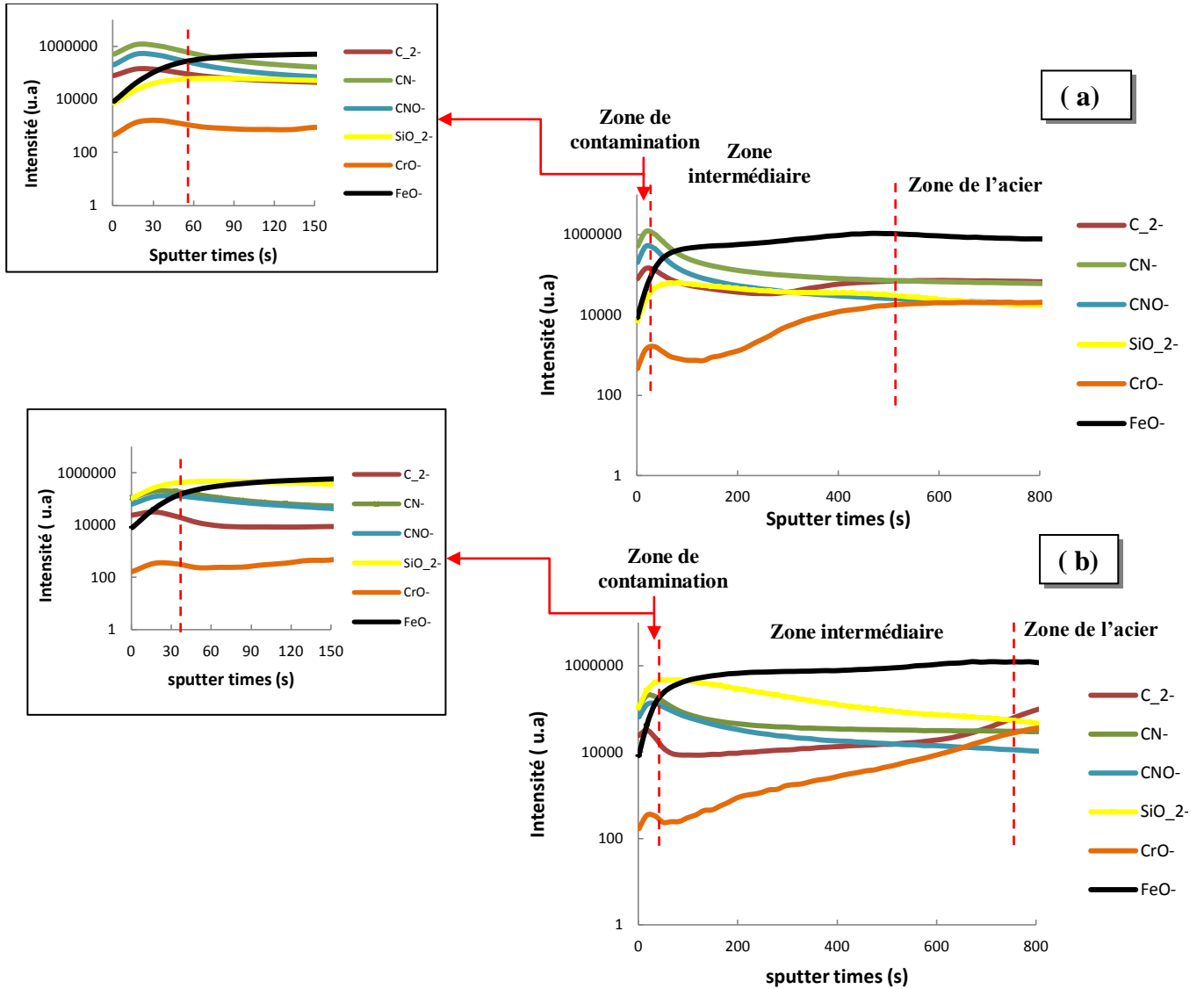


Figure IV.40 : Profils en épaisseur des ions négatifs obtenus par ToF-SIMS pour : (a) acier P0, (b) acier P0 avec prétraité par plasma N_2^* durant 10 min, (analyse et décapage avec des ions de Cs^+).

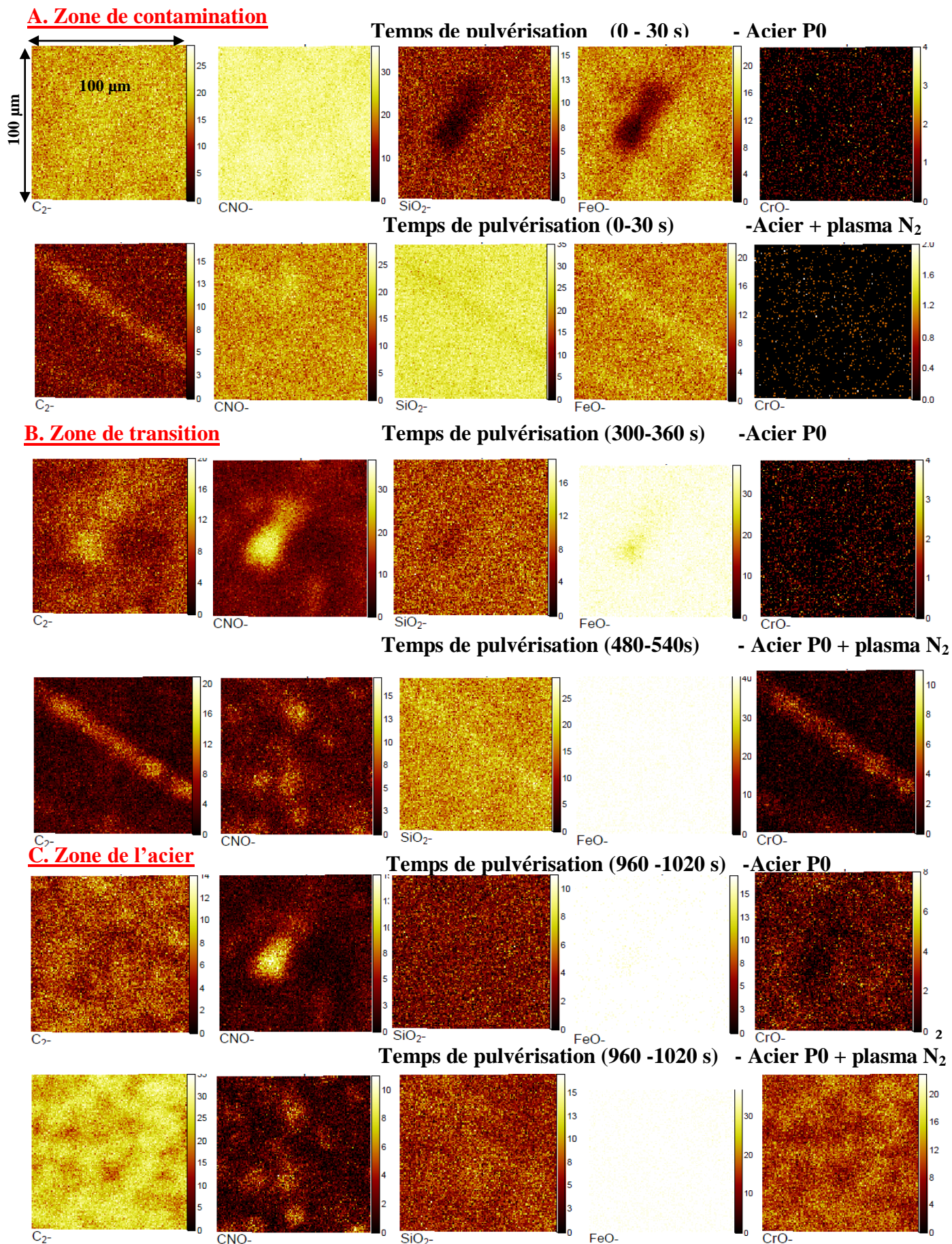


Figure IV.41: Images ToF-SIMS des ions négatifs C_2^- , CNO^- , SiO_2^- , CrO^- , FeO^- obtenus sur la surface de l'acier poli, dégraissé sans et avec prétraitement par plasma N_2 pendant 10 min pour les trois zones :A(contamination), B (intermédiaire), C (acier).

IV.B.5.2.2. Analyse des couches de ppTMSO sans et avec post traitement

Cette étude concerne l'étude par XPS et ToF-SIMS de la transformation subie par une couche de ppTMSO de 500 nm déposée sur l'acier P0 lorsqu'elle est traitée par un plasma de $N_2^*-O_2$ ou de $N_2^*-O_2^*$ durant 2min. Les spectres XPS globaux sont présentés figures IV.42. dans tous les cas, les pics caractéristique de l'oxygène, du carbone et du silicium sont mis en évidence.

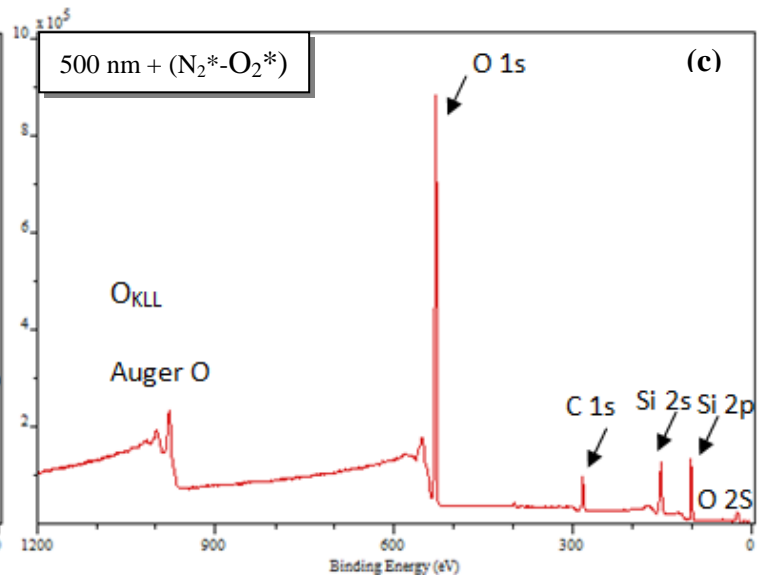
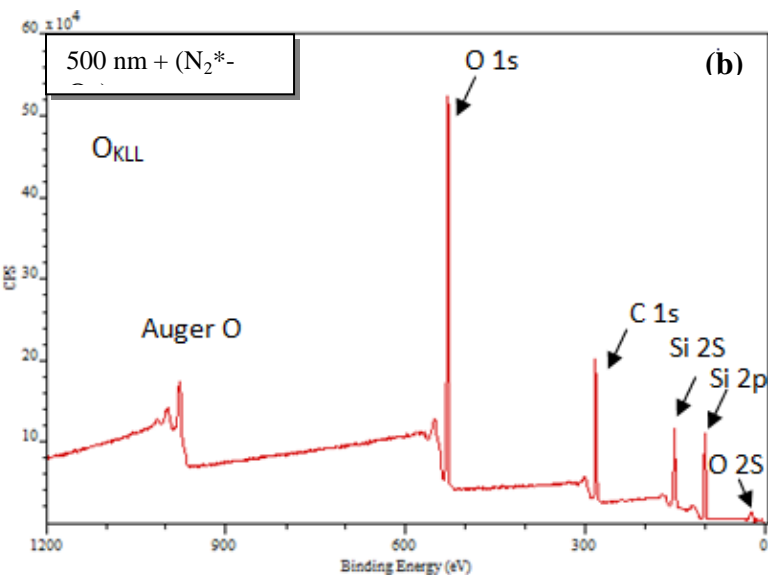
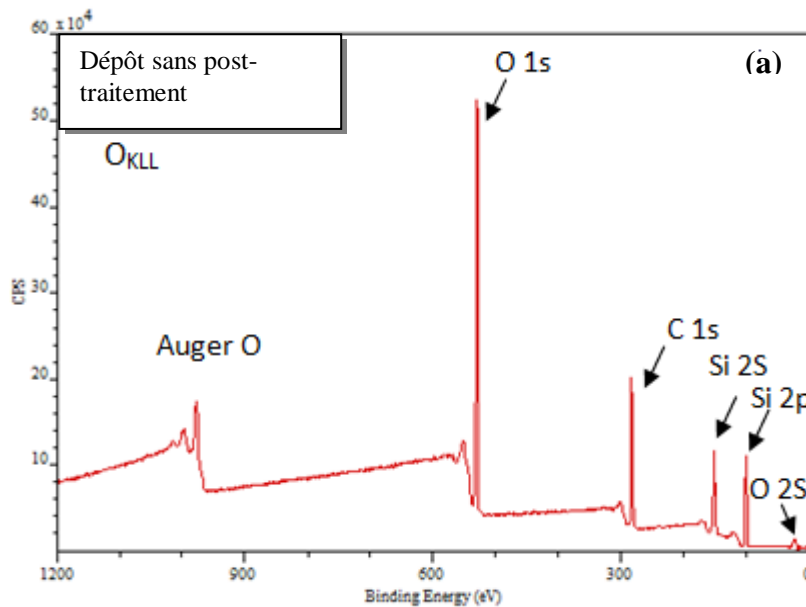


Figure IV.42: Spectres XPS d'une couche de ppTMSO de 500 nm déposée sur acier P0 (a) sans post-traitement, (b) après post-traitement par $N_2^*-O_2$ durant 2 min, (c) après post-traitement par $N_2^*-O_2^*$ durant 2 min.

Les valeurs des énergies de liaison, des FWHM et des pourcentages atomiques de chaque élément sont récapitulées sur le tableau IV.20. Les valeurs des rapports atomiques sont résumées tableau IV.21

Tableau IV.20 : L'évolution des énergies de liaison, des FWHM et des pourcentages atomiques de chaque élément, de l'acier P0 revêtu par un dépôt de 500 nm de ppTMDSO sans et avec post-traitement par (N₂*-O₂) ou par (N₂*- O₂*).

	500 nm sans post-traitement			500 nm + (N ₂ *-O ₂)			500 nm + (N ₂ *-O ₂ *)		
	BE /eV	FWHM /eV	% At	BE /eV	FWHM /eV	% At	BE /eV	FWHM /eV	% At
Si 2p	102,9	1,7	30,0	102,6	2,6	30,1	103,7	1,6	31,3
O1s	532,8	1,3	34,4	535,4	2,5	49,2	533,1	1,4	52,2
C1s	285	1,2	35,5	285,2	3,0	20,7	285,0	1,5	15,4

Tableau IV.21: Evolution des rapports atomiques O/Si et C/Si de l'acier P0 revêtu en fonction de la nature du post- traitement.

Rapports atomiques	O/Si	C/Si
500 nm sans post-traitement	1,2	1,2
500 nm + (N ₂ *-O ₂)	1,6	0,7
500 nm + (N ₂ *-O ₂ *)	1,7	0,5

Les valeurs obtenues montrent que le pourcentage atomique de Si reste constant que le dépôt soit traité ou non. Le pourcentage atomique de O initialement égal à 34,4 % tend vers une valeur de l'ordre de 50 % quel que soit le point d'injection de O₂ durant le post-traitement. Par contre le pourcentage atomique de C diminue de 35,5 % à 20,7 % lorsque l'oxygène est introduit en post-décharge et atteint une valeur de 15,4 % lorsque l'oxygène est injecté en décharge. Les rapports des pourcentages atomiques de O/Si et C/Si sont égaux et de l'ordre de 1,2 avant post-traitement, ce qui correspond à un matériau de stœchiométrie Si O_{1,2}C_{1,2}H₃. Après le post- traitement par N₂*- O₂, l'évolution des rapports atomiques donne la composition stœchiométrique Si O_{1,6}C_{0,7}H₃. Le traitement N₂*-O₂* conduit à Si O_{1,7}C_{0,5}H₃. Ceci met en évidence l'élimination des groupements méthyles, plus efficace par N₂*-O₂* que par N₂*-O₂ et qui favorise la réticulation de la couche et la formation d'oxydes de silicium.

La figure IV.43 présente le photopic de C1s obtenu pour le dépôt de 500 nm de ppTMSO sans (a) et avec post-traitement par $N_2^*-O_2$ (b) ou par $N_2^*-O_2^*$ (c) pendant 2 min.

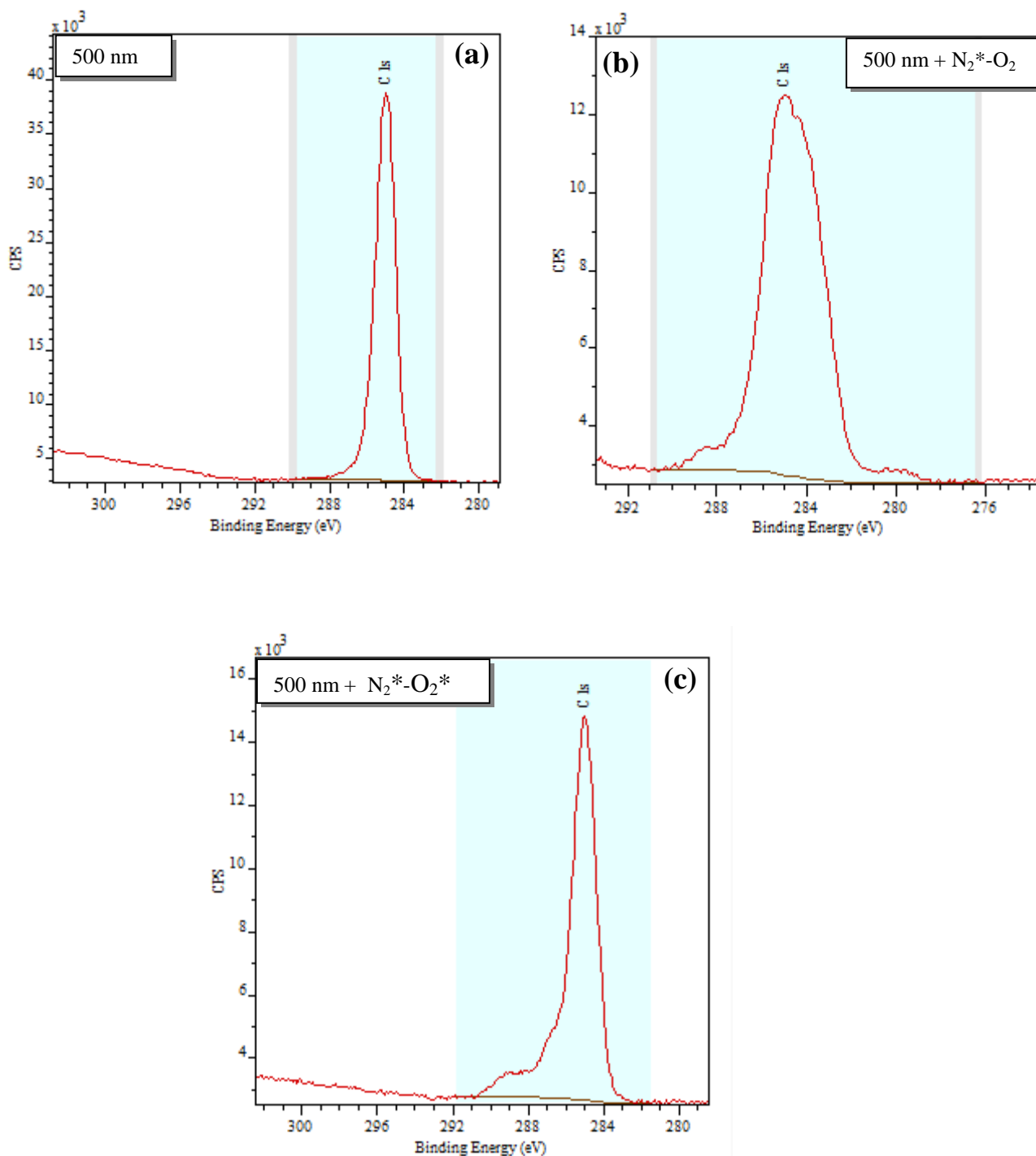


Figure IV.43: Spectres XPS de C 1s de l'acier P0 revêtu par un dépôt de 500 nm de ppTMSO sans (a) avec post-traitement par $N_2^*-O_2$ (b) ou par $N_2^*-O_2^*$ (c) durant 2 min.

Le photopic C 1s obtenu pour le film de ppTMDSO post-traité par $N_2^*-O_2$, présente un fort élargissement (FWHM = 3 eV) probablement du à un effet de charge et suggérant que cet échantillon est fortement isolant. Par conséquent, aucune décomposition n'a été tentée.

▪ Analyse par ToF-SIMS

Des analyses ToF-SIMS ont également été réalisées sur le film de ppTMDSO tel que déposé ou modifié par $N_2^*-O_2$ ou $N_2^*-O_2^*$. La figure IV.44 présente l'évolution des différents ions secondaires détectés en fonction du temps de décapage par Cs^+

Pour les dépôts post-traité $N_2^*-O_2$ (figure IV.44.b) ou $N_2^*-O_2^*$ (figure IV.44.c), la zone caractéristique de l'acier apparait à partir de $\tau = 1500$ s alors qu'elle apparait vers $\tau = 1200$ s pour le film non traité. Ceci peut s'expliquer par une vitesse de décapage du film plus élevée lorsque celui-ci n'a subi aucun traitement. Pour les mêmes raisons, la zone caractéristique de l'interface film ppTMDSO –acier s'étend de $\tau = 900$ s à $\tau = 1500$ s pour les films post-traités et de $\tau = 600$ s à 1200 s pour le film non modifié.

Pour le film non modifié (IV.44.a), on observe sous une fine couche de contamination, difficile à apprécier, la zone caractéristique du dépôt et s'étendant de $\tau = 30$ s à $\tau = 600$ s. Dans cette zone, FeO^- et CrO^- sont quasiment totalement absents alors que la concentration des ions SiO_2^- , C_2^- , CH_2^- , CNO^- et CN^- caractéristique de ppTMDSO est tout à fait stable.

Pour le film traité $N_2^*-O_2$, on observe pour $0 < \tau < 30$ s une augmentation de C_2^- et CH_2^- plus importante que dans le cas du film non traité, témoignant que le traitement a éliminé des groupements méthyles

Pour le film traité, l'augmentation de CH_2^- et C_2^- est nettement plus importante et apparait pour $30 < \tau < 60$ s, mettant en évidence la plus grande efficacité du traitement plasma, lorsque l'oxygène est introduit en décharge, pour éliminer les groupements méthyles et conduire vers une structure de type SiO_x .

En conclusion, il apparait que le film traité par $N_2^*-O_2$ on ait, avant la zone de dépôt une zone de transition très fine et dans laquelle le ppTMDSO a été modifié et est légèrement moins riche en groupement méthyles. Après un traitement par $N_2^*-O_2^*$, la zone de transition est plus importante et le film est nettement moins riche en groupement méthyle.

Ces modifications sont également clairement mises en évidence sur les images ToF-SIMS de la figure IV.45. Pour $0 < \tau < 30$ s, la concentration en C_2^- diminue fortement lorsque l'on passe de l'échantillon post-traité par $N_2^*-O_2$ à l'échantillon post-traité par $N_2^*-O_2^*$. Pour l'échantillon non traité, la contamination en C_2^- largement supérieure à celle de l'échantillon

traité par $N_2^*-O_2$ peut s'expliquer par la présence de carbone de contamination. Les mêmes observations peuvent être faites pour les ions CNO^- .

Pour les échantillons traités, la contamination en SiO_2^- est bien supérieure à celle de l'échantillon non traité plus riche en groupements méthyles. Les ions FeO^- et CrO^- sont totalement absents.

Les cartographies de la zone de dépôt sont quasiment identiques.

La zone intermédiaire, caractéristique de l'interface met en évidence des défauts de surfaces, avec par exemple pour le film non traité, des zones très riches en FeO^- pour lesquelles la concentration en ions SiO_2^- et C_2^- caractéristique du dépôt est très faible. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par EDS qui mettent en évidence l'absence de dépôt dans les défauts de surface, expliquant la mauvaise tenue à la corrosion du revêtement en certains points particuliers. Les cartographies correspondant à la zone de l'acier sont identiques. Nous n'avons malheureusement aucune cartographie des temps de pulvérisation (30 – 60s) correspondant à la zone du ppTMDSO modifié met en relief le rôle primordial de la préparation de surface. Nous n'avons malheureusement pas pu réaliser d'analyse XPS et TOF-SIMS sur des échantillons préparés par un autre protocole que le protocole P0.

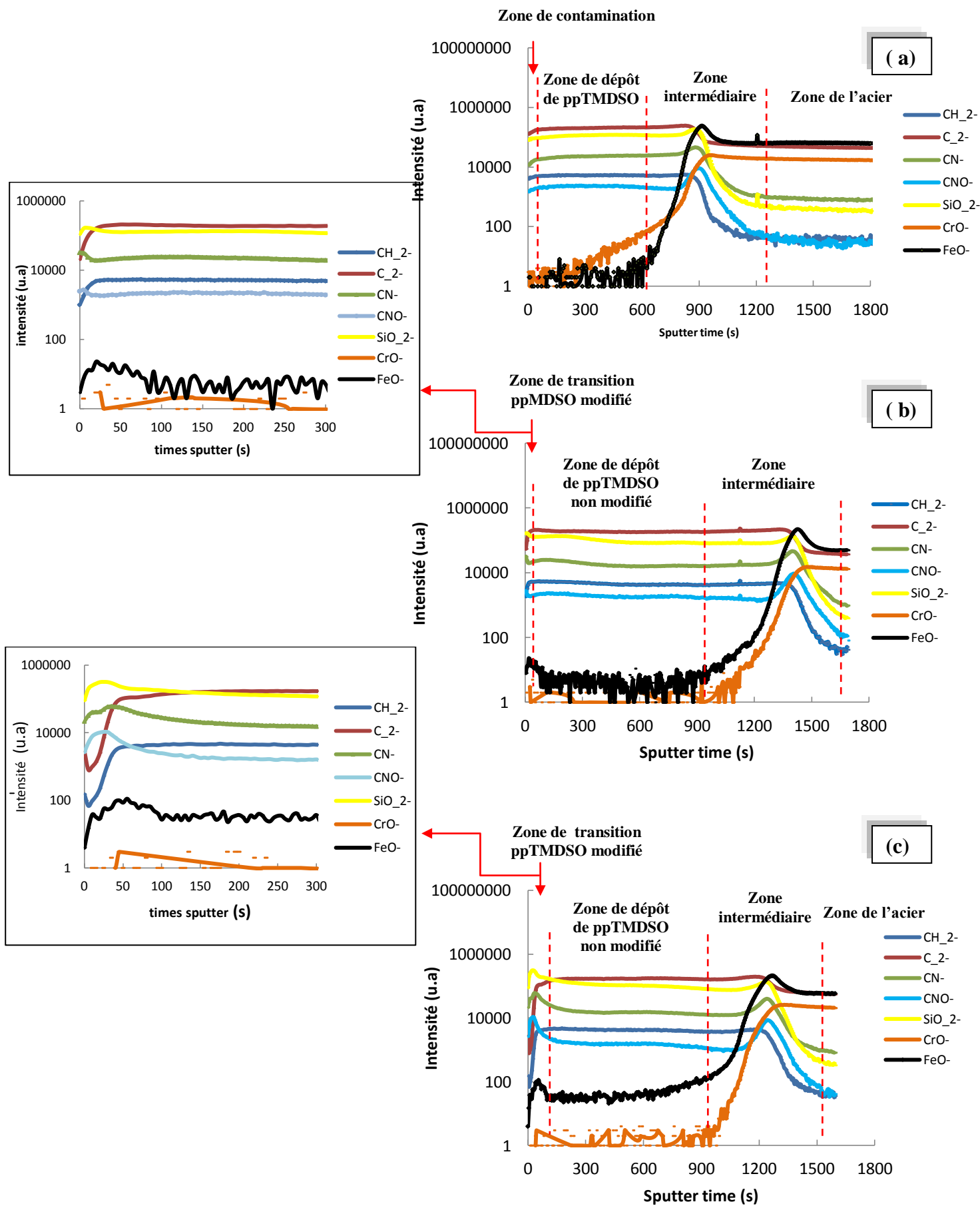
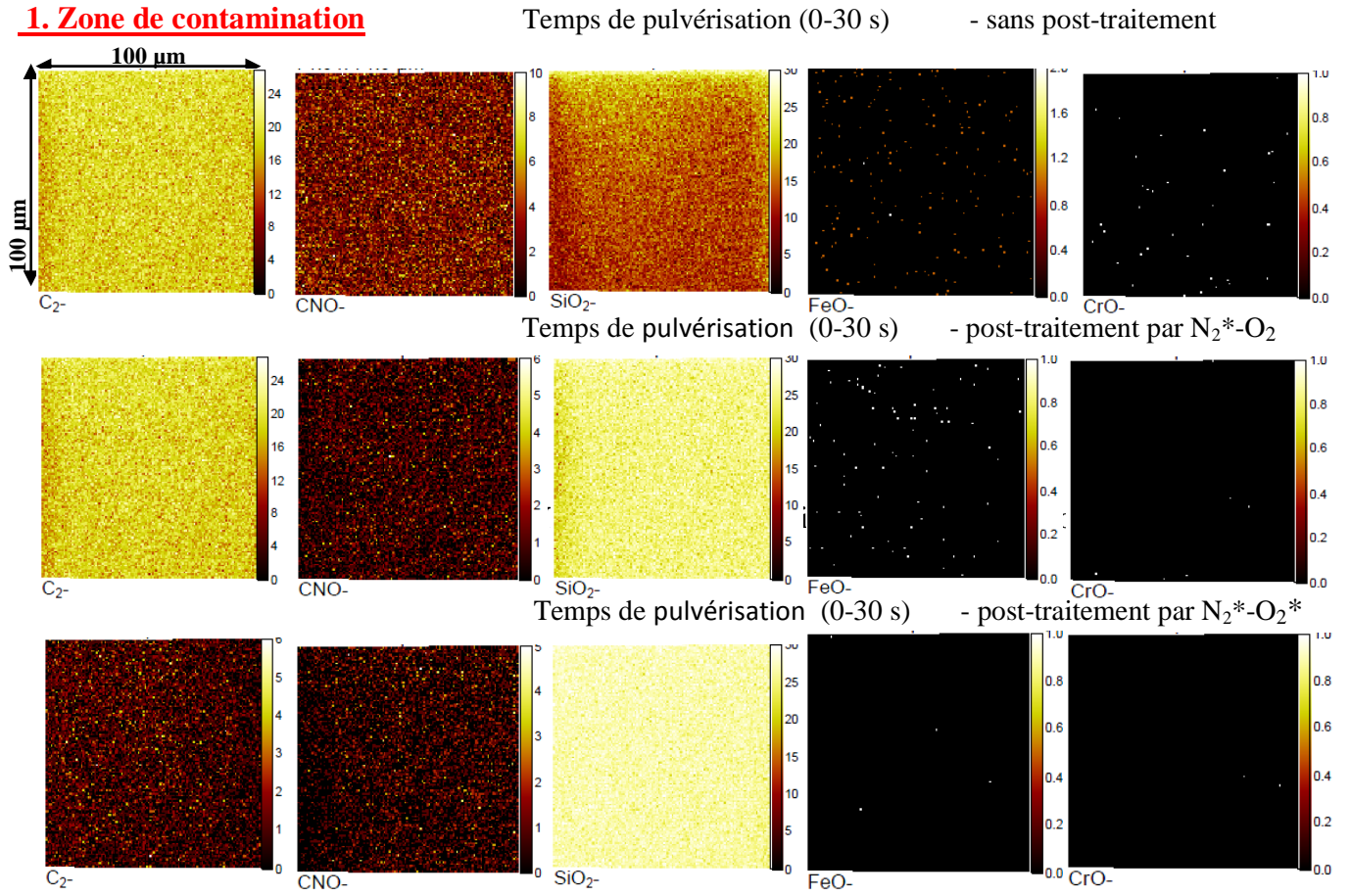


Figure IV.44: Profils en épaisseur des ions négatifs obtenus par ToF-SIMS pour l'acier revêtu par une couche de ppTMDSO de 500 nm : (a) sans ; et avec post- traitement par : (b) $N_2^*-O_2$; ou par (c) $N_2^*-O_2^*$ (analyse et décapage avec des ions de Cs^+).

1. Zone de contamination



2. Zone de dépôt

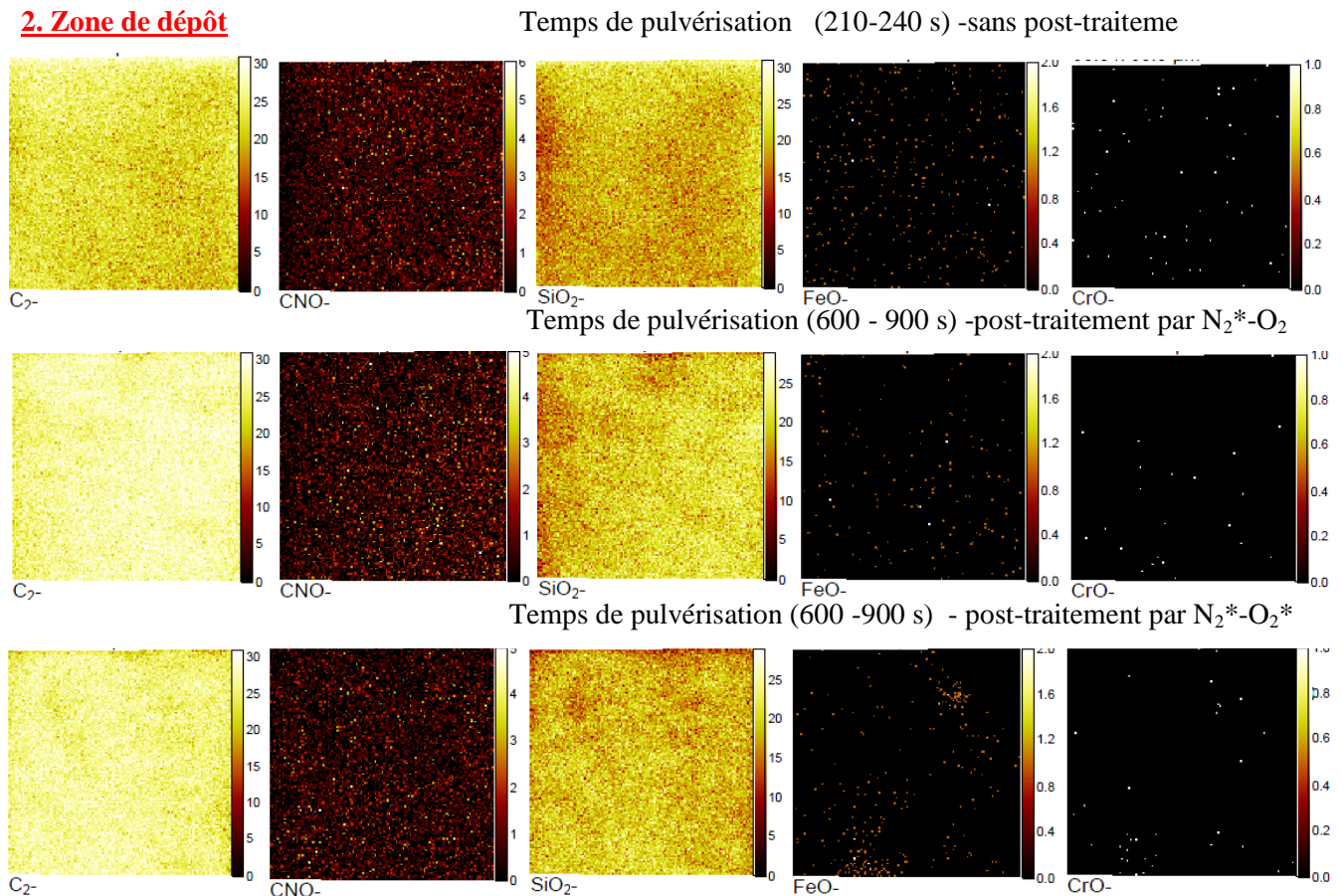
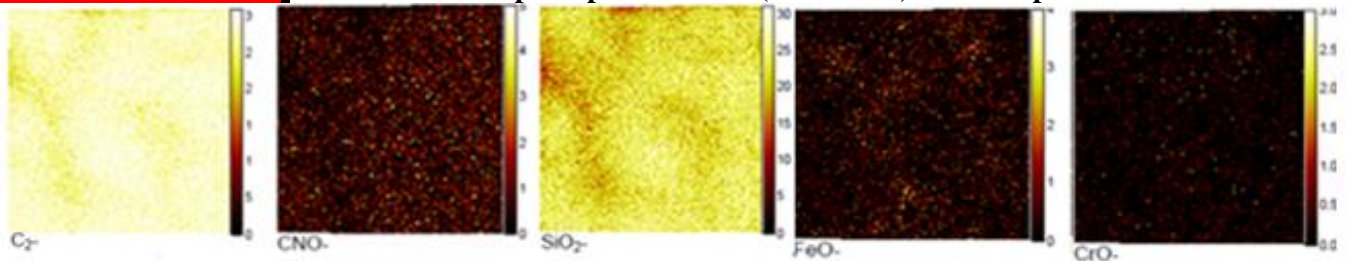


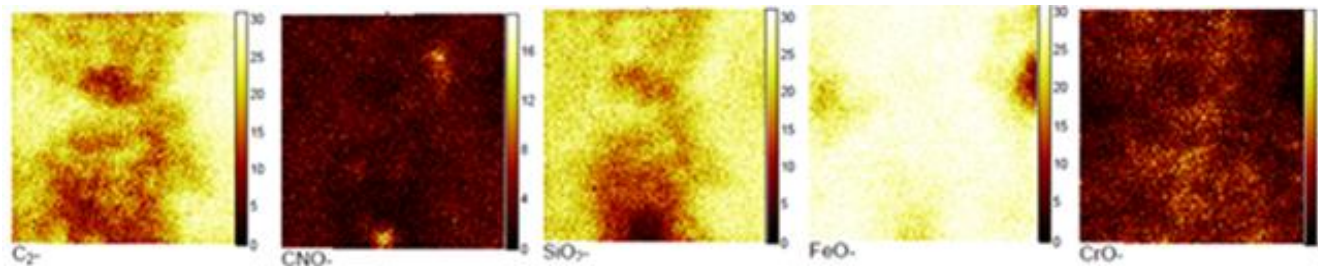
Figure IV.45: Images ToF-SIMS des ions négatifs C_2^- , CNO^- , Si^- , SiO_2^- , CrO^- , FeO^- obtenus sur deux zones : de contamination et de dépôt la surface de l'acier revêtu sans et avec post traitement par N_2^*-O_2 et par $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ durant 2min.

3. Zone de transition

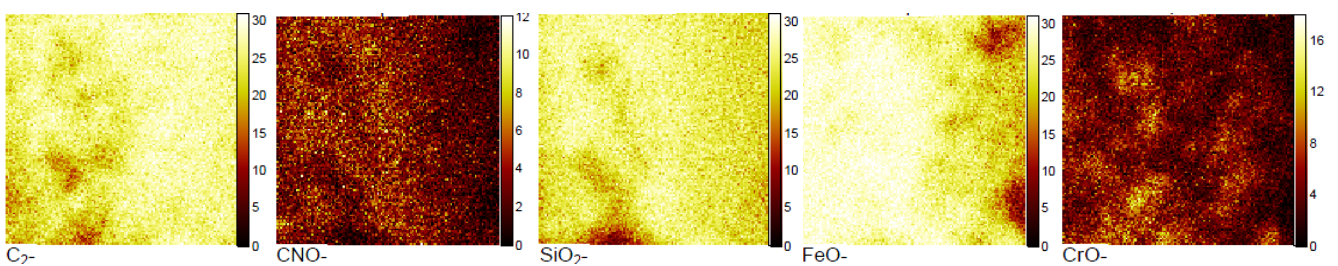
Temps de pulvérisation (720 - 750 s) - sans post-traitement



Temps de pulvérisation (1410-1440 s) - post-traitement par $N_2^*-O_2$

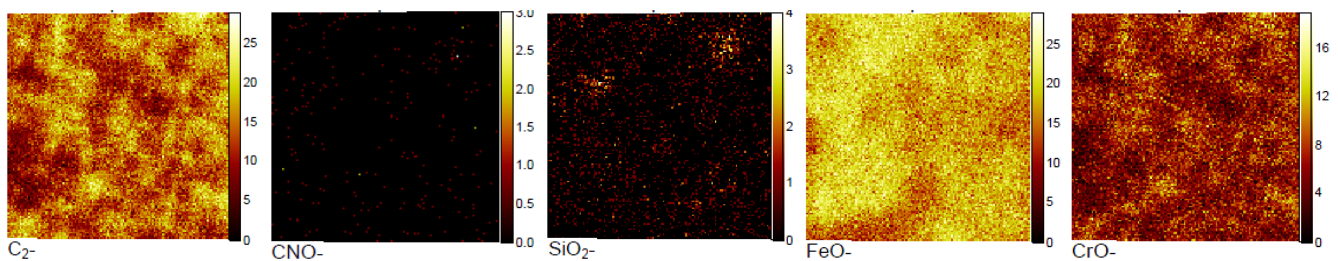


Temps de pulvérisation (1230-1260 s) - post-traitement par $N_2^*-O_2^*$

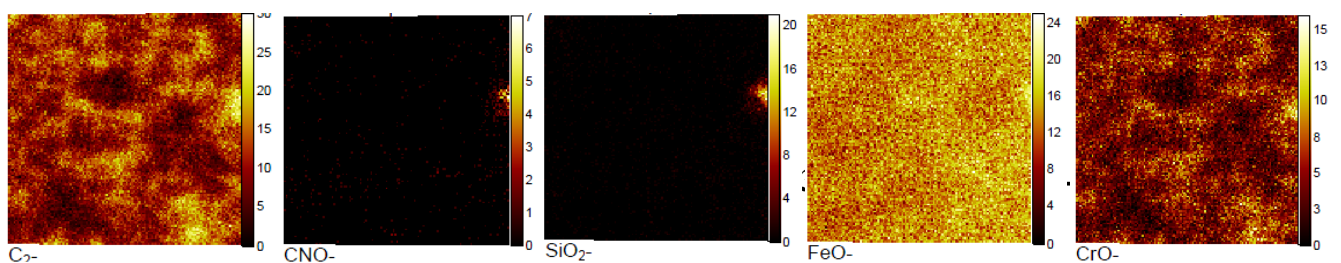


4. Acier

Temps de pulvérisation (1260-1320 s) - sans post-traitement



Temps de pulvérisation (1680-1710 s) - post-traitement par $N_2^*-O_2$



Temps de pulvérisation (1390-1420 s) - post-traitement par $N_2^*-O_2^*$

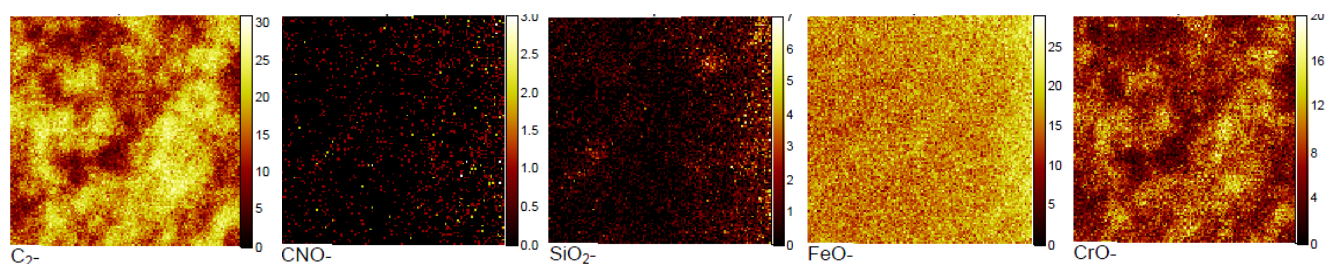
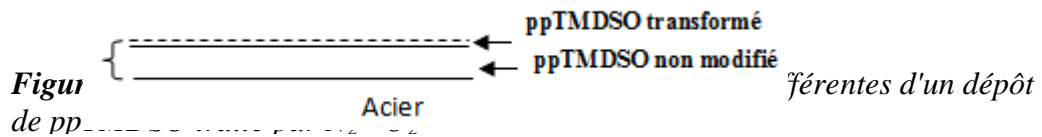


Figure IV.46: Images ToF-SIMS des ions négatifs C_2^- , CNO^- , SiO_2^- , CrO^- , FeO^- obtenus sur deux zones : intermédiaire et de l'acier sur la surface de l'acier revêtu sans et avec post traitement par $N_2^*-O_2$ et par $N_2^*-O_2^*$ durant 2min.

Compte-tenu des résultats XPS et ToF-SIMS, il semble qu'une couche de 500 nm de ppTMDSO traité par $N_2^*-O_2^*$ puisse être représentée de la façon suivante (figure IV.47).



IV.B.5.3. Conclusion

Cette étude par spectroscopies IRTF, XPS, ToF-SIMS a permis de mettre en évidence la différence entre le TMDSO, le ppTMDSO et le ppTMDSO modifié par $N_2^*-O_2^*$ ou par $N_2^*-O_2^*$ durant 2 min.

Les analyses par IRTF : 1) mettent en évidence que l'abstraction d'un hydrogène labile du TMDSO est responsable de sa polymérisation. On observe l'élargissement de la bande Si-O-Si déjà présente dans le monomère caractéristique des polymères siloxane.

2) montrent que le post-traitement par $N_2^*-O_2^*$ de la couche intermédiaire de ppTMSO réduit le nombre de la liaison Si-CH₃ (et de groupement Si-(CH₃)_x) au profit de liaison Si-O-X. L'intensité de la bande caractéristique d'une liaison Si-O-Si indique une réticulation dans le film traité par $N_2^*-O_2^*$.

Les analyses par XPS et ToF-SIMS : 1) montrent que les teneurs en carbures et en carbonates de l'acier diminuent après un prétraitement par plasma N_2^* , indiquant que la couche de contamination est partiellement éliminée. 2) montrent que l'élimination de groupes méthyles est d'autant plus prononcée que le ppTMDSO est traité par $N_2^*-O_2^*$,

3) montrent que les défauts de la surface de l'acier P0, mettent en évidence l'importance du soin à apporter à la préparation du substrat avant de le revêtir.

Aucune étude XPS ou ToF-SiMS n'a menée avec les préparations des surfaces étudiées §IV.B.3.

IV. partie C. Modification des propriétés électrochimiques de l'acier au carbone par plasma d'air humide de type Glidarc

Dans cette partie, nous avons utilisé le plasma de type glidarc (gliding arc discharge GAD) qui est complètement différent du plasma micro-onde pour effectuer une couche de conversion et non un revêtement sur la surface du C75 en milieu NaCl 0,5M. Le même prétraitement est appliqué à l'acier. Le but recherché est de mettre en évidence : (i) l'interaction des radicaux générés par plasma avec la surface métallique, (ii) le dépôt éventuel d'une couche protectrice d'oxydes métalliques, (iii) la substitution éventuelle du benzotriazole (1H-BTA) inhibiteur connu de l'acier mais qui est considéré actuellement comme un polluant émergent [19]. La réduction de la corrodabilité du matériau traité en milieu NaCl 0,5M sera évaluée par la mesure de perte de masse, la mesure de l'impédancemétrie, la mesure du potentiel de corrosion et l'intensité du courant de corrosion.

IV.C.1. Evolution des propriétés électrochimiques par gliding arc discharge (GAD)

IV.C.1.1. Perte de masse

La vitesse de corrosion de l'acier P0 sans et avec traitement au plasma de type glidarc est calculée à partir des mesures de perte de masse avant et après un temps d'immersion (t_{im}) de 24 h dans un milieu neutre (NaCl 0,5 M à pH = 6,4). Pour des raisons de reproductibilité, les mesures de perte de masse sont répétées trois fois pour chaque échantillon dans le même milieu. Le tableau IV.22 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (W) de l'acier P0 en fonction du temps d'exposition (t_{exp}) au plasma d'air humide.

Tableau IV.22 : Vitesse de corrosion de l'acier P0 sans et avec traitement au plasma d'air humide, pour $t_{im} = 24$ h.

	t_{exp} (min)	W (mg dm ⁻² jour ⁻¹)	E1 (%)
	0	43,99	-
Traitement par GAD	10	41,99	04,54
	20	33,99	22,73
	30	21,99	50,01
	45	15,98	63,67
	60	10,99	75,01

Les résultats dans le tableau IV.22 montrent que la vitesse de corrosion de l'acier P0 diminue en fonction du temps d'exposition au plasma et prend une valeur significative après une durée de 60 min d'exposition au plasma.

La variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier P0 (E1) en fonction du temps de traitement au plasma est illustrée sur la figure IV.48.

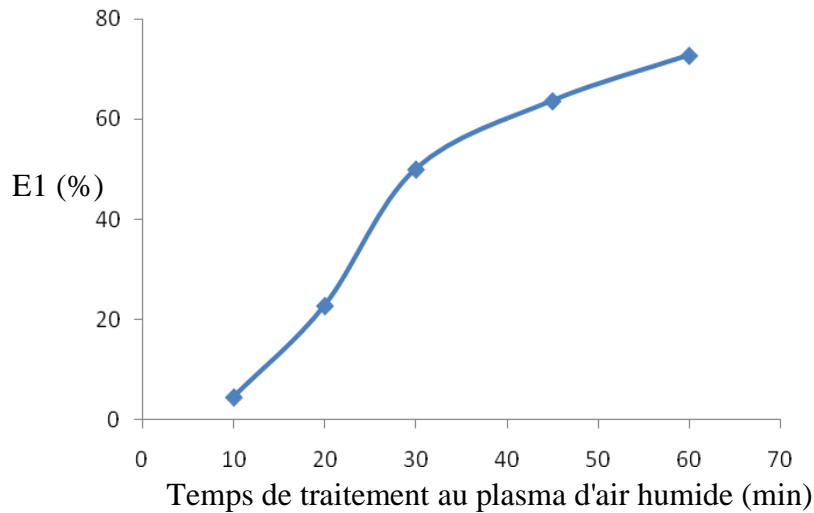


Figure IV.48: Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier P0 au carbone en fonction du temps d'exposition au plasma, pour $t_{im} = 24$ h et $pH = 6,4$.

L'efficacité de la protection de l'acier P0 au carbone à la corrosion est liée à la variation de la perte de masse, ce qui induit une augmentation du pourcentage de E1 avec le temps de traitement et atteint une valeur maximale de 75,01 % pour 60 min.

IV.C.1.2. Diagramme d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist obtenus avec l'acier P0 sans et avec traitement par GAD à différents temps d'exposition, pour une immersion de 24 h, sont représentés sur la figure IV.49.

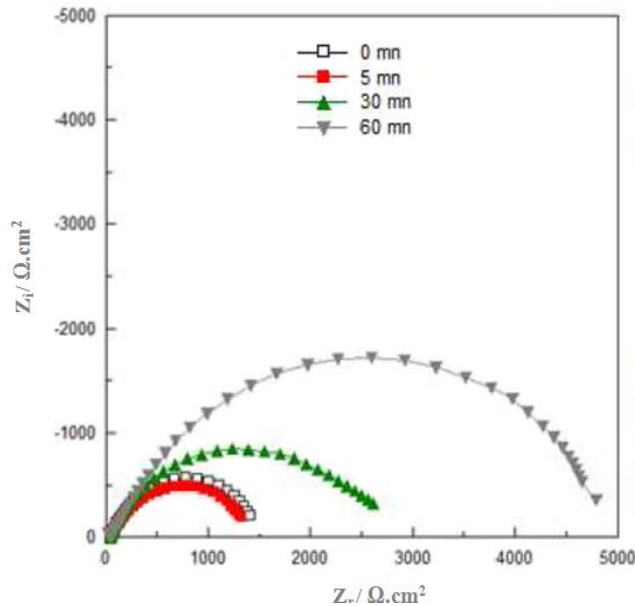


Figure IV.49 : Diagramme de Nyquist de l'acier P0 traité par GAD à différents temps d'exposition, pour $t_{im} = 24$ h).

Les diagrammes de Nyquist de la figure IV.50 montrent l'apparition d'une seule boucle capacitive décentrée. Les valeurs de la résistance de solution (R_s) ; de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) ; de l'indice de l'homogénéité de surface (n) et de la constante (A) sont déterminés à partir de la modélisation des courbes de Nyquist obtenues à la figure IV.49 en utilisant le circuit électrique équivalent proposé déjà pour l'acier nu (sans revêtement) de la figure IV.5. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau IV.23.

Tableau IV.23 : Évolution les paramètres d'impédancétrie de l'acier P0 traité par plasma d'air humide de type glidarc à différents temps d'exposition, pour $t_{im} = 24$ h.

t_{exp} (min)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)	n	$10^3 A$ ($\Omega^1.S^n.cm^{-2}$)	C_{dl} ($mF.cm^{-2}$)	$E3$ (%)
0	60,17	1,44	0,84	1,19	1,33	-
5	49,36	1,41	0,79	1,67	2,15	-
10	50,23	1,52	0,84	1,09	1,20	4,93
15	46,22	1,68	0,77	0,75	0,80	14,24
30	48,41	2,78	0,79	0,49	0,55	48,11
60	50,02	5,42	0,78	0,63	0,09	73,35

Les valeurs de R_{tc} de l'acier P0 augmente avec le temps de traitement et passe de 1,44 à 5,42 $k\Omega.cm^2$ après une durée d'exposition de 60 min. La capacité de double couche (C_{dl}) diminue avec le temps d'exposition au plasma pour atteindre une valeur de 0,63 $mF.cm^{-2}$ en 60 min de traitement, alors qu'elle était de 1,329 $mF.cm^{-2}$ avant le traitement. Le coefficient (n) diminue

de 0,84 à 0,78 pendant le même temps. Ces résultats montrent que la surface de l'acier traité n'est ni homogène ni rugueuse [20]. Par conséquent l'augmentation de R_{tc} est due à la présence d'une couche barrière et protectrice qui peut contenir des oxydes/hydroxydes de fer générés par l'interaction plasma-surface [21-23].

IV.C.1.3. Courbes de polarisation

Les analyses électrochimiques sont effectuées sur les échantillons de l'acier P0 grâce à un potentiomètre Potentiostat/Galvanostat VoltaLab 21 Model PGP201 alimenté par un micro ordinateur PC LG exécutant le logiciel VoltaLab21. Le milieu électrolytique est préalablement désaéré pendant une demi heure par barbotage d'azote avant toute mesure afin d'éliminer l'oxygène dissous. Le barbotage est arrêté pendant toute la durée de la mesure. Le balayage linéaire de potentiel est fixé à une vitesse de $10 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$. Les courbes intensité-potentiel sont tracées dans le sens d'oxydation, de -1 V/SCE à 0 V/ESC et affichées directement sur le monitoring.

La figure IV.50 montre les courbes de polarisation de l'acier P0 sans et avec traitement au plasma à différents temps d'exposition.

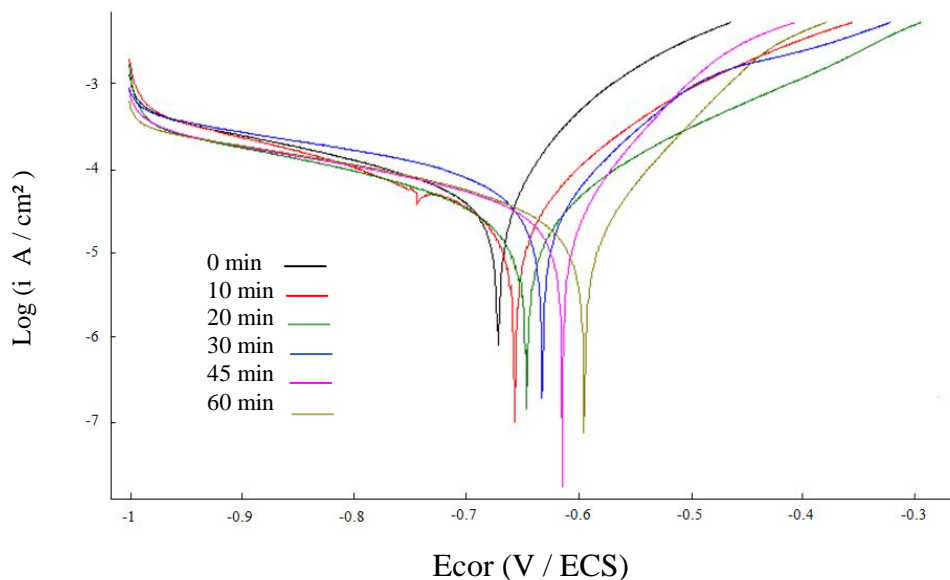


Figure IV.50 : Courbes de polarisation de l'acier P0 traité par plasma d'air humide à différents temps d'exposition.

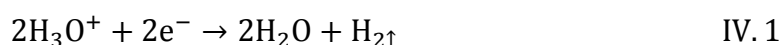
On observe que les courbes de Tafel des aciers traités par glidarc sont déplacées vers les potentiels anodiques par rapport à l'acier P0 non traité. On observe aussi que ces courbes représentent par rapport à l'acier non traité des courants anodiques inférieurs. Ces observations traduisent de meilleures propriétés anticorrosives obtenues grâce au traitement par GAD. Les valeurs de potentiel de corrosion E_{cor} et l'intensité de corrosion i_{cor} , les pentes

de Tafel cathodique et anodique (bc et ba) et l'efficacité d'inhibition E2 (%) pour différents temps d'exposition de l'acier P0 au plasma dans le milieu NaCl 0,5M sont reportées dans le tableau IV.24.

Tableau IV.24 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier P0 (E2) traité à différents temps d'exposition au plasma d'air humide.

t_{exp} (min)	$-E_c$ (mV/SCE)	i_{cor} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	ba (mV. dec ⁻¹)	-bc (mV. dec ⁻¹)	E2 (%)
0	671,2	33,04	173,12	038,81	-
5	666,8	17,06	180,63	070,54	48,36
10	656,1	12,54	181,01	476,01	62,04
20	645,4	04,00	169,12	406,43	87,89
30	631,6	03,16	090,53	195,12	90,42
45	613,7	02,12	097,44	202,35	93,57
60	594,2	01,60	072,52	310,73	95,15

Les résultats du tableau IV.24 montre que la courbe de l'acier P0 non traité présente une branche anodique et cathodique non symétrique. La pente de la région anodique (173,12 mV.dec⁻¹) est en valeur absolue environ 4,5 fois plus importante que celle de la région cathodique (38,81 mV.dec⁻¹), traduisant un accroissement important du courant anodique et donc une accélération de la réaction de dissolution du fer compatible avec une corrosion généralisée [24]. Cependant la courbe représente deux régions de Tafel anodique et cathodique. La région cathodique correspond à la réduction des ions H₃O⁺ présents en solution (pH =6,4) avec un dégagement d'hydrogène suivant l'équation IV.1 [25] :



La région anodique correspond à l'oxydation du fer présent en surface sous forme de Fe(0) en Fe(II) et en Fe(III) suivant les deux réactions IV.2 et 3[25].



La formation d'un dépôt de chlorure de fer à la fin de la réaction peut s'expliquer par les deux réactions suivantes [25] :



Concernant les courbes de l'acier P0 traités au plasma, elles représentent toujours des branches anodiques et cathodiques non symétriques, mais nous remarquons que l'interaction plasma-surface de l'acier augmente la valeur absolue de bc de l'acier traité pendant 60 min à 8 fois celui non traité, ce qui indique que la nature de la surface est changée par le

recouvrement d'une couche de conversation passivante et une diminution de l'aire active de la surface. Le film qui se forme peut avoir un comportement ohmique qui se manifeste par une augmentation de la valeur de b_c . Dans ce cas l'adsorption de l'hydrogène sur la surface de l'acier au carbone traité est minimum.

Le traitement par plasma diminue la valeur de la pente anodique (b_a) jusqu'à $72,52 \text{ mV.dec}^{-1}$ pendant 60 min de traitement. Cette diminution est due à la formation majoritaire d'une couche passivante de type Fe(OH)_3 [21-23]. A cet effet, la pénétration de l'anion Cl^- le film passif sera très difficile et n'attaquera pas le métal de base [26]. Les réactions suivantes ont été proposées par différents auteurs pour le mécanisme de la corrosion par piqure du fer en milieu NaCl 0,5M [27]. Les quatre premières réactions sont citées dans l'oxydation du fer (IV.2 ; 3 ; 4 et 5)



L'homogénéité et l'épaisseur de cette couche sont fonction du temps d'exposition. L'efficacité d'inhibition tend vers une valeur constante, signifiant que le traitement au plasma a été atteint pour un temps relativement court.

IV.C.1.4. Analyse par l'XPS

Des analyses XPS ont été utilisées pour étudier l'influence du traitement par plasma d'air humide à différent temps d'exposition sur la surface de l'acier P0 (§ IV.A.2).

La figure IV.52 représente les spectres en énergies de liaison de l'acier P0 p traité par plasma d'air humide à différents temps d'exposition ($t_{\text{exp}} = 10 \text{ min}$ (IV.51.a) et $t_{\text{exp}} = 120 \text{ min}$ (IV.51.b)). Dans les deux cas pics mettent en évidence la présence du fer, de carbone, d'oxygène, d'azote et d'aluminium à la surface des substrats. La présence de calcium et de sodium est également détectée.

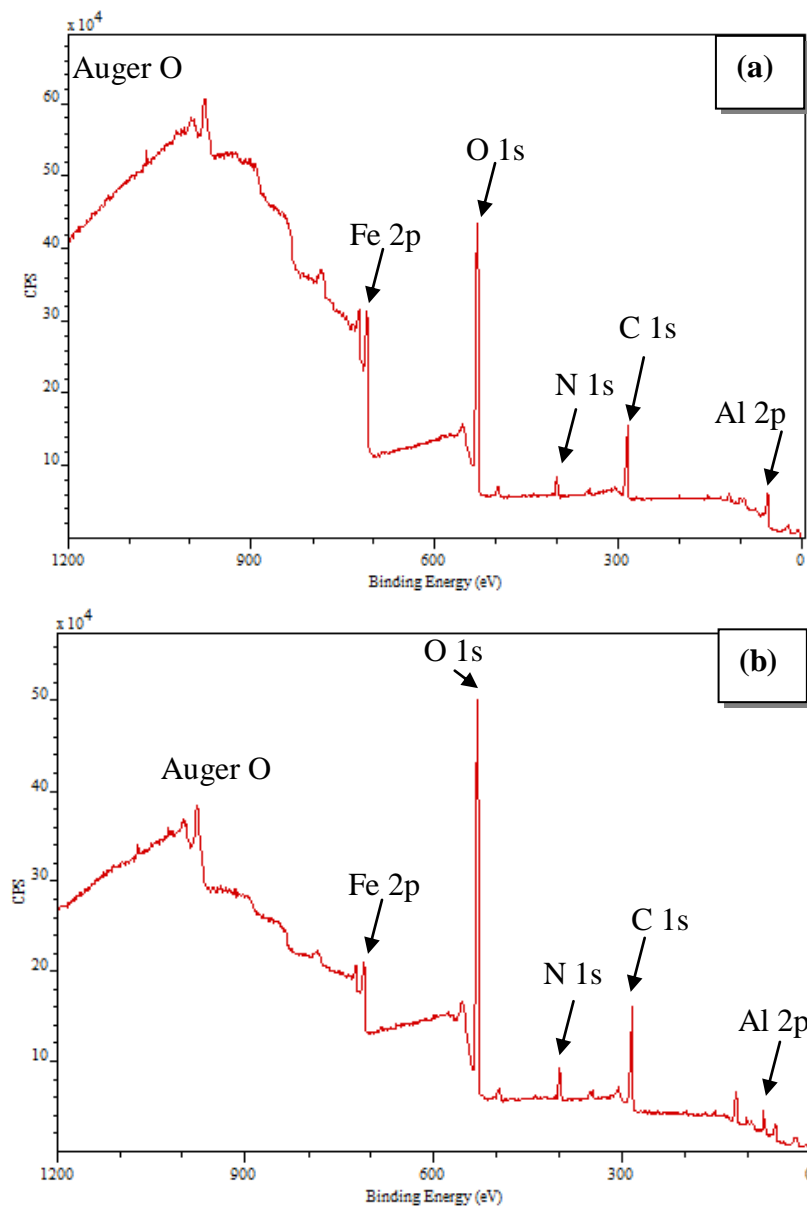


Figure IV.51 : Spectres XPS obtenus sur la surface de l'acier P0 traité par plasma d'air humide pendant 10 min (a) et 120 min (b) d'exposition.

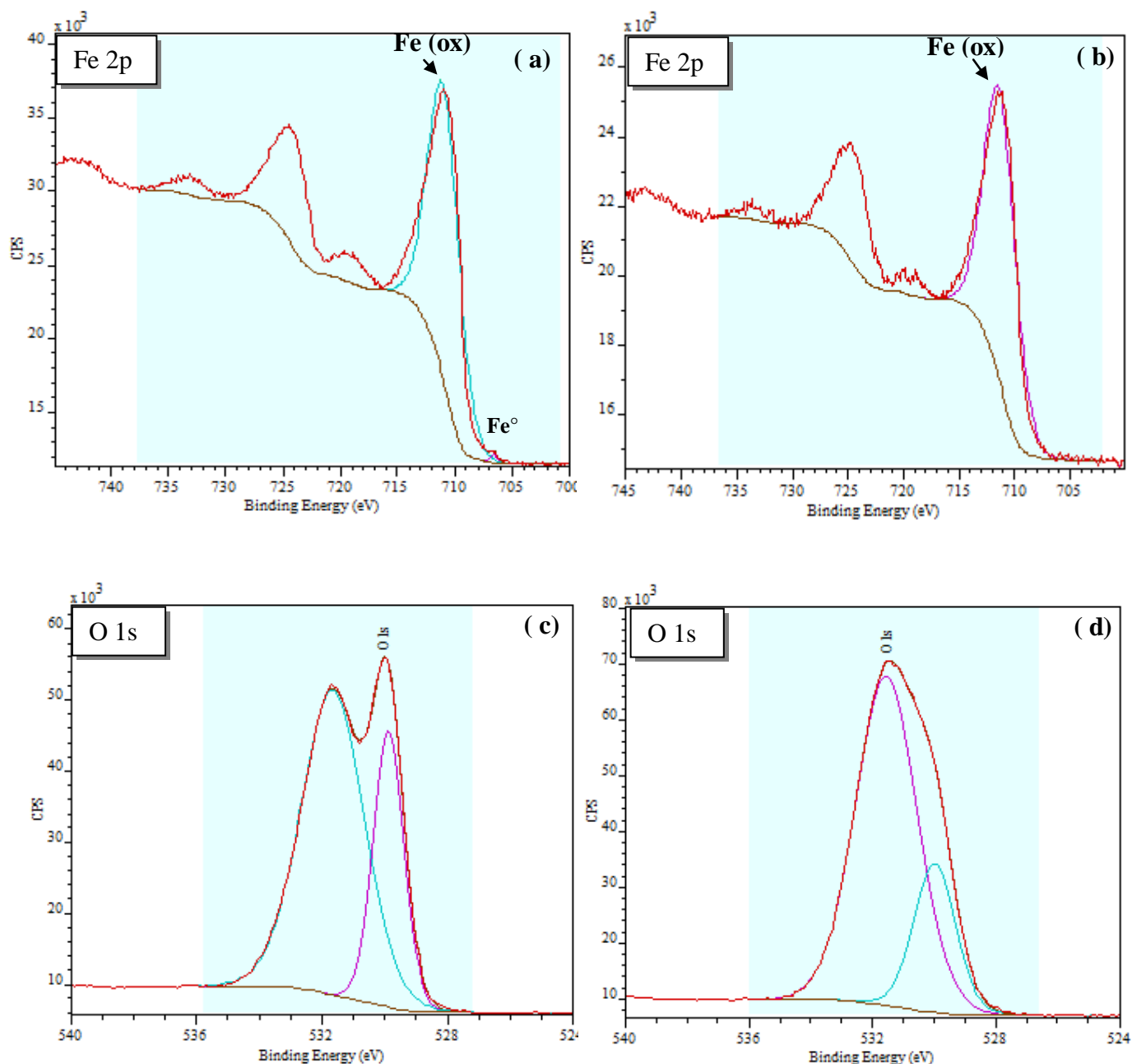
Les valeurs des énergies de liaison (BE), des largeurs à mi-hauteurs (FWHM) et des pourcentages atomiques de chaque élément déterminées à partir des différents photopics sont présentées dans le tableau IV.25. Les valeurs pour l'acier P0 ont également été indiquées pour faciliter la comparaison.

Tableau IV.25 : Evolution de l'énergie de liaison (BE), du pourcentage atomique (% At) et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour l'acier P0 traité par plasma d'air humide pendant 10 et 120 min.

Eléments	Sans traitement			Trainement par plasma d'air humide pendant 10 min			Trainement par plasma d'air humide pendant 120 min		
	BE /eV	FWHM /eV	% At	BE /eV	FWHM /eV	% At	BE /eV	FWHM /eV	% At
Fe 2p	710,3	6,1	8,5	710,6	3,1	8,1	711,0	3,2	2,5
C1s	529,9	3,3	38,4	285,0	1,8	36,6	285,0	2,5	38,2
O1s	284,8	2,1	49,6	530,0	3,7	45,8	531,5	3,1	42,2
N 1s	400,1	1,7	2,9	400,1	1,6	4,4	400,0	2,2	5,2
Zn	1022,1	1,7	0,5	-	-	-	-	-	-
Na 1S	-	-	-	1071,9	1,7	0,9	1070,8	2,6	0,7
Ca 2p	-	-	-	374,5	1,5	0,2	347,4	1,5	0,3
Al 2p	-	-	-	73,9	1,5	4,0	74,0	1,7	10,9

Les résultats montrent que le % At du fer de l'acier traité par plasma d'air humide peu modifié après $t_{\text{exp}} = 120$ min diminue de 8,5 à 2,5 %. Nous remarquons aussi que le traitement par plasma d'air humide diminue le % At de carbone et augmente celui d'oxygène et les valeurs obtenus d'environ 37 % et 44 % pour le carbone et l'oxygène respectivement ne dépendent pas de t_{exp} . La présence de sodium et de calcium à des concentrations très faibles pour les deux temps d'exposition (10 et 120 min) indique que l'air saturé en eau distillée passant entre les deux électrodes de plasma contient ces éléments. La présence de l'azote en concentration très faible, et atteignant une valeur de l'ordre 5 %, témoigne qu'il s'agit d'un azote de contamination. Nous remarquons aussi la présence d'aluminium avec une concentration significative pour $t_{\text{exp}} = 120$ min, malgré l'absence de l'aluminium dans la composition chimique de l'acier. Ceci met en évidence que la surface de l'acier est contaminée par l'attaque de l'électrode en aluminium par le traitement plasma.

Pour mieux comprendre la composition chimique à la surface de l'acier, nous avons décomposé les spectres de l' XPS de Fe 2p, C1s, O 1s et de l'acier traité au plasma d'air humide pour les deux temps d'exposition différents (10 et 120 min). Les spectres sont présents sur la figure IV.52.



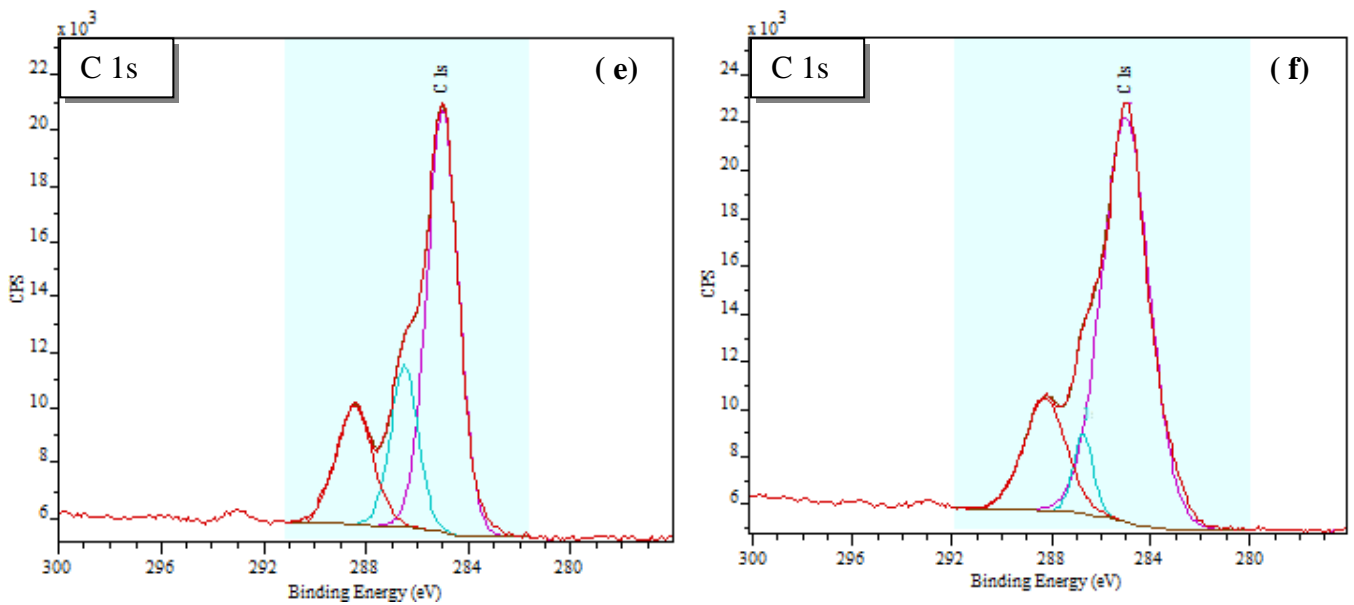


Figure IV.52 : Spectres XPS de Fe 2p, O1s et C 1s de l'acier traité au plasma d'air humide pendant 10 min (a, c, e) et 120 minutes (b, d, f) respectivement.

Les valeurs des énergies de liaison, FWHM, des pourcentages atomiques de chaque élément (% Xi) déterminées à partir des différents photopics sont récapitulées sur le tableau IV.26 et IV.27 pour les temps d'exposition au plasma.

Tableau IV.26 : Energie de liaison des pics XPS : O 1s et C 1s et évolution des états chimiques de O et C de l'acier traité pendant 10 min.

Eléments	C 1s			O 1s	
	BE /eV	285	286,5	288,4	529,9
Fonction	C-H	C-C	C-O	Fe-O	-OH CO ₃ ²⁻
FWHM /eV	1,4	1,2	1,7	1,6	2,4
% Xi	27,8	9,1	9,0	11,3	25,3

Tableau IV.27 : Energie de liaison des pics XPS : O 1s et C 1s et évolution des états chimiques de O et C de l'acier traité pendant 120 min.

Eléments	C 1s			O 1s	
	BE /eV	284,9	285,8	288,5	530,0
Fonction	C-H	C-C	C-O	Fe-O	-OH CO ₃ ²⁻
FWHM /eV	1,6	3,9	1,2	1,6	2,3
% Xi	12,1	23,9	2,7	9,9	32,3

Le photopic de Fe 2p (figure IV.52.a et b) montre l'absence totale de pic de fer métal après un traitement de 120 min au plasma. Par contre à 10 min de traitement, on observe un pic de faible intensité localisé à 706,6 eV correspond au fer métal [8,9] et représentant seulement 0,6 % de la totalité du fer (8,1 %). Le pic très large centré à 710,9 eV correspond aux oxydes et hydroxydes de fer [8,10] et représente 99,4. % de la totalité du fer. Ceci conduit à dire que le traitement par plasma d'air humide oxyde la surface après une courte durée d'exposition mettant en évidence l'apparition des oxy-hydroxydes de fer et la disparition le fer métal.

La photopic de O1s (La figure IV.52.c et d) présente deux pics essentiels (529,9 eV et 531,7 eV) qui peuvent être attribués respectivement à une liaison Fe-O dans Fe₂O₃ (529,9 eV) [16,17], à une liaison -OH dans FeOOH (531,7 eV) [18,28].

Après décomposition le photopic C1s (figure IV.52.e et f), présente quatre pics caractéristiques de quatre espèces de carbone environnement différents. Le pic à 285,0 eV correspond au carbone aliphatique caractéristique des liaisons C-H [13], celui centré à 286,5 eV, est caractéristique du carbone impliqué dans l'éthanol [12] et celle centré à 288,4 eV est caractéristique du carbone engagé dans carbonate [15]. Le % At de carbone implique dans carbonate diminue de 9,1 % à 2,7 % et le % At implique dans liaison C-C augmente de 9,1 à 23,9 % après un $t_{exp} = 120$ min. Ceci montre que le traitement par plasma diminue la teneur de carbonates et augmente le taux de carbone et montre aussi que le plasma réagit avec le carbone de l'acier formant probablement une couche de conversion.

On constate aussi l'augmentation la teneur en aluminium de 4,0 à 10,9 % après un $t_{exp} = 120$ min. Cette augmentation est due à la durée du temps d'exposition au plasma sur la surface favorisant l'attaque de l'électrode en aluminium par le traitement plasma.

Le photopic N1s centré à une énergie de liaison de $400,0 \pm 0,1$ [11] eV est caractéristique de la liaison N-O témoignant qu'il s'agit d'un azote de contamination. Sa concentration augmente légèrement de 4,4 à 5,2 % après un temps de 120 min d'exposition au plasma.

L'évolution des rapports atomiques O/Fe, C/Fe et O/C de l'acier P0 avec différents temps d'exposition au plasma d'air humide est résumée sur le tableau IV.28

Tableau IV.28 : Evolution des rapports atomiques O/Fe, C/Fe et Al/Fe de l'acier P0 traité par plasma d'air humide à temps d'exposition.

Rapport atomique	O/Fe	C/Fe	Al/Fe
Acier P0 sans traitement	4,5	5,8	-
Acier P0 traité 10 min	5,6	16,9	0,5
Acier P0 traité 120 min	4,5	15,3	4,4

Les rapports atomiques de O/Fe, C/Fe et Al/Fe augmentent simultanément après l'augmentation de la durée d'exposition au plasma d'air humide. La composition stœchiométrique superficielle de l'acier P0 passe de Fe O_{4,5} C_{5,8} à Fe O_{5,6} C_{16,9} Al_{0,5} après temps de 10 min d'exposition au plasma, ceci conduit à dire que la couche de conversion contient d'aluminium, ce qui donne en plus une certaine résistance. L'augmentation du temps d'exposition à 120 min, change la composition stœchiométrique Fe O_{4,5} C_{15,3}Al_{4,4}, ceci peut s'expliquer que le traitement par plasma d'air humide augmente la présence de l'oxygène et de carbone par l'oxydation de la surface de l'acier P0 et augmente aussi la présence de l'aluminium par l'attaque de l'électrode.

IV.C.1.5. Evolution des propriétés électrochimiques de l'acier au carbone traité par GAD en fonction du pH et de la nature de l'électrolyte

IV.C.1.5.1. Evolution des courbes de Tafel en fonction du pH dans NaCl 0,5 M

Dans les études précédentes, nous avons fixé la nature du milieu corrosif et son pH (NaCl 0,5 M ; pH = 6,4). Nous voulons maintenant évaluer la teneur à la corrosion des échantillons traités par GAD en fonction du pH et la nature de la solution corrosive. Nous aurons ainsi une idée sur l'une des conditions de stabilité de la couche formée sur la surface par plasma. Le diagramme de Pourbaix du fer (figure I.1 dans le chapitre I) permet de connaître les formes d'oxyde stables en fonction du potentiel à l'équilibre et du pH de l'électrolyte [29,30].

Dans cette partie nous voulons aussi renforcer la couche déposée par plasma, par l'augmentation du pH de milieu à 11,9, ce qui nous permet de rester dans la zone de passivation. Cette zone est généralement constituée par des produits de corrosion du fer solides insoluble (Fe(OH)₂ et Fe(OH)₃) susceptibles de le protéger [29]. Dans cette zone nous augmentons la résistance de la couche déposée par plasma.

Les courbes de polarisation de l'acier P0 à différents temps d'exposition au plasma et pour différents pH de la solution sont données sur la figure IV.53.

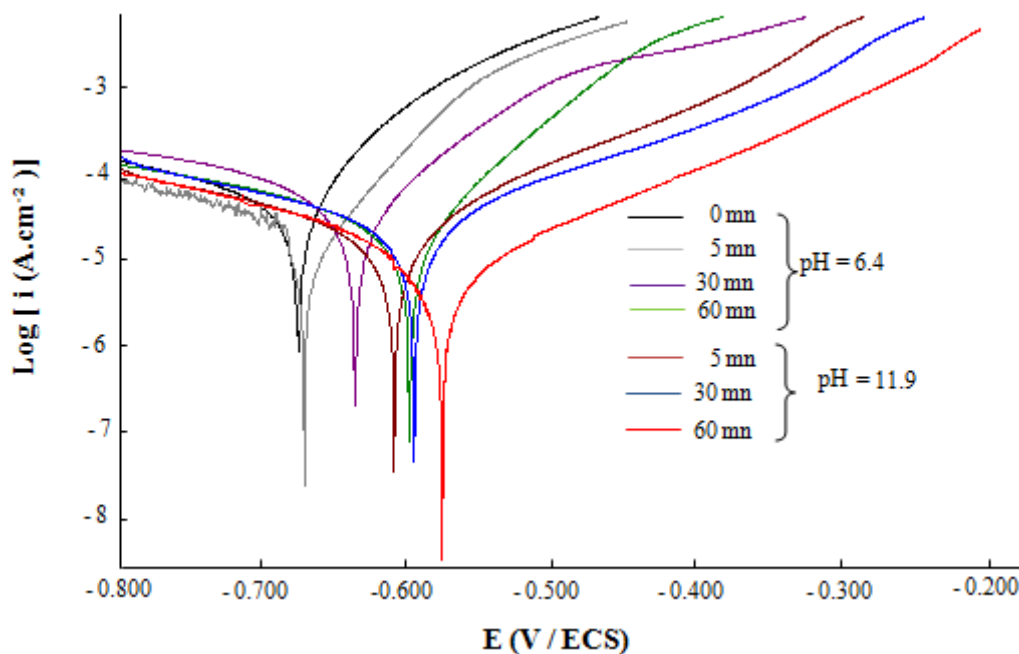


Figure IV.53 : Courbe de polarisation de l'acier traité par plasma d'air humide à différents temps d'exposition et à différents pH de solution NaCl 0,5 M (6,4 et 11,9). Vitesse de balayage = 10 mV.min⁻¹.

Dans la solution à pH = 11,9 le potentiel de corrosion de l'acier traité se déplace vers le sens positif (potentiel anodique) en fonction du temps d'exposition au plasma et diminution de l'intensité de corrosion, ce qui conduit à dire que la couche formée par plasma protège aussi l'acier dans le milieu basique que dans le milieu neutre.

Les courbes de polarisation de la figure IV.53 montrent que le potentiel de corrosion de l'acier P0 augmente avec le temps de traitement et le pH de la solution. Après 60 min, on observe un décalage vers les potentiels anodiques, à 99,5 mV / ECS (pH = 6,4) et à 122 mV / ECS (pH = 11,9) par rapport à celui de l'échantillon non traité à pH = 6,4. L'intensité de corrosion diminue avec le pH et le temps d'exposition au plasma. Cette diminution indique que la couche formée par GAD est plus stable dans un milieu alcalin que dans un milieu neutre.

IV.C.1.5.2. Evolution des courbes de polarisation en fonction du pH dans NaNO₃ 0,01 M

Dans cette partie de ce travail nous avons substitué la nature de l'électrolyte de NaCl par NaNO₃ pour voir l'influence des ions nitrate qui peuvent réduire les ions du fer pour former des hydroxydes plus stable tel Fe(OH)₃ [23]. D'après les travaux de F. Depenyou, pour une concentration de 0,01 M de la solution de NaNO₃ une couche passivante est formée sur la surface des aciers doux [21]. Nous avons utilisé le même montage pour tracer les courbes de polarisation avec la substitution de NaCl 0,5 M par NaNO₃ 0,01M à pH = 6,4 et 11,9. Les courbes de polarisation de l'acier traité au plasma pendant 60 min aux pH fixés sont illustrées

sur la figure IV.54. Nous avons fixé le temps de traitement à 60 min, car il représente le temps de la meilleure protection NaCl 0,5M.

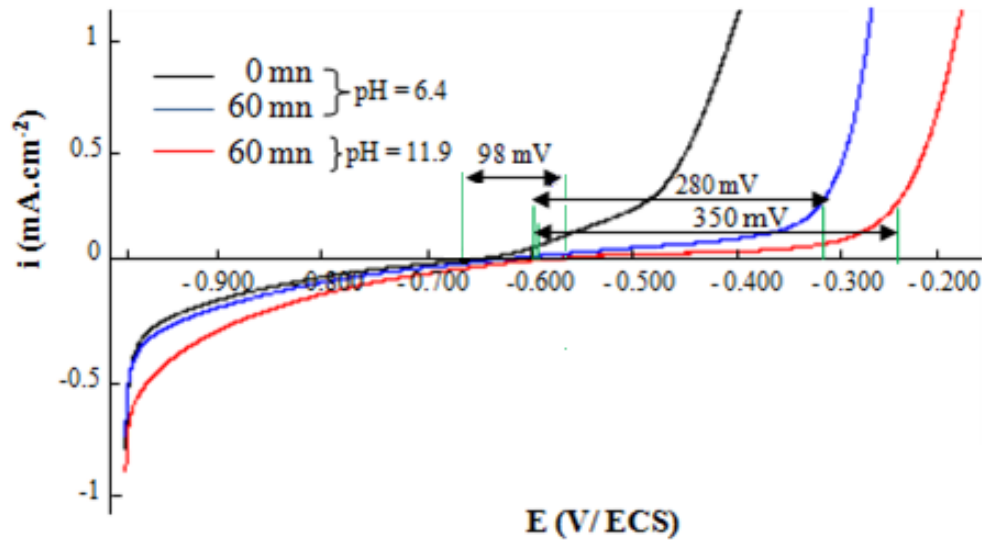
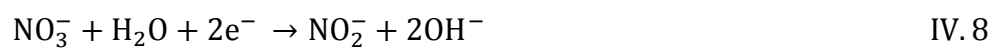
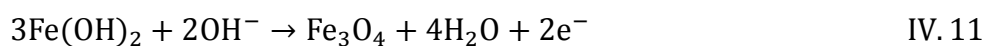
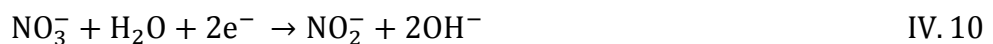


Figure IV.54 : Voltamogramme de l'acier traité par plasma pendant 60 min dans la solution de NaNO_3 0,01M à différent pH (6,4 et 11,9).

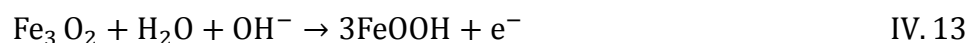
On constate sur la figure IV.54 que l'acier non traité représente un domaine passif de largeur de 98 mV dans la solution NaNO_3 0,01 M. Ceci indique que les ions de nitrate forment une couche sur sa surface réduisant les ions de fer en oxydes / hydroxydes de fer [31]. Dans l'électrolyte contenant les ions nitrates, le fer à la surface de l'acier non traité est oxydé en $\text{Fe}(\text{OH})_2$, suivant les demi-réactions [31,32] :



Ensuite en Fe_3O_4 par le nitrate suivant les demi-réactions [31,32]:



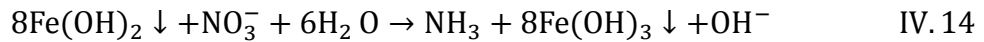
Finalement Fe_3O_4 peut être oxydé en FeOOH suivant les demi-réactions proposées sont [31,32] :



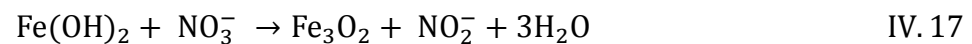
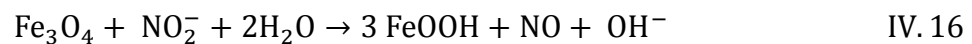
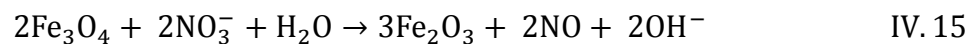
On observe que la largeur de la zone passive de l'acier traité est plus large en milieu basique qu'en milieu neutre (figure IV.54). On remarque aussi un déplacement du potentiel de

corrosion vers les potentiels anodiques, de 280 mV à pH = 6,4 et de 350 mV à pH = 11,9. Ceci traduit l'existence d'une couche passive d'oxydes/ hydroxydes, dont la stabilité est plus élevée en milieu basique [33].

En milieu basique, on peut avoir la réaction suivante [31] :



La couche passive formée sous le plasma aura tendance à se renforcer en milieu nitrate basique par formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à la surface. Ceci s'explique par le large domaine passif obtenu à pH = 11,9. La couche formée par plasma contient le fer métal ($\text{Fe} (0)$), des oxydes et hydroxydes du fer [21-23,33]. Ces espèces formées par plasma peuvent réagir dans la solution de NaNO_3 0,01M avec les ions nitrate en milieu basique pour former Fe_2O_3 et FeOOH à partir de Fe_3O_4 et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ conformément aux réactions IV.15, IV.16 et IV.17 [31,32].



IV.C.1.5.3. Evolution des courbes de polarisation en fonction du pH dans (NaNO_3 0,01 M + NaCl 0,5 M)

Cette partie de notre travail consiste à connaître le comportement de la couche passivante formée par GAD dans un milieu plus complexe contenant les ions nitrate comme inhibiteur de corrosion et les chlorures comme promoteurs de corrosion à différents pH (6,4 ; 11,9). Les figures IV.55 et IV.56 montrent l'évolution des courbes de polarisation de l'acier traité à différents temps d'exposition au plasma à différents pH du milieu (6,4 et 11,9) dans l'électrolyte (NaCl 0,5M + NaNO_3 0,01 M).

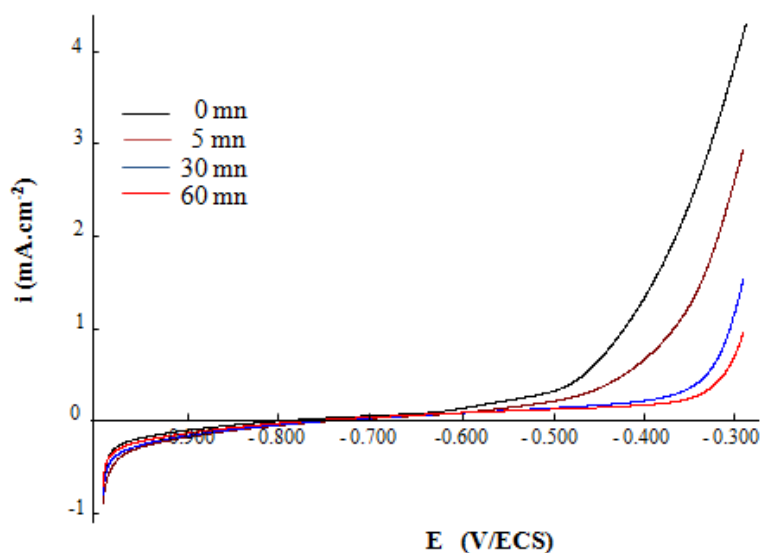


Figure IV.55: Voltamogramme de l'acier traité par plasma à différent temps d'exposition dans la solution (NaNO_3 0,01 M + NaCl 0,5 M) à pH = 6,4.

La zone passive de l'acier traité s'élargie avec l'augmentation du temps d'exposition au plasma à différents pH (6,4 et 11,9). La présence des ions nitrate dans la solution électrolytique à différents pH renforce la zone de passivation de l'acier et elle est plus remarquable à pH = 11,9 ce qui la rend plus stable par la production des espèces oxydes/ hydroxydes du fer tel que $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH et Fe_2O_3 connus pour leur stabilité [21,33].

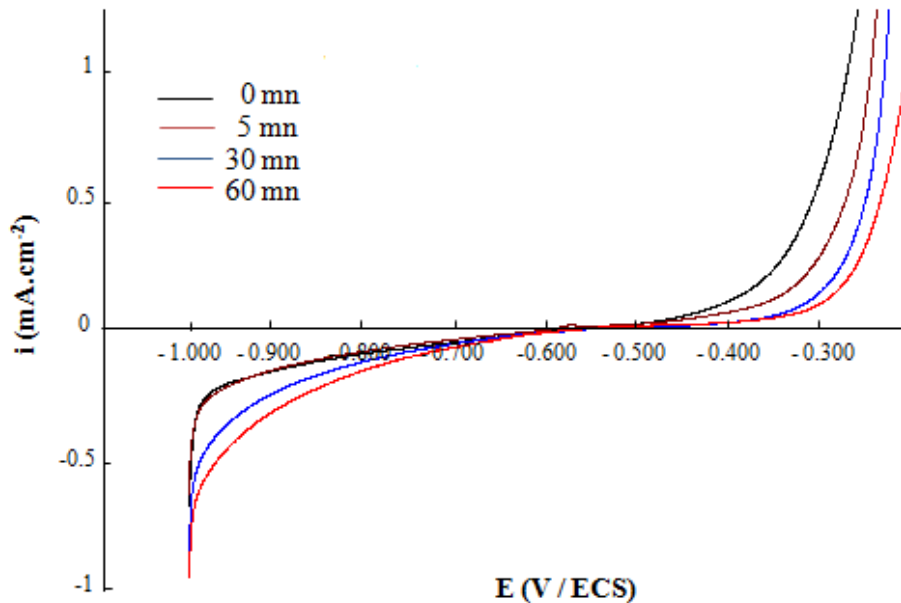


Figure IV.56 : Voltamogramme de l'acier traité par plasma à différent temps d'exposition dans la solution (NaNO_3 0,01 M + NaCl 0,5M) à pH = 11,9.

IV.C.1.6. Réduction des espèces formées sur la surface de l'acier au carbone traité par gliding arc discharge (GAD)

Dans les chapitre précédents, nous avons montré que l'exposition d'une surface d'acier au flux incident du gaz plasma issu d'une décharge de type " glidarc" contribuait à modifier ses propriétés électrochimiques, particulièrement le potentiel et l'intensité de corrosion. Cette modification observée est compatible avec la formation d'une couche barrière d'oxydes et d'hydroxydes qui améliore la résistance du matériau à la corrosion dans une solution agressive telle que NaCl 0,5M [21,33]. L'apparition d'un large domaine passif dans les courbes de polarisation linéaire dans NaNO_3 0,01 M nous a amené à soupçonner la présence de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en surface.

Dans cette partie, nous essayons de déterminer les espèces présentes en surface de l'acier traité par plasma et qui sont responsables de l'amélioration des propriétés anticorrosion observées. Nous essayerons ensuite de proposer des réactions susceptibles de se produire en surface pendant le traitement.

L'une des techniques expérimentales que nous avons utilisées pour déterminer la nature de l'espèce formée en surface de l'acier traité par plasma est la voltamétrie linéaire [21]. Le montage est le même que celui utilisé pour les courbes de polarisation. D'après les travaux antérieures de B. Benstaaali, la solution utilisée pour réduire les espèces formées sur la surface des aciers inoxydables traités par plasma d'air humide est de NaOH 0,025 M à pH = 11,9 [22]. A ce pH, les oxydes et hydroxydes formés en surface sont stables et peuvent être observés. Le milieu électrolytique est préalablement désaéré pendant une heure par barbotage d'azote. Le balayage linéaire du potentiel est fixé à une vitesse de 10 mV.min⁻¹. Les voltamétries linéaires sont tracées dans le sens d'oxydation, de -1,3 V/SCE à 0,8 V/ESC et affichées directement sur le monitoring.

Les valeurs de potentiels de réduction expérimentale ($E_{red,exp}$) et théorique ($E_{red,théo}$) de quelques oxydes et hydroxydes de fer sont représentées sur le Tableau IV.29.

Tableau IV.29 : Potentiel de réduction de quelques oxydes de fer [34].

Oxydes	$E_{red,observé}$ (V / ECS)	$E_{red,théo}$ (V / ECS)
Fe(II) / Fe(0)	- 0,69	- 0,68
Fe ₂ O ₄ / Fe ₂ O ₃	-	- 0,71
FeOOH / Fe(0)	- 0,78	- 0,78
Fe ₂ O ₃		
FeOOH / Fe(OH) ₂		- 0,8
Fe(II)		
Fe ₂ O ₃ / Fe(0)		- 0,87
α-Fe ₂ O ₃		
FeOOH / Fe(OH) ₂	- 0,90	- 0,9
Fe ₂ O ₃ / Fe(OH) ₂	- 0,90	
Fe(OH) ₂		
FeOOH	- 0,95	- 0,95
Fe ₃ O ₄ / Fe(0)	- 0,95	
Fe(OH) ₂ / Fe	-	- 0,96
FeO / Fe(0)	- 0,97	- 0,97
Fe ₂ O ₃ / FeO	- 0,98	- 0,98
Fe(OH) ₂ / Fe(0)	- 1,05	

Fe ₃ O ₄	-	- 1,05
Fe(OH) ₃	-	-1,17
FeOOH/ Fe(OH) ₂	-	- 1,18
α-FeOOH / Fe(OH) ₂	- 1,2	- 1,2
Fe(OH) ₃ /Fe(II)	- 1,29	- 1,28
Fe(OH) ₂ / Fe	-1,3	- 1,3

Les voltamogrammes de l'acier traité à différents temps d'exposition dans NaOH 0,025 M à pH = 11,9 sont données sur la figure VI.57.

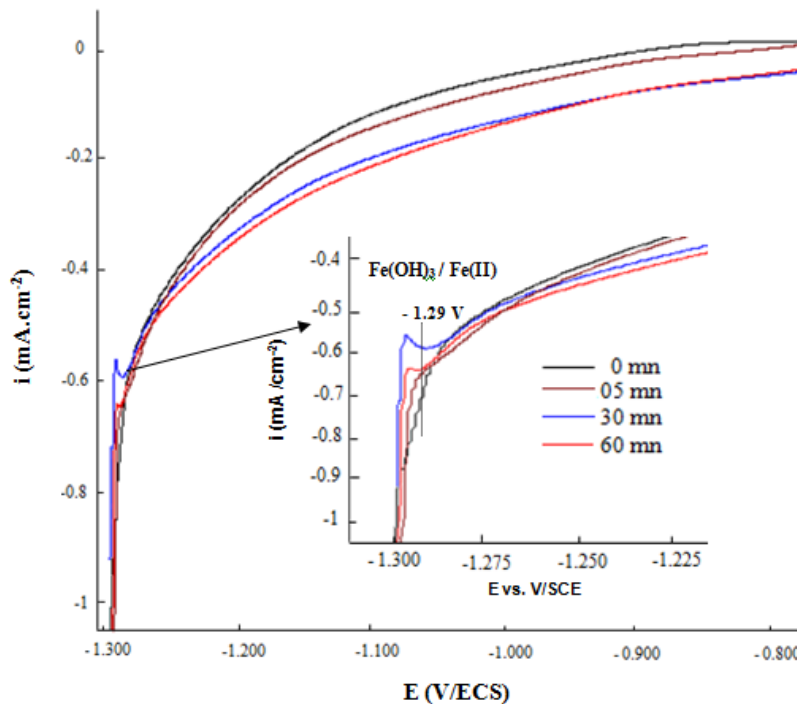
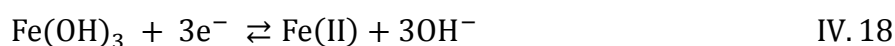


Figure IV.57 : Voltamogramme de l'acier traité à différents temps d'exposition au plasma d'air humide dans la solution de NaOH 0,025 M à pH = 11,9. (Vitesse de balayage = 10 mV.min⁻¹).

Le voltamogramme montre l'apparition d'un pic de réduction centré à - 1,29 V/ECS compatible généralement avec la réduction d'hydroxydes de fer Fe(OH)₃/Fe(II) [21,35]. L'intensité de ce pic augmente en fonction du temps d'exposition, ce qui indique que la surface de l'acier s'est oxydée par des espèces fortement oxydantes telles que les OH[•] (OH[•]/H₂O = 2,85 V/ECS) générées par la décharge. Le potentiel de réduction de couples Fe(OH)₃/ Fe(II) dépend du pH de la solution, qui est représenté l'équation IV.18 [36].



L'augmentation de l'intensité de ce pic de réduction indique aussi une augmentation de la quantité d'oxy-hydroxydes de fer formé, ce qui induit une augmentation de l'épaisseur de la couche déposée. Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés par B. Benstaali pour l'acier inoxydable (304L et 316L) et F. Jr. Depenyou pour les aciers doux (AISI 1018).

IV.C.1.7. Conclusion

Cette étude a montré l'efficacité du Glidarc pour le traitement de surface des aciers au carbone dur (C75) en vue d'améliorer leurs propriétés anticorrosion. On a en effet observé une augmentation de la résistance de transfert de charge de 73,35 % pour des échantillons traités à pendant 60 min.

Le tracé des courbes de polarisation des aciers traités dans les solutions corrosives à différents pH a permis de mettre en évidence une couche barrière qui limite la corrosion de l'acier en élevant leur potentiel et en réduisant l'intensité de corrosion.

L'analyse de surface par XPS a permis d'identifier quelques composés formés en surface. Cette analyse montre que la surface est constituée par des oxydes et hydroxydes de fer en majorité FeO, FeOOH, Fe(OH)₂ et Fe(OH)₃, et aussi par une couche extra fine de contamination qui contient de l'oxyde d'aluminium due à l'usure des électrodes et des carbonates.

IV.C.2. Evolution des propriétés électrochimiques par le Benzotriazole

Dans cette partie de notre travail, nous utilisons un traitement chimique par l'addition d'un inhibiteur largement utilisé qui est le Benzotriazole (1H-BTA) dans un milieu agressif (NaCl 0,5M), pour améliorer les propriétés anticorrosives de l'acier au carbone par formation d'une couche passivante de type Fe(II)-BTA sur sa surface [37-39]. L'évaluation de corrodabilité de l'acier sera par la mesure de perte de masse, la mesure de l'impédancétrie, la mesure du potentiel de corrosion et de l'intensité de courant de corrosion. Cette évaluation permet de comparer l'effet de l'inhibiteur (1H-BTA) qui est considéré actuellement comme un polluant émergent [19] et un traitement par GAD, afin de substituer l'inhibiteur chimique par un traitement propre.

IV.C.2.1. Perte de masse

La vitesse de corrosion de l'acier P0 en fonction de l'ajout de 1H-BTA a été déterminée à différentes concentrations dans la solution de NaCl 0,5 M à pH = 6,4. Les valeurs de cette vitesse est toujours calculée par la différence du poids avant et après l'addition de 1H-BTA, pour un temps d'immersion $t_{im} = 24$ h. Ces valeurs sont récapitulées dans le Tableau IV.30.

Tableau IV.30 : Vitesse de corrosion de l'acier P0 dans NaCl 0,5M sans et avec addition de 1H-BTA, pour un $t_{im} = 24$ h.

	$C \times 10^3$ M	W (mg dm ⁻² jour ⁻¹)	E1 (%)
	0	43,99	-
Inhibition	0,5	41,99	04,54
par	1	27,98	36,39
1H-BTA	2	19,99	54,55
	5	13,98	68,22
	10	10,99	75,01

L'analyse des résultats dans le tableau IV.30 montre clairement que le 1H-BTA possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier dans NaCl 0,5M, car la vitesse de la corrosion diminue avec la concentration de 1H-BTA.

La variation de l'efficacité inhibitrice de 1H-BTA en fonction de la concentration est illustrée sur la figure IV.58.

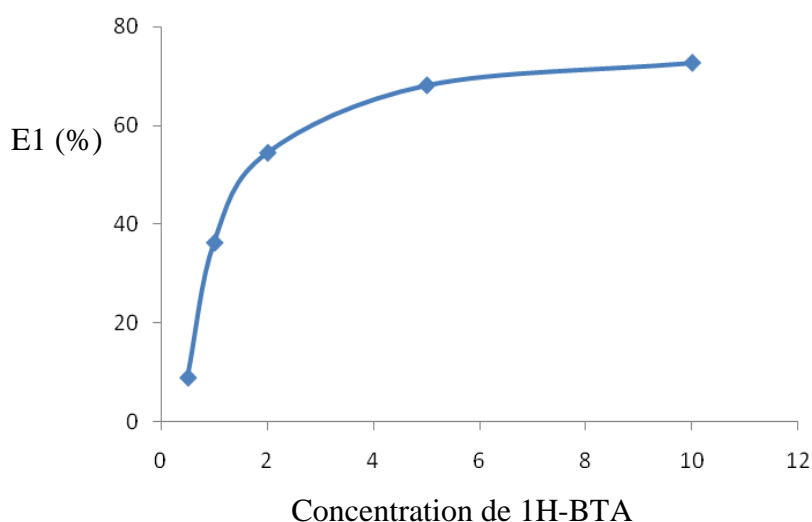


Figure IV.58 Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier P0 en fonction de la concentration de 1H-BTA, pour un $t_{im} = 24$ h.

D'après la figure IV.58 nous remarquons que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente avec la concentration de 1H-BTA et atteint une valeur maximale de 75 % en présence de 10 mM de 1H-BTA. Les mêmes résultats ont été trouvés dans la protection des aciers au carbone par 1H-BTA dans différents milieux (NaCl, HCl, H₂SO₄,...) [37-45].

IV.C.2.2. Diagramme d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist obtenus avec l'acier P0 immergé dans la solution de NaCl 0,5M en présence du benzotriazole à différentes concentrations, pour un $t_{im} = 24$ h, sont représentés sur la figure IV.59.

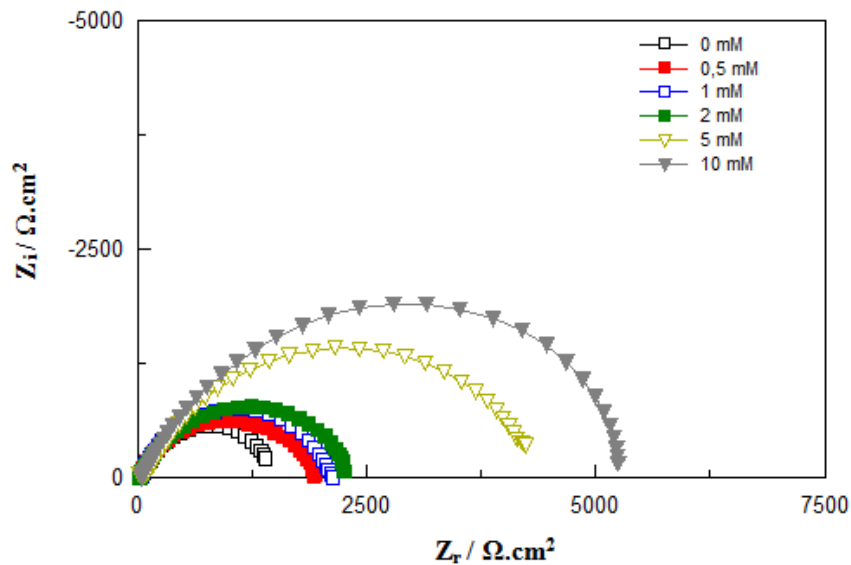


Figure IV.59 : Diagrammes d'impédances de Nyquist de l'acier P0 immergé dans NaCl 0,5M en présence 1H-BTA à différentes concentrations, pour un $t_{im} = 24$ h.

Les diagrammes de Nyquist de la figure IV.59 montrent l'apparition d'une seule boucle capacitive décentrée, résultat identique à celui trouvé pour l'acier nu ou traité au plasma d'air humide. Par conséquent, nous maintenons le modèle de circuit électrique équivalent proposé pour l'acier nu de la figure IV.5. Après la modélisation de ses diagrammes, on détermine les valeurs de paramètres d'impédancétrie qui sont données dans le tableau IV.31

Tableau IV.31 : Évolution les paramètres d'impédancétrie de l'acier P0 immergé dans la NaCl 0,5M à différents concentrations de 1H-BTA, pour un $t_{im} = 24$ h.

C. 10^3 M (1H-BTA)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)	n	$10^3 A$ ($\Omega^{-1}.S^n.cm^{-2}$)	C_{dl} ($mF.cm^{-2}$)	E3 (%)
0	60,17	1,44	0,84	1,19	1,33	-
0,5	44,32	1,50	0,77	0,48	0,43	4,00
1	44,51	2,11	0,78	0,37	0,35	31,75
2	44,55	2,31	0,75	0,29	0,24	37,66
5	46,89	4,74	0,71	0,14	0,12	69,62
10	46,78	5,73	0,73	0,12	0,10	74,91

Les valeurs de R_{tc} deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration du benzotriazole. La valeur de R_{tc} est de $5,73 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ pour une concentration de 10 mM , alors qu'elle était de $1,44 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ sans 1H-BTA, pour un $t_{im} = 24 \text{ h}$.

Lorsque la concentration du 1H-BTA augmente jusqu'à 10 mM , la capacité double couche (C_{dl}) formée sur l'électrode diminue pour atteindre une valeur de $0,10 \text{ mF.cm}^{-2}$. On constate que la valeur de n reste stable autour de $0,75$ ce qui montre que la surface n'est pas homogène. L'efficacité de l'inhibiteur ($E_3 \%$) est de l'ordre $74,91 \%$ pour une concentration de 10 mM . Cette valeur indique que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier est très importante (grande) pour former une couche protectrice. Cette couche est probablement constituée en majorité par Fe(II)-BTA qui va stopper la dissolution de l'acier au carbone dans ce milieu [20,37-39,46]. L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur semble diminuer la surface des sites actifs car la capacité C_{dl} diminue. Cette diminution peut être due au blocage de la surface active par l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal et par suite l'accroissement de la résistance de transfert R_{tc} , ce qui donne une efficacité inhibitrice bien marquée.

IV.C.2.3. Courbes de polarisation

Les courbes de la polarisation de l'acier P0 en absence et en présence de 1H-BTA à différentes concentrations dans la solution de NaCl $0,5\text{M}$ à 25°C à $\text{pH} = 6,4$ sont représentées sur la figure IV.60.

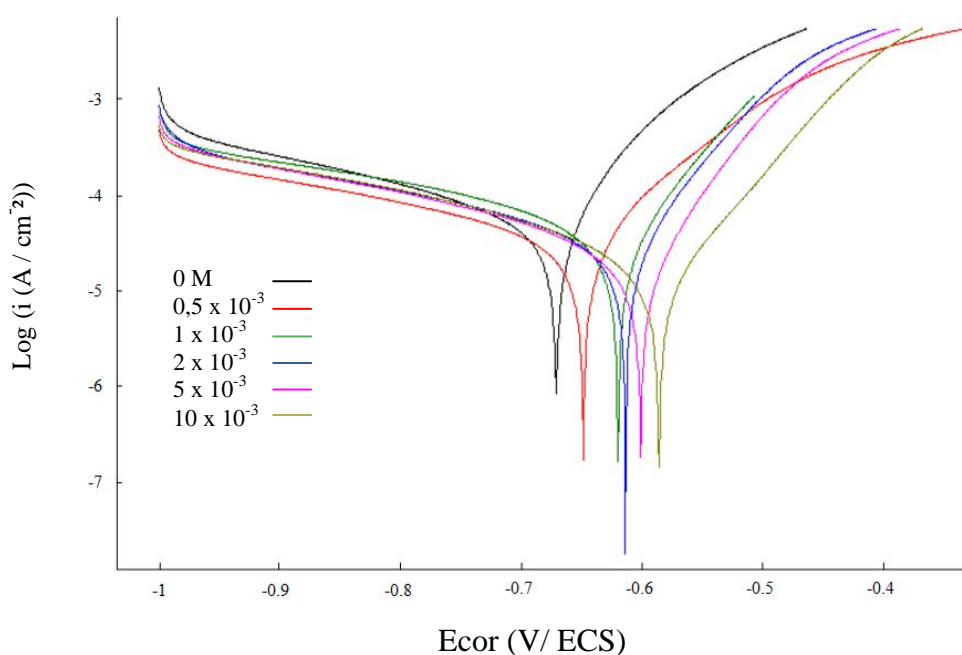


Figure IV.60 : Evolution des courbes de polarisation de l'acier P0 immergé dans NaCl $0,5\text{M}$ sans et avec addition de différentes concentrations de 1H-BTA. $\text{pH} = 6,4$. Balayage : 10 mV.min^{-1} .

Les courbes de polarisation de l'acier P0 montrent que le décalage de potentiel de corrosion est orienté vers le sens positif en fonction de l'augmentation de concentration de 1-H-BTA. La valeur de E_{cor} pour une concentration de 10 mM diminue à 586,2 mV/ECS, alors avant l'ajout de l'inhibiteur, elle était de 671,2 mV/ECS. Cet effet induit un anoblissement de potentiel de corrosion de l'acier au carbone. L'addition de 1H-BTA induit une diminution importante de l'intensité de courant de l'acier au carbone. Cette diminution est plus remarquable à 10 mM avec une valeur de $0,84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ alors que sans 1-BTA elle était de $33,04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

L'efficacité augmente en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Ceci indique que cet inhibiteur est adsorbé à la surface métallique [47]. La propriété d'inhibition du benzotriazole peut être attribuée à la présence d'un hétéroatome N et de p-électrons sur des noyaux aromatiques. Ces éléments jouent un rôle primordial dans l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique [48]. Les molécules organiques inhibent la corrosion par adsorption à la surface métallique [47].

Les valeurs de potentiel de corrosion E_{cor} et la densité de courant de corrosion i_{cor} , les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a) et l'efficacité d'inhibition (E_2 %) pour différentes concentrations de 1H-BTA dans la solution de NaCl 0,5M sont reportées dans le tableau IV.32.

Tableau IV.32 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier P0 dans NaCl 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations de 1H-BTA pour un $t_{im} = 24$ h.

	$C.10^3$ (M)	$-E_{cor}$ (mV/SCE)	i_{cor} ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)	b_a (mV.dec ⁻¹)	$-b_c$ (mV. dec ⁻¹)	E_2 (%)
	0	671,2	33,04	173,12	038,81	-
	0,5	648,4	03,05	100,73	281,04	90,76
Inhibiteur	1	620,1	03,41	68,84	202,62	89,67
1H-BTA	2	613,6	02,34	69,07	267,08	92,91
	5	601,4	01,38	60,73	138,65	95,82
	10	586,2	0,84	69,42	125,11	97,45

Les pentes des courbes de la polarisation cathodiques de Tafel (b_c) indiquent que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier au carbone se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'ajout du benzotriazole au milieu corrosif se traduit par une augmentation remarquable de pentes des courbes de Tafel (b_c) (Tableau IV.32). La pente de courbe de la

polarisation anodique de Tafel de l'acier (ba), est de 173,12 mV dec⁻¹. Après l'addition de 1H-BTA, la valeur de (ba) diminue à une valeur de 69,42 mV.dec⁻¹ pour une concentration de 10 mM, ce qui indique une protection anodique limitant la dissolution de l'acier au carbone.

IV.C.2.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour comprendre le mécanisme des réactions d'inhibition de la corrosion. Le type des isothermes d'adsorption fournit des informations sur l'interaction entre les molécules adsorbées ainsi que leur interaction avec la surface. Le processus d'adsorption dépend des caractéristiques électroniques de l'inhibiteur, la nature de surface des métaux, la température, les effets stériques et les divers degrés de l'activité d'un site [49].

Les données expérimentales sont le plus souvent décrites par les isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin ou Temkin. Le meilleur ajustement a été obtenu avec le modèle de Langmuir [49].

L'inhibition de la corrosion est provoquée par l'adsorption du 1-HBTA, et les valeurs de degré de couverture de surface (Θ) pour différentes concentrations de 1-HBTA à 0,5 M de NaCl a été évaluée à partir des mesures de perte de poids (w_0 et w_m) à l'aide de la méthode de Sekine Hirakawa (Eq. IV.18) [50].

$$\Theta = \frac{w_0 - w_m}{w_0} \quad \text{IV. 18}$$

Sachant que w_0 et w_m sont les pertes de masse de l'acier où les concentrations d'inhibiteur sont nulles et maximale respectivement.

Le coefficient de régression (R^2) a été utilisé pour déterminer le meilleur ajustement isotherme qui a été obtenu pour Langmuir. Selon cette isotherme, Θ est liée à la concentration de l'inhibiteur par l'équation (IV.19).

L'isotherme de Langmuir est basée sur trois hypothèses : l'adsorption ne peut pas procéder au delà d'une monocouche, tous les emplacements sont égaux et enfin les capacités d'adsorber une molécule sont indépendantes de l'emplacement voisin occupé. L'équation peut être réécrite sous la forme linéaire [51] :

$$\frac{C}{\Theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{IV. 19}$$

Où C est la concentration de l'inhibiteur, K est une constante d'adsorption et Θ le degré de la couverture de surface. Ce dernier est calculé à partir des pertes de masse de l'acier immergé dans la solution.

L'énergie libre d'adsorption, ΔG°_{ads} est calculée à partir de la constante d'adsorption d'équilibre [51]:

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} e^{\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right)} \quad \text{IV.20}$$

Où 55,5 est la concentration de l'eau dans la solution en mole. L⁻¹, R : la constante de gaz universelle en J/mol K, T : la température thermodynamique en K.

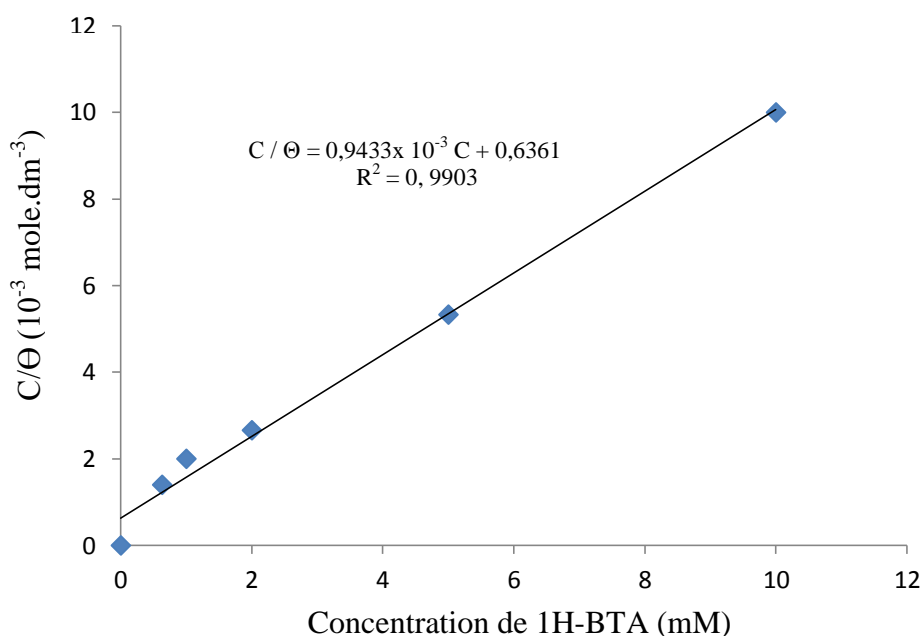


Figure IV.61 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (C/Θ vs C) de l'acier P0 immergé dans NaCl 0,5M pendant 24 h à 25°C avec différentes concentrations de 1H-BTA.

Le tracé C/Θ en fonction la concentration de 1H-BTA donne une droite (Figure IV.61). On observe un bon ajustement linéaire avec un coefficient de régression de 0,9903, ce qui montre la bonne concordance avec le modèle de Langmuir. La pente de la droite donnant la valeur $1/k$ est égale $0,6263 \cdot 10^{-3}$, d'où on déduit la valeur de K ($K = 1,59 \cdot 10^4$). La valeur de l'énergie libre de l'adsorption ($-\Delta G^{\circ}_{ads}$) est de l'ordre de 34 KJ mol^{-1} . Cette valeur importante indique le partage de charge ou un transfert à partir des molécules d'inhibiteur sur la surface de l'acier pour former une couche adhérente insoluble et protectrice par chimisorption du 1H-BTA sur la surface de l'acier au carbone [44].

IV.C.2.5. Conclusion

L'inhibition de corrosion de l'acier au carbone par le 1H-BTA a été étudiée par la méthode gravimétrique et par des mesures électrochimiques stationnaires et non stationnaires. Cette étude a montré l'efficacité de 1H-BTA dans NaCl 0,5M afin d'améliorer les propriétés anticorrosion du matériau immergé dans cette solution. Les mesures de pertes des poids et les mesures de l'impédancemétrie montrent que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente avec la concentration de 1H-BTA atteignant un pourcentage de 75 % pour une concentration de 10 mM. Les mesures de courbes de polarisation montre que dans un milieu de NaCl 0,5 M désaéré par l'azote, l'efficacité augmente jusqu'à 97,45 % pour une concentration de 10 mM. L'adsorption de 1H-BTA sur la surface de l'acier dans le milieu de 0,5 M NaCl obéit au modèle de Langmuir. Le 1H-BTA empêche la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu de 0,5M NaCl par l'adsorption des molécules de 1H-BTA sur la surface de l'acier, ce qui donne une couche protectrice insoluble de Fe(II)-BTA en empêchant la fixation d'hydrogène et réduit les sites actifs.

IV.C.3. Etude comparative entre le plasma d'air humide de type " Glidarc" et le Benzotriazole

Dans le but de substituer l'inhibiteur 1H-BTA qui est actuellement considéré comme un agent polluant émergent par un traitement plasmagène de type glidarc, nous avons réalisé une étude comparative entre les deux effets, l'un en fonction de la concentration, le deuxième en fonction du temps de traitement.

Cette étude est basée sur quelques paramètres essentiels obtenus tels que : la vitesse de corrosion et la résistance de transfert de charge et en fin sur l'évolution de potentiel et l'intensité de corrosion.

IV.C.3.1. Evolution de la vitesse de corrosion (W) et l'efficacité inhibitrice (E1)

La variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice (E1) de la corrosion de l'acier P0 respectivement en fonction de la concentration de 1H-BTA et en fonction du temps d'exposition au plasma dans NaCl 0,5M sont données dans la figure IV.62 et 63.

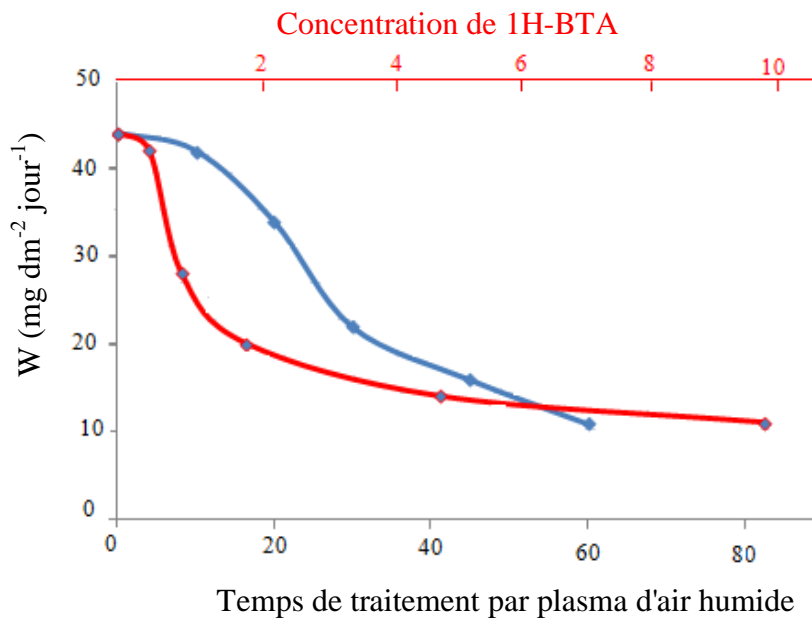


Figure IV.62 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier P0 en fonction de la concentration de 1H-BTA (trait rouge) et en fonction du temps de traitement au plasma (trait bleu).

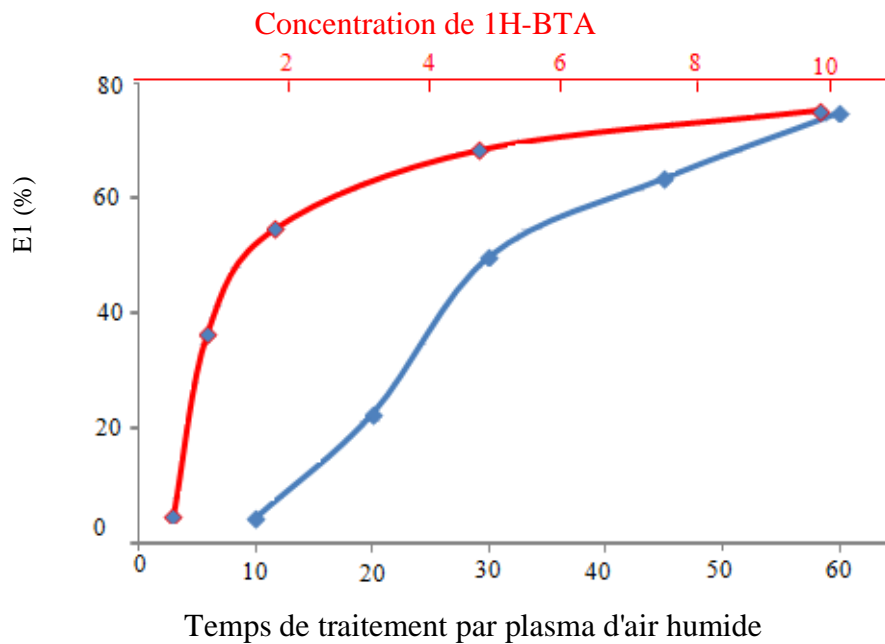


Figure IV.63 : Evolution de l'efficacité inhibitrice (EI%) de l'acier P0 en fonction de la concentration de 1H-BTA (trait rouge) et en fonction du temps de traitement au plasma (trait bleu).

Les deux figures (IV.62. et 63) montrent clairement que ces deux traitements possèdent de bonnes propriétés inhibitrices de la corrosion du C75 dans NaCl 0,5M.

On constate sur la figure IV.62 que la vitesse de corrosion de l'acier traité pendant 60 min est la même que l'effet du 1H-BTA à une concentration de 10 mM dans NaCl 0,5M. On constate aussi sur la figure IV.63 que l'efficacité inhibitrice est de 75% dans les mêmes conditions de traitement que précédemment, ce qui peut faire basculer la décision de remplacer l'inhibiteur chimique par un traitement au glidarc.

IV.C.3.2. Evolution de résistance de transfert de charge et l'efficacité inhibitrice de corrosion

L'évolution de résistance de transfert de charge R_{tc} et l'efficacité inhibitrice (E_2) de la corrosion de l'acier P0 respectivement en fonction de la concentration de 1H-BTA et en fonction du temps d'exposition au plasma sont illustrées dans la figure IV.64 et IV.65.

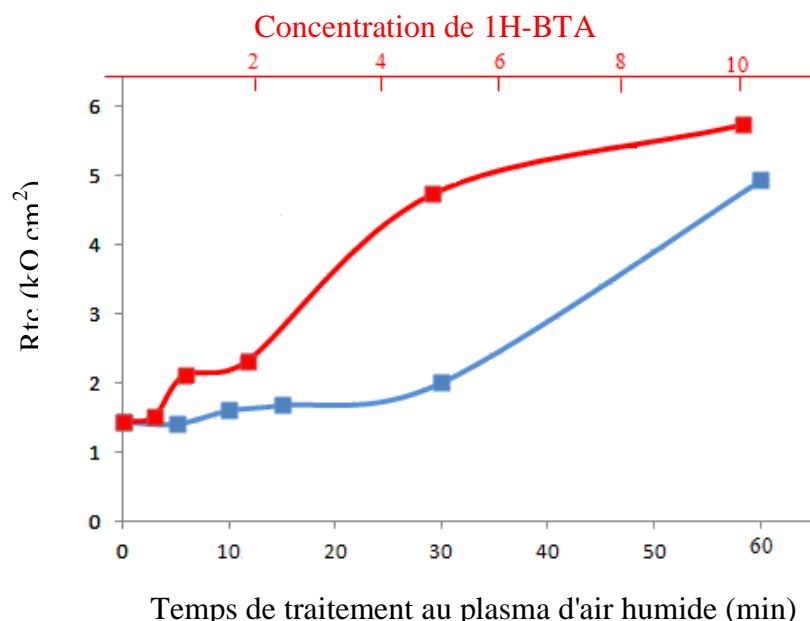


Figure IV.64 : Evolution de la résistance de transfert de charge de l'acier P0 en fonction de la concentration de 1H-BTA (trait rouge) et en fonction du temps de traitement au plasma (trait bleu).

Les valeurs de la résistance de transfert de charge de l'acier traité par les deux procédés augmentent en fonction des deux paramètres utilisés (temps de traitement par plasma et concentration de l'inhibiteur). Les résultats trouvés montrent que la valeur de R_{tc} de l'ordre de 5 $k\Omega \cdot cm^2$ et une efficacité de 70% sont quasiment identiques pour les deux techniques et dans les conditions opératoires suivantes : 60 min d'exposition au glidarc, concentration du 1H-BTA de 10 mM dans une solution de NaCl 0,5M. Ce résultat corrobore ce qui a été trouvé pour la vitesse de corrosion.

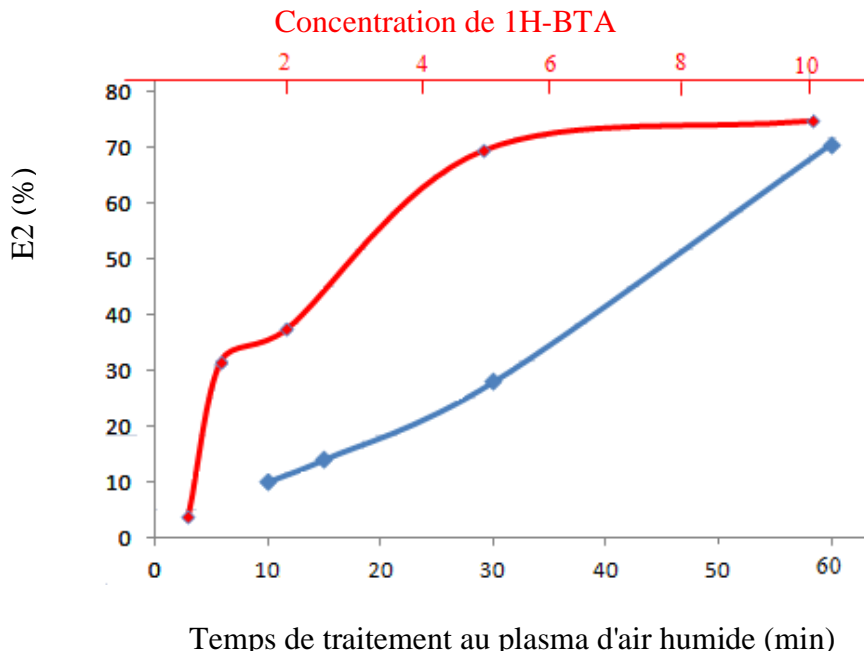


Figure IV.65 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier P0 en fonction de la concentration de 1H-BTA (trait rouge) et en fonction du temps de traitement au plasma (trait bleu).

IV.C.3.3. Evolution du potentiel de corrosion et de l'intensité de corrosion

Les résultats de l'étude de l'évolution du potentiel et de l'intensité de corrosion de l'acier P0 en fonction de la concentration de 1H-BTA et en fonction du temps d'exposition au plasma sont illustrées dans la figures IV.66 et IV.67.

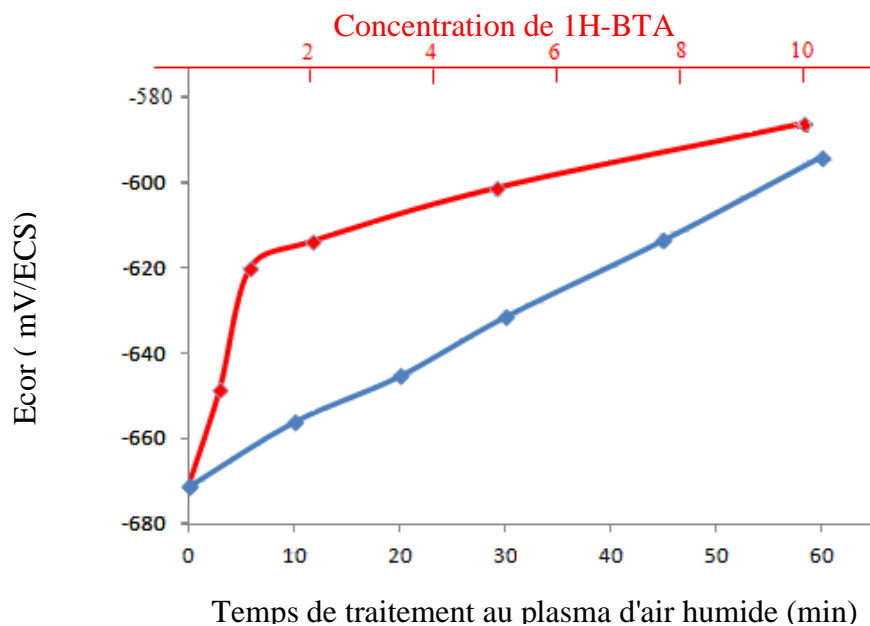


Figure IV.66: Evolution du potentiel de corrosion de l'acier P0 en fonction de la concentration de 1H-BTA (trait rouge) et en fonction du temps de traitement au plasma (trait bleu).

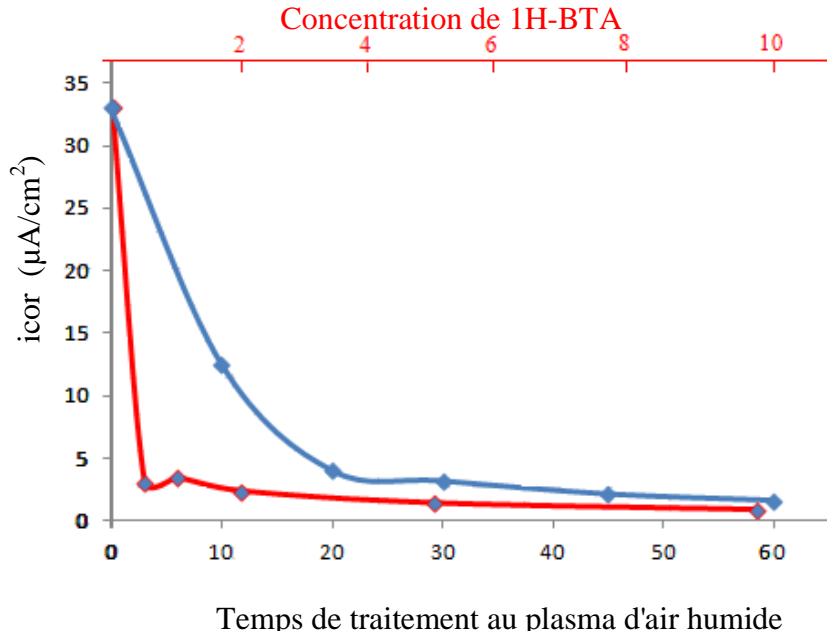


Figure IV.67: Evolution de l'intensité de corrosion de l'acier P0 en fonction de la concentration de 1H-BTA (trait rouge) et en fonction du temps de traitement au plasma (trait bleu).

Les figures (IV.66 et 67) montrent clairement que les deux traitements donnent là aussi de bons résultats. Ainsi, une concentration de 10 mM de 1H-BTA donne une valeur de potentiel de corrosion de -586,2 mV/ECS et une valeur de l'intensité de 0,84 µA. L'ensemble des résultats trouvés (vitesse de corrosion, résistance de transfert de charge, évolution de potentiel et l'intensité de corrosion) concordent parfaitement avec un traitement par plasma glidarc pendant 60 min.

IV.C.3.4. Conclusion

L'inhibition de corrosion de l'acier au carbone par le 1H-BTA et par le plasma d'air humide de type glidarc (GAD) a été étudiée par la méthode gravimétrique et par des mesures électrochimiques stationnaires et non stationnaires. Sur la base des résultats et discussions ci-dessus, nous pouvons dire que le traitement de l'acier par GAD montre que la vitesse de corrosion diminue en fonction du temps d'exposition. L'efficacité inhibitrice (E2%) calculée par la résistance de transfert de charge augmente aussi avec le temps d'exposition au plasma atteignant une valeur de 73,35 % pendant 60 min de traitement. Le plasma d'air humide empêche la corrosion de l'acier au carbone par la formation d'une couche protectrice insoluble de Fe(OH)₃ en majorité et Fe(OH)₂ et FeO sur la surface de l'acier retardant la réaction de dissolution. Donc le plasma est un bon inhibiteur pour la corrosion de l'acier au carbone C75 dans la solution de NaCl 0,5M.

Pour le traitement de l'acier par addition de 1H-BTA à différentes concentrations, nous pouvons aussi dire que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de concentration de 1H-BTA dans la solution de 0,5M NaCl. L'efficacité inhibitrice calculée par la résistance de transfert de charge ($E_2\%$) augmente avec la concentration de 1H-BTA atteignant 74,91 % pour une concentration de 10 mM. L'augmentation de potentiel de corrosion et la diminution de l'intensité de corrosion indique que le 1H-BTA empêche la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu de 0,5M NaCl par la formation d'une couche protectrice insoluble de Fe(II)BTA sur la surface de l'acier au carbone.

L'étude comparative entre le 1H-BTA et plasma d'air humide montre clairement que 60 minutes de traitement au plasma remplace une concentration de 10 mM de 1H-BTA.

Enfin, on peut dire que le plasma est plus meilleur et économique que 1H-BTA, car c'est une technologie efficace et moins coûteuse et ne participe pas à la pollution de l'environnement.

IV.2. Bibliographies

- [1] L. Guillon, P. Supiot, V. Le Courtois, « Oxidized barrier thin film from plasma grown polysiloxane coating over austenitic stainless steel », *Surf. Coat. Trch.* 202 (2008) 4233.
- [2] A. Essakhi, A. Löfberg, S. Paul, B. Mutel, P. Supiot, V. Le Courtois, P. Rodriguez, V. Meille, E. Bordes-Richard « Materials chemistry for catalysis: Coating of catalytic oxides on metallic foams », *Micro. Meso. Mater.* 140 (2010) 81.
- [3] D.R. Anderson, « analysis of silicons ». *Infrared, Raman and ultraviolet spectroscopy*, chapitre 10, John Wiley and Sons Eds., New -York, (1974) 247
- [4] S. Abou Rich, « Film polymères organosilicés multifonctionnels déposés et modifiés dans un réacteur duplex en post décharge d'un plasma micro-onde », Thèse de Doctorat Université Lille I, (2008).
- [5] A. Quédé, Thèse de doctorat, Université de Lille 1.
- [6] A. Grill, « Plasma enhanced chemical vapor deposited SiCOH dielectrics: from low- k to extreme low- k interconnect materials », *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1785.
- [7] C. Vallée, Thèse d'habilitation à diriger la recherche (HDR). Université Joseph Fourier (2007).
- [8] T.L. Barr, « An ESCA Study of Termination of the Passivation of Elemental Metals », *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1801-1810.
- [9] A.M. De Becdelievre, C. Duret-thual - D. Vouagner, R. Devaux, « Electrochemical and Surface Studies of the Ageing of Passive Layers Grown on Stainless Steel in Neutral Chloride Solution », *Cor. Sci.* 36 (1994) 171.
- [10] C.D. Wagner, J.F. Moulder, L.E. Davis, W.M. Riggs, « Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy ». Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (end of book).
- [11] A. Sadough Vanini, J.P. Audouard, P. Marcus, « The Role of Nitrogen in the Passivity of Austenitic Stainless Steels », *Cor. Sci.* 36 (1994) 1825.
- [12] D. Rats, J. Sevley, L. Vandenbulcke, R. Benoit, R. Eerre, R. Herbin, V. Serin, " Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys ». *Thin. Solid. Films.* 270 (1995) 177.
- [13] D.S. Campbell, H.J. Leary, J.S. Slattery, R.J. Sargent, « ESCA surface analysis of plasma exposed silicon nitride and photoresist polymer films ». IBM General Technology Division, Essex Junction, VT 05452, 328-329
- [14] D.T. Clark, H.R. Thomas, « Experimentally determined binding energies for model compounds ».

- [15] C. H. Shan, W. Kowbel, «The mechanism of fiber - matrix interactions in carbon - carbon composites» Carbon 28 (1990) 287.
- [16] D. Costa, P. Marcus, W.P. Yang, « Resistance to Pitting and Chemical Composition of Passive Films of a Fe-17%Cr Alloy in Chloride-Containing Acid Solution», J. Electr. Soc. 141 (1994) 2669.
- [17] D. Brion, « Etude par spectroscopie de photoélectrons de la dégradation superficielle de FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS à l'air et dans l'eau ». Appl. Surf. Sci. 5 (1980) 133.
- [18] B.F. Dzhurinskii, D. Gati, N.P. Sergushin, V.I. Nefedov, Y.V. Salyn, « Simple and coordination compounds. An X-ray photoelectron spectroscopic study of certain oxides ». J. Inorg. Chem. 20 (1975) 2307.
- [19] X. Wu, N. Chou, D. Lupher, L.C. Davis, « Study on Mechanism of Apoptosis of Cancer Cells Induced by Benzotriazole». Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research.
- [20] S. Liu, N. Xu, J. Duan, Z. Zeng, Z. Feng, R. Xiao, « Corrosion inhibition of carbon steel in tetra-n-butylammonium bromide aqueous solution by benzotriazole and Na₃PO₄ », Cor. Sci 51 (2009) 1356.
- [21] F. Depenyou Jr, A. Doubla, S. Laminsi, D, Moussa, J.L. Brisset, J.M. Le Breton, « Corrosion resistance of AISI 1018 carbon steel in NaCl solution by plasma-chemical formation of a barrier layer », Cor. Sci 50 (2008) 1422.
- [22] B. Benstaali, J.M. LeBreton, A. Addou, B.G. Cheron, J.L. Brisset, « Modification de surface d'acier inoxydables par exposition à un plasma d'air humide », Phys. Chem. News 5 (2002) 87.
- [23] B. Benstaali, A. Addou, J.L. Brisset, « Electrochemical and X-ray investigation of austenitic 304L and 316L stainless steels treated by a gliding arc in humid air », Mater. Chem. Phys. 78 (2002) 214.
- [24] L. Jaubert, « Etude de l'uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques », Thèse, Institut National des sciences appliquées de Lyon, (2004).
- [25] N. Le Bozec « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, Influence du biofilm sur les processus de corrosion », thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale, (2000).
- [26] S. A. M. Refaey, « Inhibition of chloride pitting corrosion of mild steel by sodium gluconate », Appl. Surf. Sci. 157 (2000) 199.

- [27] S. B. Lalvany, G. Zhang, « the corrosion of carbon steel in a chloride environment due to periodic voltage modulation: part 1 », *Cor. Sci.* 37 (1995) 1567.
- [28] J.E. Moulder, J.S. Hammond, K.L. Smith , « Using angle resolved ESCA to characterize winchester disks », *Appl. Surf. Sci.* 25 (1986) 446.
- [29] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surface des métaux », Vol 12 de *Traité des matériaux* Ed. Presse Polytechnique et Université Romande, (1993).
- [30] B. Beverskog, I. Puigdomenech, « Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300°C », *Cor. Sci.* 38 (1996) 2121.
- [31] Z.W. Hao, X. H. Xu, D.H. Wang, « Reductive denitrification of nitrate by scrap iron filings », *J. Zhejiang Univ. Sci* 6B 3 (2005) 182.
- [32] P. E. Zapp « Mechanism of pitting corrosion prevention of nitrite in carbon steel exposed to dilute salt », *WSRC-TR* (2002) 00078.
- [33] N. Ghali, A. Addou, B. Mutel, B. Bestaali, F. Bentiss , J.L. Brisset, « Corrosion inhibition of Carbon steel in 0.5M NaCl aqueous solution by humid air plasma treatment », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 61 (2013) 30801.
- [34] C.R. Clayton, Y.C. Lu , « A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steel : The Role of Mo Addition ». *J. Electr. Soc.* 133 (1986) 2465.
- [35] B. Benstaali, « Etude des propriétés chimiques des espèces HO[•] et NO[•] créées par un plasma non thermique d'air humide de type Glidarc : Application au traitement d'aciers inoxydables ». Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Sidi Bel Abbes, (2001).
- [36] J. Sarrazin, M. Verdaguer, « L'oxydoréduction, Concepts et Expériences », Ed (Ellipses, Paris 1991)
- [37] J.L. Yao, B. Ren, Z.F. Haung, P.G. Cao, R. A. Gu, Z. Q. Tian, « Extending surface Raman spectroscopy to transition metals for practical application IV, A study on corrosion inhibition of benzotriazole on bare Fe electrodes », *Electr. Acta.* 48 (2003) 1263.
- [38] E.P. Banczek , P.R.P. Rodrigues , I.Costa, « Investigation on the effect of benzotriazole on the phosphating of carbon steel » , *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3701.
- [39] G.K. Gomma, « Corrosion inhibition of steel by benzotriazole in sulphuric acid », *Mater. Chem. Phys.* 55 (1998) 235.
- [40] A. Bellaouchou, B.Kabkab, A.Guenbour, A. BenBachir, « Corrosion inhibition under heat transfer of 904L stainless steel in Phosphoric acid by benzotriazole », *Prog. Organic Coat* 41(2001) 121.
- [41] N. Bellakhal, M. Dachraoui, « Study of the benzotriazole efficiency as a corrosion inhibitor for copper in humid air plasma », *Materials Chemistry and Phys* 85(2004)366-369.

- [42] S. Mamas, T. Kryak, M. Kabasakaloglu, A. Koc, « The effect benzotriazole on brass corrosion », *Matr. Chem. Phys* 93 (2005) 41.
- [43] M. Finšgar, A. Lesar, A. Kokalj, I. Milošev, « A comparative electrochemical and quantum chemical calculation study of BTAH and BTAOH as copper corrosion inhibitors in near neutral chloride solution », *Electr. Acta.* 53 (2008) 8287.
- [44] T. Kosec, D. Kek Merl, I. Milošev, « Impedance and XPS study of benzotriazole films formed on copper, copper–zinc alloys and zinc in chloride solution », *Cor. Sci* 50 (2008) 1987.
- [45] K.F. Khaled, « Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium », *Electr. Acta.* 54 (2009) 4345.
- [46] Z. Ait Chikh, D. Chebabe, A. Dermaj, N. Hajjaji, A. Srhiri, M. F. Montemor, M.G.S. Ferreira, A.C. Bastos, « Electrochemical and analytical study of Corrosion inhibition on carbon steel in HCl medium by 1,12-bis(1,2,4-triazolyl)dodecane », *Cor. Sci* 47 (2005) 447.
- [47] P.M. Gil, G. N. Silva, M. R. Romo, C. A. Chavez, M.P. Pardave, « Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in 1 M H₂SO₄ aqueous solution using heterocyclic organic molecules », *Electr. Acta.* 49 (2004) 4733.
- [48] R. Ravichandran, S. Nanjundan, N. Rajendran, « Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions », *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 241.
- [49] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, « Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid », *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 330.
- [50] I. Sekine, Y. Hirakawa, « Effect of 1-Hydroxyethylidene-1, 1-Diphosphonic Acid on the Corrosion of SS 41 Steel in 0.3% Sodium Chloride Solution », *Corr.* 42 (1986) 272.
- [51] S. Ghareba, S. Omanovic, « Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: towards the development of “green” corrosion inhibitors », *Cor. Sci.* 52 (2010) 2104.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier le caractère protecteur de revêtements de type polysiloxane élaborés par RPECVD, et d'une couche de conversion majoritairement, de type $\text{Fe}(\text{OH})_3$ générées par GAD. Suite aux nouvelles normes antipollution auxquelles les industriels sont soumis, l'utilisation de procédés plasmas constitue une alternative intéressante aux procédés actuellement utilisés par l'industrie pour la protection contre la corrosion.

Une alternance de séquences de dépôts de pp-TMDSO modifiés in situ par traitement plasma permet d'obtenir un matériau multicouche dont les propriétés dépendent fortement des conditions de post-traitement. S'il met en jeu la post-décharge d'un plasma d'azote en mélange avec O_2 (noté $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$), le matériau devient cassant et des observations par MEB montrent clairement l'apparition de fissures.

Par contre, s'il met en jeu la post-décharge d'un plasma d'azote mélangé avec de l'oxygène ajouté en aval de la décharge (noté N_2^*-O_2), le matériau ne se fissure plus et joue un rôle d'effet barrière à la corrosion dont l'efficacité est fortement dépendante du nombre de couches. Nous avons montré que l'efficacité d'un revêtement de $15\ \mu\text{m}$ dépendait du nombre couches intermédiaires (N variant de 0 à 8) de $500\ \text{nm}$ traitées durant 2 min dans N_2^*-O_2 . La résistance de pore qui est le critère d'évaluation de la résistance à la corrosion retenu varie de $7\ \text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (pour $N=0$) à $374\ \text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (pour $N=8$) et pour un temps d'immersion dans NaCl $0,5\ \text{M}$ de 24 h. La nécessité d'un post-traitement final par $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ durant 15 min du revêtement de $15\ \mu\text{m}$ est également mis en évidence : un dépôt sans post traitement final est totalement détruit après 24 h d'immersion quel que soit le nombre de couches intermédiaires. Le post -traitement final de 45 min rend la couche fragile cassante et conduit à l'apparition des fissurations. L'augmentation de potentiel de corrosion de l'acier revêtu est proportionnelle avec l'augmentation de nombre de couche intermédiaires. Par contre la diminution de l'intensité de corrosion est l'inverse, ce qui permet de dire que ce revêtement empêché l'infiltration de l'électrolyte à travers les pores vers l'acier ou retardé la corrosion de l'acier. Donc un dépôt réalisé par des couches intermédiaires peut réduire la porosité et augmente l'adhérence de ce revêtement.

Les résultats ont également été étudiés et confirment par le suivi du potentiel et du courant de corrosion de l'acier revêtu et immergé durant 24 heures.

La mouillabilité à l'eau du matériau, plus importante après un post-traitement dans $N_2^*-O_2^*$ que dans $N_2^*-O_2$ peut traduire une diminution du nombre de groupements méthyles et donc une évolution du matériau vers une structure de type silice.

Les propriétés anticorrosion de l'acier revêtu par $N = 8$ s'approchent à celui revêtu par $N = 4$ après un $t_{im} = 15$ jours dans NaCl 0,5 M. L'analyse EDS de l'échantillon non immergé met en évidence que l'acier est totalement revêtu par ppTMDSO indique l'apparition des pics caractéristiques du silicium et l'absence de pic du fer. Cette analyse a été également réalisée au tour du décollement pour d'échantillon immergé durant 15 jours. Une zone non fissurée présente le même spectre que celui de l'échantillon non immergé. Une zone siège du décollement ne présente que le pic du fer, Par contre, une zone fissurée met en évidence la présence simultanée des pics caractéristiques du fer et du silicium. Donc la détérioration du revêtement pourrait être due à une porosité encore trop élevée et permettant à l'électrolyte d'atteindre l'acier. Pour cela, les études suivantes seront basées sur la préparation de la surface, pour un dépôt réalisé par $N = 4$ seulement.

La préparation de la surface de l'acier avant l'étape de dépôt joué un rôle très important sur les propriétés anticorrosion. Une étude sur différentes méthodes de préparation de la surface de l'acier avant le revêtement a été annoncé. Des traitements de la surface par voie chimique ou par décapage électrolytique ne se sont pas révélés efficaces par rapport à la préparation classique par polissage et dégraissage. Par contre, le chauffage à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min de la surface de l'acier poli avant le revêtement améliore les propriétés anticorrosion augmentant la R_{pore} de 253 à $267\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, et déplace le potentiel vers une valeur plus positive, avec la diminution de l'intensité de corrosion. Cela s'explique par l'élimination de traces d'eau résiduelle présente à la surface de l'acier. Un prétraitement de l'acier poli et dégraissé par $N_2^*-O_2^*$ est moins efficace. Ceci traduit par la diminution de R_{pore} de 253 à $180\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Le potentiel de corrosion (E_{cor}) diminue et une nette augmentation de l'intensité de corrosion. L'efficacité du film ppTMDSO a également été améliorée lorsque la teneur d'oxygène mélange avec le TMDSO augmente. Nous avons utilisé un débit de 25 sccm, 54 sccm et 90 sccm de l'oxygène mélange avec TMDSO. Le meilleur résultat est obtenu pour un débit d'oxygène de 54 sccm, augmentant R_{pore} à 253 à $308\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ et augmente E_{cor} de - 0,539 à - 0,517 V/ESC et diminue i_{cor} de 0,0239 à $0,0150\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour avoir une meilleure efficacité, on a chauffé la surface à $100\text{ }^\circ\text{C}$ durant 10 min, trouvant une grande résistance de pore passant de 308 à $478\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Les analyses par IRTF montrent la différence entre le monomère TMDSO et le revêtement par polymérisation et met en évidence l'abstraction d'un hydrogène qui est fortement présenté dans le monomère et considérablement estompé dans le dépôt. L'élargissement de pic de la liaison Si-O-Si et l'intensité maximale de la bande $\nu(\text{Si-O-Si})$ asymétrique sont signature caractéristique des polymères de type siloxane. Le post-traitement par $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ du ppTMSO diminue le nombre de la liaison Si-CH₃ et de groupement Si-(CH₃)_x au profit des groupement Si-O-X et Si-O-Si. L'élimination des groupes de méthyle a été confirmé par XPS et ToF-SIMS, quelle que soit la nature du post de traitement, par l'augmentation de la formation de liaison Si-O rendant la couche vitreux. Le post-traitement par $\text{N}_2^*-\text{O}_2^*$ rend la couche très rigide favorisant la formation d'oxyde de silicium. Ces résultats confirment ce qu'on a observé par le MEB.

Le deuxième procédé utilisé est plasma de type glidarc (GAD : gliding arc discharge) pour effectuer une couche de conversion sur la surface de l'acier C 75 en milieu NaCl 0,5 M à pH = 6,4. Son efficacité a comparé à celle d'un inhibiteur de corrosion : le 1H-BTA. Dans les deux cas, l'inhibition de corrosion de l'acier au carbone a été étudiée par la méthode gravimétrique, ainsi que par des mesures électrochimiques stationnaires et non stationnaires. Cette étude à montrer l'efficacité du glidarc pour le traitement de surface des aciers au carbone dur (C75) en vue d'améliorer leurs propriétés anticorrosion. On a en effet observé une hausse de la résistance de transfert de charge d'environ 73 % pour des échantillons traités durant 60 min.

Le tracé des courbes de polarisation des aciers traités dans les solutions corrosives à différents pH à permis de mettre en évidence une couche barrière qui limite la corrosion de l'acier en élevant leur potentiel et en réduisant l'intensité de corrosion.

L'analyse de surface par XPS a permis d'identifier quelques composés formés en surface. Cette analyse montre que la surface est constituée par des oxydes et hydroxydes du fer en majorité FeO, FeOOH, Fe(OH)₃ et aussi par une couche extra fine de contamination qui contient de l'oxyde d'aluminium due à l'attaque des électrodes de plasma.

L'augmentation du pH de l'électrolyte de 6,4 à 11,9, déplace le potentiel de corrosion de l'acier traité vers des valeurs positives en fonction du temps d'exposition au plasma. Par contre l'intensité de corrosion vers des valeurs négatives, indiquant que la couche formée par plasma est mieux stable dans le milieu alcalin que neutre. La substitution de la nature de l'électrolyte de NaCl 0,5M par NaNO₃ 0,01M, permet de former la couche doxy-droxydes de fer par les ions de nitrates qui peuvent réduire des ions du fer. Cette couche est montrée par la zone de passivation de largeur 98 mV à traves des courbes de polarisation. Cette zone

augmente de 280 à 350 mV lorsque on passe à milieu neutre à alcalin pour l'acier traité à 60 min au plasma. Le comportement de la couche passivante formée par GAD dans un milieu plus complexe contenant les ions nitrate et les chlorures à différents pH (6,4 ; 11,9) montre que la zone passive de l'acier traité s'élargie avec l'augmentation du temps d'exposition au plasma à différents pH (6,4 et 11,9). La présence des ions nitrate dans la solution électrolytique à différents pH renforce la zone de passivation de l'acier et elle est plus remarquable à pH = 11,9. et rendant la plus stable par la production des espèces oxydes/hydroxydes du fer tel que $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH et Fe_2O_3 . L'apparition d'un pic de réduction de l'acier traité au plasma centré à - 1,29 V/ECS compatible généralement avec la réduction d'hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{II})$. L'intensité de ce pic augmente en fonction du temps d'exposition, ce qui indique que la surface de l'acier s'est oxydée par des espèces fortement oxydantes telles que les OH^\bullet générées par la décharge formant une couche d'oxy-hydroxydes du fer en majoritaire $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

L'inhibition de corrosion de l'acier au carbone par le 1H-BTA a été étudiée par la méthode gravimétrique, et par des mesures électrochimiques stationnaires et non stationnaires. Cette étude a montré l'efficacité de l'ajout de 1H-BTA dans NaCl 0,5M pour améliorer les propriétés anticorrosion de l'acier au carbone immergé dans cette solution. Les mesures de pertes des poids et les mesures de l'impédancemétrie montrent que l'efficacité inhibitrice de corrosion croît avec la concentration de 1H-BTA atteignant un pourcentage d'environ 75 % pour une concentration de 10 mM. Les mesures à partir de courbes de polarisation montre que dans un milieu de NaCl 0,5 M désaéré par l'azote, l'efficacité augmente et atteint un pourcentage de 97,45 % pour une concentration de 10 mM. L'adsorption de 1H-BTA sur la surface de l'acier au carbone dans le milieu de 0,5 M NaCl obéit à une isotherme d'adsorption de Langmuir. Le 1H-BTA empêche la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu de 0,5M NaCl par l'adsorption des molécules de 1H-BTA sur la surface de l'acier, ce qui donne une couche protectrice insoluble de $\text{Fe}(\text{II})\text{BTA}$ empêchant la fixation d'hydrogène et déduisant les sites actifs.

Sur la base des résultats et discussions ci-dessus, il apparaît que le traitement de l'acier par GAD diminue la vitesse de corrosion en fonction du temps d'exposition et est remarquable pour une durée de traitement de à 60 min. L'efficacité inhibitrice augmente également avec le temps d'exposition au plasma et atteint une valeur de 73,35 % pour $t_{\text{exp}} = 60$ min de traitement. Le plasma d'air humide empêche la corrosion de l'acier au carbone par la formation d'une couche protectrice insoluble de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (en majorité) et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et FeO sur

la surface de l'acier retardant la réaction de dissolution. Donc le plasma est un procédé efficace pour créer une couche inhibitrice de corrosion sur l'acier au carbone.

Pour le traitement de l'acier par addition de 1H-BTA à différentes concentrations, nous pouvons aussi dire que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de l'ajout de 1H-BTA dans la solution de 0,5M NaCl, et est optimale à une concentration de 10 mM. L'efficacité inhibitrice croît avec la concentration de 1H-BTA et atteint un pourcentage de 74,91 % pour une concentration de 10 mM. L'augmentation de potentiel de corrosion et la diminution de l'intensité de corrosion indique que le 1H-BTA empêche la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu de 0,5M NaCl par la formation d'une couche protectrice insoluble de Fe(II)BTA sur la surface de l'acier au carbone.

L'étude comparative entre le 1H-BTA et plasma d'air humide montre clairement que 60 min de traitement au plasma remplace une concentration de 10 mM de 1H-BTA.

Le plasma de type glidarc présente donc une efficacité vis-à-vis de la corrosion par NaCl du même ordre de grandeur que celle obtenue par l'utilisation du 1H-BTA. Le procédé plasma est une technologie alternative tout à fait intéressante car moins polluante vis-à-vis de l'environnement.

Perspectives

1- Dans la suite de notre travail, nous envisageons d'améliorer les performances des deux procédés plasmagène (miro-onde + glidarc) en:

- Optimisant la teneur en oxygène dans les mélanges de TMDSO,
- Recouvrant les électrodes du Glidarc en métal plus noble (feuille en or ou en platine)

afin d'obtenir une couche adhérente, exempte de porosités et beaucoup plus résistante à la corrosion.

2- On se propose également d'étudier un autre type de traitement de surface à base d'extraits des plantes, et comparer son efficacité par rapport aux traitements étudiés.

ملخص :

الهدف من هذا العمل يرتكز على تطوير طريقتين مختلفتين للمعالجة السطحية بواسطة البلازما لتحسين خصائص مضادة لتآكل الفولاذ الصلب (C75) في وسط كلوريد الصوديوم ذو تركيز 0,5 مولارية المعرض للهواء.

الطريقة الأولى تركز على أسلوب البلمرة تيترا ميثيل ديسيلوكزان (TMDSO) المختلط مع الأوكسجين في البلازما البارد ذو النيتروجين وهذا بعد التفريغ. خصائص الطلاء من النوع بوليسيلوكزان المتحصل عليه يمكن تعديله في موقع التفريغ من قبل بلازما النتروجين المختلط مع الأوكسجين، ويمكن إدخال هذا الأخير الداخل أو خارج التفريغ، وقد أدى هذا إلى إمكانية حصول على طلاء متعدد الطبقات.

تقييم فعالية هذا الطلاء ضد التآكل بواسطة قياسات مقاومة كهروكيميائية في وسط كلوريد الصوديوم ذو تركيز 0,5 مولارية. وأظهرت النتائج أن فعالية هذا الطلاء يزيد مع عدد الطبقات المتوسطة، وتعتمد بشدة على حقن الأوكسجين في مرحلة ما بعد العلاج البوليمار البلازما، التحليل من قبل الأشعة تحت الحمراء والضوئية الطيفي بالأشعة السينية وقياس الطيف الكتلي بالأيونات الثانوية في زمن الرحلة تبين بوضوح التشابك الطلاء بعد معالجته مما يؤدي إلى زيادة حدة المقاومة المسامات، وقد درست أيضا تأثير إعداد السطح وكمية الأوكسجين المختلط مع تيترا ميثيل ديسيلوكزان .

الطريقة الثانية تشمل تعريض سطح الفولاذ الصلب إلى بلازما ذو هواء رطب من نوع غليدارك إلى عدة مرات للتعريض. وقد تم اختيار فعالية هذا الأسلوب لاستخدام أساليب المقاومة الكهروكيميائية. وأظهرت النتائج انخفاض في معدل التآكل، ارتفاع قيمة الكمون وانخفاض شدة تيار التآكل، والتي تبين تشكيل طبقة التخميل على سطح المعالجة. وأظهرت دراسة المقارنة التي أجريت مع مانع كيميائي من نوع بنزوتريازول (1H-BTA) أن 60 دقيقة من العلاج بالبلازما من نوع غليدارك يحل محل تركيز 10 ميلي مول من بنزوتريازول ويؤدي إلى كفاءة تثبيط حوالي 75% ، هذه النتيجة توضح فعالية وإمكانية استخدام البلازما من نوع غليدارك الذي يعد غير ملوث وغير مكلف بالتنفيذ.

كلمات البحث: تآكل، بلازما ذو هواء رطب، تيترا ميثيل ديسيلوكزان، البلمرة، بنزوتريازول.

Résumé

L'objectif de ce travail est axé sur la mise au point de deux procédés différents de traitement de surface par voie plasma destinés à l'amélioration des propriétés anticorrosives d'un acier au carbone dur (C75) en milieu NaCl 0,5M aéré.

Le premier procédé met en œuvre la polymérisation du Tétraméthylidisiloxane (TMDSO) en mélange avec de l'oxygène par un plasma froid d'azote en post-décharge. Les propriétés du revêtement de type polysiloxane obtenu peuvent être modifiées par un post-traitement in situ par un plasma d'azote en mélange avec l'oxygène, ce dernier pouvant être introduit dans ou en dehors de la décharge. Cette potentialité a conduit à l'élaboration de matériaux multicouches. L'efficacité de tels revêtements vis à vis de la corrosion a été évaluée par impédancemétrie et par mesures électrochimiques en milieu NaCl 0,5 M aéré. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de ces revêtements augmente avec le nombre de couches intermédiaires et est fortement dépendant du point d'injection de l'oxygène lors de l'étape de post-traitement du polymère plasma. Des analyses par IRTF, XPS et TOF-SIMS mettent clairement en évidence une réticulation de revêtement post-traité qui conduit à une forte augmentation de la résistance de pores. L'influence de la préparation de surface et de la teneur de l'oxygène en mélange avec le TMDSO ont également été étudiées.

Le second procédé consiste à exposer la surface à traiter à un plasma d'air humide de type glidarc (gliding arc discharge : GAD) durant différents temps d'exposition, L'efficacité du procédé a été testée à l'aide de méthodes gravimétriques et électrochimiques. Les résultats obtenus montrent une réduction de la vitesse de corrosion, un anoblissement de la valeur du potentiel de corrosion et une diminution de l'intensité du courant de corrosion, mettant en évidence la formation d'une couche passivante sur la surface traitée. Une étude comparative menée avec un inhibiteur chimique de type Benzotriazole (1H-BTA) révèle que 60 min de traitement par plasma GAD remplacent une concentration de 10 mM de 1H-BTA et conduit à une efficacité inhibitrice de l'ordre de 75 %. Ce résultat démontre l'efficacité et les potentialités d'utilisation des plasmas GAD qui sont des technologies propres et peu coûteuses à mettre en œuvre.

Mots clés: corrosion, PECVD, plasma d'air humide, TMDSO, polymérisation, plasma, Benzotriazole.

Abstract

The objective of this work is focused on the development of two different methods of surface treatment by plasma for improved anticorrosive properties of hard carbon steel (C75) in 0.5 M NaCl medium airy. The first method involves the polymerization of Tetramethylidisiloxane (TMDSO) in admixture with oxygen by cold nitrogen post-discharge plasma. The properties of the polysiloxane coating obtained can be modified in situ by a post-treatment by nitrogen plasma in a mixture with oxygen; it can be inserted into or outside of the discharge. This potential has led to the development of multilayer materials. The effectiveness of such coatings with respect to corrosion was evaluated by impedance and electrochemical measurements in 0.5 M NaCl medium airy. The results show that the effectiveness of these coatings increases with the number of intermediate layers and is strongly dependent on the injection of oxygen at the stage of post-treatment plasma polymer. Analysis by FTIR, XPS and TOF-SIMS clearly demonstrate cross-linking of post-treated coating which leads to a sharp increase in the resistance of pores. The influence of surface preparation and content of oxygen mixed with TMDSO were also studied. The second method involves exposing the surface to a humid air plasma type 'glidarc (gliding arc discharge: GAD) for different exposure times, the effectiveness of the method has been tested using gravimetric methods electrochemical. The results show a reduction in corrosion rate, a increase of the corrosion potential value, and a decrease in the intensity of the corrosion current, showing the formation of a passivating layer on the treated surface. A comparative study with a chemical inhibitor type Benzotriazole (1H-BTA) showed that 60 min plasma treatment GAD replace a concentration of 10 mM 1H-BTA and leads to an inhibition efficiency of about 75 %. This result demonstrates the effectiveness and potential use of plasma GAD are unpolluted and inexpensive to implement technologies.

Keywords: corrosion, PECVD, humid air plasma, TMDSO, polymerization, plasma, Benzotriazole.