

# Thèse de doctorat de

Quentin HATTE

L'UNIVERSITE DE NANTES

Comue Université Bretagne Loire

Ecole Doctorale n° 602  
*Sciences pour l'Ingénieur*  
Spécialité : « Génie des matériaux »

## **Influence des conditions de mise en œuvre sur les propriétés de revêtements protecteurs :**

Application à la corrosion sur acier

Thèse présentée et soutenue en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Nantes à Saint-Nazaire, le 08/04/2019

Unités de recherche : Institut de recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM)  
Institut des Matériaux, Jean Rouxel de Nantes (IMN)

Thèse N° :

### Rapporteurs :

Florence Ansart                      Professeur des Universités, Université Toulouse 3 – Paul Sabatier  
Éric Le Bourhis                      Professeur des Universités, Université de Poitiers

### Composition du jury :

Président : Sébastien Touzain                      Professeur des Universités, Université de La Rochelle

Examineurs : Florence Ansart                      Professeur des Universités, Université Toulouse 3 – Paul Sabatier  
Pierre-Yves Jouan                      Professeur des Universités, Université de Nantes  
Éric Le Bourhis                      Professeur des Universités, Université de Poitiers  
Michelle Salvia                      Maître de Conférences, École Centrale de Lyon

Directeur de thèse : Pascal Casari                      Professeur des Universités, Université de Nantes  
Co-directrice de thèse : Mireille Richard-Plouet                      Directeur de Recherche CNRS, Université de Nantes  
Co-encadrant de thèse : Pierre-Antoine Dubos                      Maître de Conférences, Université de Nantes



# Remerciements

Ce travail a lieu dans le cadre d'un projet de l'Institut de Recherche Technologique Jules Verne. Ce projet rassemblait industriels et académiques, qui ont tous contribué et influencé l'avancée de mes travaux. Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Pascal Casari pour sa confiance et la grande liberté qu'il m'a accordée pour mener à bien mes projets. Viennent ensuite mes trois encadrants : Pierre-Yves Jouan, Mireille Richard-Plouet et Pierre-Antoine Dubos, qui m'ont énormément apporté au cours de ces années, tant sur le plan professionnel que personnel. Je remercie chaleureusement Pierre-Yves pour m'avoir proposé ce sujet de thèse. Je remercie également Mireille et encore plus particulièrement Pierre-Antoine pour tout le temps qu'ils m'ont accordé et pour leur soutien.

Cette thèse a été réalisée principalement au sein de l'équipe E3M de l'Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM). Je tiens à remercier Frédéric Jacquemin pour m'avoir accueilli dans cette équipe formidable, ainsi que tous ses membres, sans exception. Un très grand merci à tous ceux qui ont participé (et souvent perdu) à nos parties de squash, merci aussi aux fouteux et aux coureurs. Merci à ma co-bureau, Ameni Zaouali, pour m'avoir supporté, à Romain Grangeat pour (entre autres) ses capteurs de température, à Quentin Dézulier pour les chouquettes (désolé) et à Alex Uguen pour les nombreux gâteaux des pauses de 16h.

Mes remerciements vont ensuite aux membres du jury, en commençant par Sébastien Touzain qui en plus d'avoir accepté la présidence du jury m'a apporté des conseils précieux. Je remercie bien évidemment Florence Ansart et Eric Le Bourhis ainsi que Michelle Salvia pour avoir accepté la tâche rapporter et d'examiner ce travail de thèse.

Enfin je remercie mes coéquipiers du volley de la « make a region great again » du SNVBA pour le gainage et les bières qui m'auront permis de garder la forme. Je remercie énormément Marion pour son soutien et son aide tout au long de ces trois années et plus particulièrement au moment de la conclusion de ce manuscrit. Je terminerai par remercier ma famille et mes amis (notamment les copains d'abord de la mayenne) qui m'auront aidé à traverser cette aventure avec le sourire.



# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	<b>0</b>
<b>Chapitre I : Caractérisation du procédé sol-gel</b> .....	<b>6</b>
<i>Introduction chapitre I</i> .....	9
<i>I.1 Bibliographie</i> .....	11
<i>I.2 Matériels et méthodes</i> .....	27
<i>I.3 Résultats</i> .....	38
<i>I.4 Discussion</i> .....	54
<i>Conclusion chapitre I</i> .....	62
<b>Chapitre II : Caractérisation du procédé de dépôt en phase vapeur</b> .....	<b>64</b>
<i>Introduction chapitre II</i> .....	66
<i>II.1 Bibliographie</i> .....	67
<i>II.2 Matériels et méthodes</i> .....	88
<i>II.3 Résultats et discussions</i> .....	95
<i>Conclusion chapitre II</i> .....	109
<b>Chapitre III : Caractérisation des systèmes peintures</b> .....	<b>112</b>
<i>Introduction chapitre III</i> .....	115
<i>III.1 Bibliographie</i> .....	116
<i>III.2 Matériels et méthodes</i> .....	132
<i>III.3 Résultats</i> .....	145
<i>III.4 Discussion</i> .....	181
<i>Conclusion chapitre III</i> .....	184
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>186</b>
<b>Références</b> .....	<b>190</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>208</b>
<b>Table des figures</b> .....	<b>252</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>266</b>
<b>Table des acronymes et abréviations</b> .....	<b>270</b>



# INTRODUCTION GENERALE

Les technologies utilisant la mer comme source d'énergie suscitent un intérêt croissant. Ainsi, les éoliennes off-shore, les hydroliennes et les usines marémotrices, houlomotrices, thermiques des mers ou osmotiques sont autant de candidates potentielles au développement de l'exploitation de ces ressources. Certaines sont déjà exploitées, par exemple près de Saint-Malo, où l'usine marée motrice de la Rance possède une capacité de 240 MW. Cependant, l'un des freins majeurs pour le développement de ces énergies marines renouvelables (EMR) est leur prix de revient. On estime ainsi que l'éolien en mer coûte entre 87 et 116 euros par MWh contre environ 50 euros par MWh pour le nucléaire [1]. Ces prix élevés peuvent se justifier par un rendement moindre et un coût de production des infrastructures élevé. En effet, ces dernières sont construites dans des environnements pouvant demander un savoir technologique, un investissement important et une maintenance souvent complexe et onéreuse.

L'agressivité du milieu naturel peut effectivement engendrer de nombreux dommages sur les installations. Ces usures sont néfastes pour le rendement énergétique, mais aussi dangereuses d'un point de vue de la sécurité. L'entretien des installations est donc primordial, même lorsque celles-ci sont difficilement accessibles. Cela représente un enjeu économique important, puisqu'un rapport rédigé pour le compte de l'« Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie » estime que le coût de maintenance des éoliennes off-shore atteint 6% de l'investissement initial [1].

La nécessité d'avoir recours à une maintenance régulière est liée à la durabilité limitée des matériaux en milieux naturels agressifs. Ces problématiques sont nombreuses et dépendent de la nature de l'environnement, ainsi que du matériau utilisé. Dans le cas de l'acier, la corrosion est un mode d'usure important. Moulinier [2] estime ainsi que les coûts liés à la corrosion représentent entre 2,5 % et 4,5 % du PIB mondial. Les infrastructures de type EMR sont particulièrement concernées, puisqu'elles sont localisées en milieux agressifs. Deux principaux types d'environnements peuvent être rencontrés : l'atmosphère marine dans le cas des éoliennes offshores et l'eau de mer dans le cas des hydroliennes immergées.

C'est dans ce contexte que le projet OPTISURF (pour OPTImisation de SURFace) a démarré le premier janvier 2016 pour une durée de trois ans, à l'initiative de l'IRT Jules Verne. Il porte notamment sur les méthodes permettant d'améliorer la résistance à la corrosion de l'acier, utilisé comme matériau de construction des EMR. Actuellement, outre la protection cathodique, la protection de l'acier peut être assurée via l'application d'un système de peintures. Dans ce cas, il est possible d'augmenter leurs performances anticorrosion par une préparation de surface adaptée. Cette dernière permet d'améliorer l'adhérence entre le substrat et la peinture et d'augmenter la durabilité du système complet. Dans cette optique, le projet vise à évaluer et à développer de nouveaux types de traitement de surface destinés aux éoliennes off-shore, hydroliennes et turbines hydrauliques. Actuellement, ces structures possèdent une durée de vie de 25 ans minimum. Or aucun revêtement n'a de durée de vie garantie sur un si grand nombre d'années. Il est donc nécessaire de faire progresser la technologie des systèmes de protection et de proposer des alternatives innovantes, en vue de réduire la maintenance des installations.

Ces problématiques sont bien connues par General Electric (GE), membre du projet, puisque cette entreprise est présente dans tous les domaines technologiques de production d'électricité (charbon, gaz, fioul, nucléaire, éolien, géothermie, biomasse, solaire). Son implication au sein d'OPTISURF a permis de mieux cibler les problématiques industrielles, en termes de matériaux mis en œuvre (nuance d'acier), procédés de préparation de surface, types de peintures utilisées pour assurer un effet barrière ou anticorrosion.

La deuxième entreprise présente dans ce projet est SOCOMORE. Cette PME basée à Vannes conçoit, fabrique et commercialise depuis 1972 des solutions expertes pour la préparation, la

protection, le traitement et le contrôle des surfaces métalliques ou en matériaux composites. Elle maîtrise notamment les traitements et préparations de surfaces critiques pour la plupart homologués par les principaux constructeurs aéronautiques. De nombreuses solutions de revêtement sont développées, majoritairement pour des substrats aluminium. Dans le projet, SOCOMORE vise le développement de nouveaux traitements de surface adaptés aux problématiques des EMR et de GE en particulier. Des études préalables au projet ont permis de mettre en évidence l'intérêt de la technologie sol-gel pour l'application visée. Cette méthode de préparation de surface par voie chimique est une des techniques envisagées au sein du projet pour améliorer la durabilité des systèmes peintures.

Pour accompagner ces entreprises dans le développement de solutions innovantes, deux laboratoires de recherche académique sont associés au projet : L'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN) et l'Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM).

Les principales thématiques développées à l'IMN concernent la synthèse de matériaux nouveaux pour leurs propriétés spécifiques optiques, électriques, magnétiques, l'étude et l'optimisation de leurs propriétés et leur mise en application, voire sur le développement de méthodes nouvelles d'analyse, notamment dans le domaine des nanotechnologies. Dans le projet OPTISURF, les chercheurs impliqués de l'équipe Plasmas et Couches Minces (PCM) apportent un soutien scientifique grâce à leurs expériences reconnues dans la mise en forme de matériaux en couches minces par procédés plasma et sol-gel, ainsi que dans la caractérisation de ces matériaux. De plus, des travaux récents [2] ont permis le développement de revêtements anticorrosion déposés par voie physique grâce au procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition). Cette approche est une autre technique envisagée dans ce projet.

L'Institut GeM est centré sur l'étude des interactions qui caractérisent les systèmes complexes et couplés en mécanique des solides et en génie civil. Le laboratoire est structuré en trois pôles, dont le pôle Matériaux et Procédés de Fabrication (MPF) dont fait partie l'équipe E3M (État Mécanique et Microstructure des Matériaux). Cette équipe s'intéresse principalement aux relations existantes entre le comportement mécanique, la structure à différentes échelles (macro-, méso- et microscopique) et les procédés de mise en forme ou les conditions d'utilisation. Les deux thématiques de recherche de l'équipe E3M sont (I) la durabilité des matériaux composites et (II) le comportement mécanique des matériaux métalliques hétérogènes. Dans OPTISURF, le GeM apporte son expertise dans le domaine de la caractérisation mécanique.

Le projet est porté par l'Institut de Recherche Technologique (IRT) Jules Verne. Ce centre de recherche industriel mutualisé est dédié à l'« advanced manufacturing » (fabrication avancée). Il regroupe, sur un même site près de Nantes, des industriels, des établissements de formation, des laboratoires de recherche appliquée publics et privés, des moyens de prototypage et de démonstration industrielle. Son ambition est d'intensifier la dynamique « Industrie-Recherche-Formation » pour permettre de véritables sauts technologiques, source de compétitivité et de pérennité pour les entreprises et l'industrie française, notamment pour quatre filières stratégiques : aéronautique, navale, énergie, automobile. Le cœur d'activité de l'IRT Jules Verne porte sur l'élaboration de briques technologiques génériques, permettant de répondre à des besoins multifilières, dont le niveau de développement se situe dans des niveaux de maturité industrielle intermédiaires. Après avoir initié le projet en rassemblant les deux partenaires industriels et académiques autour d'objectifs communs, l'IRT, grâce à ses collaborateurs et avec ses employés, a permis d'entretenir la dynamique projet et de répondre à certaines problématiques technologiques. Une partie de celles-ci est traitée dans le cadre de cette thèse commencée le premier avril 2016.

La finalité du travail est de contribuer au développement de solutions innovantes pour le traitement de surface de l'acier, en vue d'une amélioration de la durabilité de revêtements utilisés sur des infrastructures EMR. Actuellement, la solution mise en œuvre par GE et suivie par de nombreux industriels est l'emploi d'un système peinture protecteur, précédé d'une préparation de surface par sablage. Durant notre étude, deux voies d'amélioration sont explorées : un traitement chimique développé par SOCOMORE et un traitement physique issu du travail réalisé à l'IMN. Ces deux préparations de surface sont déposées avant le primaire (première couche du système peinture), avec ou sans sablage, afin d'améliorer la durabilité de la peinture en atmosphère ou immersion marine.

Le traitement chimique est déposé par voie sol-gel. Il doit permettre d'améliorer l'adhérence du primaire par création de liaisons covalentes avec le substrat et la peinture. Cette couche de conversion a montré de bons résultats d'adhérence sur substrat aluminium. Cependant les gains de performance n'ont pas été évalués sur l'acier. Dans ce cas, la surface traitée est différente, ce qui pourrait changer la tenue du revêtement au vieillissement. Par ailleurs, les applications se font dans des conditions ambiantes de température et d'humidité relative (HR) non régulées. Or l'influence que peuvent avoir ces deux paramètres sur les propriétés du revêtement formé n'est pas connue. Ces informations sont de première importance, puisque les infrastructures EMR peuvent être revêtues aussi bien dans des ateliers en conditions « idéales », (22° C, 50% HR), qu'en entrepôts en conditions tropicales (30 °C, 80% HR) ou en altitude (10 °C, 80% HR).

Le traitement physique est réalisé par dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) magnétron en mode d'impulsion de haute puissance (HiPIMS : High Power Impulse Magnetron Sputtering). Ce revêtement a montré de bonnes propriétés anticorrosion avec plus de 1000 heures de résistance au brouillard salin [2]. Cependant, son emploi comme traitement de surface dans un système peinture n'a pas été testé. Il paraît pourtant être un candidat particulièrement intéressant puisqu'il possède une forte adhérence au substrat, ce qui constitue un élément clé de la protection. Par ailleurs, si ce revêtement a montré de manière indéniable un intérêt comme revêtement anticorrosion sur les substrats utilisés à l'IMN, il n'a pas été testé sur l'acier du projet OPTISURF. Afin d'envisager un futur développement et le passage de cette technologie à une échelle supérieure, la maîtrise du procédé est nécessaire. Les échantillons à traiter pouvant être de grandes dimensions, la connaissance de la répartition spatiale des propriétés du revêtement (notamment de l'épaisseur) à la surface des substrats est nécessaire.

Les peintures sont appliquées après ces préparations de surface. Afin d'évaluer le niveau de performance relatif de tous ces systèmes peintures, des tests de caractérisations adaptés sont nécessaires. Il s'agit de pouvoir évaluer de manière précise un certain nombre de propriétés permettant de donner des indications sur la durabilité des revêtements en milieux naturels. Par exemple, l'adhérence est un paramètre clé, qui peut être évalué par plusieurs techniques simples. Dans cette étude, afin de la caractériser précisément, un essai original de flexion 4 points *in situ* sous MEB couplé à un modèle de détermination des contraintes a été mis en place. Par ailleurs, l'évaluation de l'adhérence après vieillissement permet d'apprécier la durabilité des revêtements. L'un des atouts de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est de pouvoir détecter l'apparition de la corrosion lors de ce vieillissement. Cette technique a donc été choisie pour compléter l'analyse de la durabilité des systèmes peinture et répondre à la problématique. Les résultats de ces essais de laboratoire sont comparés à ceux issus de techniques industrielles et discutés afin de juger de leur pertinence.

Les trois revêtements (peinture et déposés par sol-gel ou PVD) se retrouvent autour d'une préoccupation commune : la connaissance des contraintes résiduelles liées aux procédés de dépôt.

En effet, leur évaluation est primordiale afin de s'assurer de la bonne tenue mécanique aux niveaux des interfaces, mais aussi pour éviter le développement de défauts (fissures) dans chaque couche.

Mis à part cet aspect précis, plusieurs problématiques très distinctes se sont présentées dans nos recherches. Les conditions de mise en œuvre des traitements de surface envisagés (physique et chimique) sont particulières à chaque procédé. Par ailleurs, les techniques de caractérisation des systèmes peintures sont aussi différentes des essais développés pour la caractérisation de ces traitements de surface. Il a donc semblé logique de séparer ce manuscrit en trois chapitres. Ainsi, les deux premières parties traitent de l'influence des conditions de mise en œuvre spécifiques à chaque procédé (sol-gel et PVD) sur leurs propriétés. La troisième présente les résultats de la mise en application de ces traitements de surface dans des systèmes peintures anticorrosion. Cette organisation permet de centraliser les informations nécessaires à la compréhension de chaque étude au sein d'un seul chapitre.

Pour ce faire, toutes les parties suivent un plan identique. Une introduction permet de reprendre et de détailler les objectifs. Ensuite, une revue bibliographique explicite le cadre de l'étude et met en évidence les verrous scientifiques associés. Puis, dans une partie « matériels et méthodes » sont présentés les moyens mis en œuvre pour répondre aux problématiques soulevées. Les résultats sont donnés dans une troisième partie. Enfin, ceux-ci sont discutés dans une quatrième partie ou directement intégrés aux résultats afin de faciliter la lecture du mémoire.

Plus précisément, le manuscrit est composé de la manière suivante :

Le premier chapitre est focalisé sur le traitement chimique. L'objectif de cette étude est d'enrichir la compréhension des phénomènes physiques et chimiques intervenant lors du procédé sol-gel, afin d'approfondir les connaissances liées à la cinétique de séchage et de mieux maîtriser cette étape. Une attention particulière est donnée au rôle de la préparation de surface avant dépôt (équivalent au nettoyage), ainsi qu'aux conditions de température et d'humidité relative. Ce premier chapitre est essentiel pour SOCOMORE d'un point de vue global pour le développement de nouveaux traitements.

Le deuxième chapitre concerne le dépôt de nickel et d'oxyde de nickel par PVD, suivant un mode opératoire précis. Le but est d'adapter le procédé afin d'envisager un développement de la technologie pour les substrats, aux dimensions plus conséquentes, en adéquation avec les problématiques industrielles dans le domaine des EMR. Pour cela, la répartition de l'épaisseur en surface du substrat a été évaluée sur une dimension de l'ordre de la dizaine de centimètres. Cette première étude permet ensuite d'analyser le développement des contraintes résiduelles en cours de dépôt, liées à l'évolution de la microstructure du film. Ces contraintes peuvent aboutir à une instabilité mécanique du composant (propagation de fissure, décollement), c'est pourquoi il est essentiel de les caractériser. La connaissance du niveau de contrainte généré peut permettre d'optimiser le procédé. Cela explique cette problématique est largement traitée dans la littérature. Cependant, à notre connaissance, les contraintes résiduelles de revêtement de nickel déposé par PVD HiPIMS n'ont jusqu'alors pas été mesurées. Cette caractérisation fine permettra d'intégrer cette préparation de surface et d'en évaluer ses bénéfices dans un système peinture anticorrosion.

Le dernier chapitre s'intéresse justement à la pertinence des solutions PVD et sol-gel comme traitement de surface avant le dépôt de peinture sur acier. Les substrats et peintures sont ceux utilisés classiquement par GE. L'objectif est de pouvoir donner des éléments de comparaison sur le niveau de performance de ces systèmes, en fonction des traitements de surface utilisés. Les deux techniques, sol-gel et PVD, développées dans les deux premiers chapitres sont donc appliquées et comparées au procédé classiquement utilisé par GE (préparation de surface par sablage). Des

techniques d'analyse approfondie ont été développées afin de caractériser au mieux les différentes solutions.

Enfin une conclusion générale reprend les principales avancées de l'étude et propose quelques perspectives qui en résultent.

**CHAPITRE I :**  
**CARACTERISATION DU PROCEDE**  
**SOL-GEL**

# Sommaire chapitre I

<i>Introduction chapitre I</i> .....	9
<i>I.1 Bibliographie</i> .....	11
I.1.1 Mécanismes de base .....	11
I.1.1.1 Principe [3], [4].....	11
I.1.1.2 Types de séchage .....	13
I.1.1.3 Influence du pH .....	14
I.1.1.4 Matériau hybride organique inorganique .....	15
I.1.2 Procédé sol-gel pour l'anticorrosion de l'acier .....	17
I.1.2.1 OIH de classe II utilisés pour l'anticorrosion de l'acier.....	17
I.1.2.2 Films de siloxanes modifiés .....	19
I.1.2.3 Préparation de surface avant application du sol.....	20
I.1.3 Promoteurs d'adhérence envisagés.....	20
I.1.3.1 Données fournies par l'industriel .....	21
I.1.3.2 Fonctions organiques des précurseurs hybrides utilisés.....	21
I.1.3.3 Réactions chimiques à l'état liquide.....	22
I.1.4 Procédé sol-gel : mécanismes de séchage à température ambiante.....	23
I.1.5 Conclusion .....	25
<i>I.2 Matériels et méthodes</i> .....	27
I.2.1 Préparation des échantillons.....	27
I.2.2 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) .....	27
I.2.3 Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	28
I.2.3.1 Mode opératoire .....	28
I.2.3.2 Traitements des spectres .....	29
I.2.4 Gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau (Dynamique Vapor Sorption, DVS) .....	30
I.2.5 Méthode de détermination des contraintes résiduelles.....	30
I.2.5.1 Modèle analytique utilisé [66], [67] .....	31
I.2.5.2 Contraintes thermiques et équilibre des forces.....	32
I.2.5.3 Contraintes liées à la courbure et équilibre des moments .....	33
I.2.5.4 Expressions des contraintes résiduelles .....	34
I.2.5.5 Détermination expérimentale du rayon courbure .....	35
<i>I.3 Résultats</i> .....	38
I.3.1 Influence de la méthode de nettoyage sur la chimie de surface du substrat .....	38
I.3.2 Influence de l'humidité relative sur la transition sol-gel.....	41
I.3.2.1 Résultats DVS .....	41
I.3.2.2 Résultats XPS .....	43
I.3.2.3 Résultats IR.....	45
I.3.3 Influence de la température sur la transition sol-gel.....	46
I.3.3.1 Résultats DVS .....	46
I.3.3.2 Calculs de l'énergie d'activation.....	47
I.3.4 Loi expérimentale.....	49
I.3.5 Développement des contraintes résiduelles.....	49
<i>I.4 Discussion</i> .....	54
I.4.1 Mécanismes de la cinétique de séchage .....	54
I.4.1.1 Introduction .....	54
I.4.1.2 Description des étapes du procédé de séchage .....	55
I.4.1.3 Influence de l'humidité relative sur la formation du gel.....	56

I.4.1.4 Influence de la température sur la formation du gel .....	57
I.4.2 Développement des contraintes résiduelles .....	59
<i>Conclusion chapitre I</i> .....	62

## Introduction chapitre I

La première voie envisagée pour améliorer la durabilité des systèmes peintures, est l'utilisation d'un traitement de surface chimique. Le partenariat avec l'entreprise SOCOMORE a permis de débiter la recherche à partir de solutions industrielles, utilisées notamment dans le domaine aéronautique. Dans ce cas, la technologie sol-gel s'est montrée très efficace, notamment sur substrat aluminium. L'un des objectifs du projet OPTISURF est donc de développer un traitement de surface, destiné aux applications EMR et à un substrat acier. Des études préalables, engagées par SOCOMORE, ont permis de mettre en évidence l'intérêt de la technologie sol-gel pour l'application recherchée.

Cependant, ces études sont récentes et l'industriel n'a que peu de recul sur ce traitement de surface, développé pour ce nouveau marché. L'objectif, dans ce contexte, est donc d'aider SOCOMORE dans le développement d'une solution adaptée, via l'apport de connaissances. Premièrement, le travail s'est concentré sur le développement de moyens de caractérisation adaptés, permettant d'analyser tout le procédé : de la préparation de surface avant dépôt, au séchage du traitement chimique qui constitue la dernière étape avant le recouvrement par la peinture. L'utilisation de ces outils doit permettre d'apporter des informations, pour orienter les choix concernant le développement de solutions sol-gel et mener à la formulation de préconisations pour l'industriel. L'intérêt de l'étude est aussi d'identifier et de répondre aux verrous scientifiques propres à cette technologie. Pour résoudre ces problématiques, ce chapitre s'organise en trois parties.

Tout d'abord, une revue bibliographique sur le procédé sol-gel a été réalisée. Dans cette partie sont décrits les principes de base de la technologie. Puis, la revue bibliographique est plus particulièrement focalisée sur les gels utilisés dans le traitement anticorrosion, avant de se porter spécifiquement sur le traitement de surface proposé par SOCOMORE. La formulation ne pouvant être totalement dévoilée, l'étude s'est portée sur des articles traitant de technologies équivalentes. L'objectif est de justifier l'utilisation de certains composés chimiques. L'influence que peut avoir la préparation de surface avant dépôt du revêtement a aussi été explorée. Ensuite, le travail d'analyse bibliographique s'est porté sur les mécanismes de séchage, afin de couvrir l'ensemble du procédé sol-gel. Enfin, une conclusion permet d'exposer les objectifs du travail à accomplir au regard de la littérature.

Dans un deuxième temps, le matériel et les méthodes utilisés pour le suivi du procédé sol-gel sont détaillés et expliqués. La méthode de fabrication des échantillons est explicitée. Ensuite, les modes opératoires des différentes techniques d'analyse utilisées, spectroscopie de photoélectrons X (XPS), spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) et sorption de vapeur dynamique (DVS)) sont présentés. Enfin, une nouvelle méthodologie de mesure des contraintes, applicable aux systèmes substrat-revêtement multicouches, est exposée. L'intérêt de cette méthode comparée aux techniques déjà existantes est d'abord expliqué. Puis, le modèle mathématique sur lequel elle repose est détaillé.

La troisième partie présente les différents résultats obtenus. Ceux-ci portent, sur l'influence de la préparation de surface sur l'état chimique du substrat. Ensuite, l'évolution de la cinétique de séchage en fonction des conditions ambiantes de température et d'humidité relative est décrite. Enfin, les résultats d'évolution du développement des contraintes résiduelles lors du procédé sol-gel sont énoncés.

Dans la quatrième partie, les résultats sont discutés et expliqués au regard de la littérature. Ce travail a notamment permis de mettre en évidence l'impact que peuvent avoir les conditions environnementales (humidité relative et température) sur l'étape de séchage. Ces résultats, provenant de différentes techniques d'analyse, ont aussi pu être confrontés entre eux.

Enfin, une conclusion reprend les objectifs avant de synthétiser le travail réalisé et de donner quelques conseils à destination des industriels.

## I.1 Bibliographie

### I.1.1 Mécanismes de base

#### I.1.1.1 Principe [3], [4]

Le procédé sol-gel peut être décrit comme un processus de polymérisation inorganique. Cette polymérisation concerne des précurseurs moléculaires en solution dans un solvant (alcool et/ou eau) que l'on transforme progressivement en un réseau d'oxyde ou d'oxo-hydroxydes. Deux voies classiques sont déclinées : (i) la synthèse peut impliquer des précurseurs inorganiques ou (ii) organo-métalliques. La première implique la formation d'une suspension colloïdale (d'oxyde ou hydroxyde) et la gélification des sols pour former un réseau solide dans une phase liquide continue. La seconde méthode est la plus utilisée [5], car elle est reconnue pour posséder une plus grande modularité vis-à-vis des propriétés finales envisagées pour le matériau [6]. Les précurseurs utilisés sont des alkoxydes métalliques,  $\text{Me}(\text{OR})_n$ , où R est un groupement organique, et Me souvent du silicium, mais celui-ci peut être remplacé par du zirconium (Zr(IV)) [7], [8]. Il est aussi possible d'obtenir un revêtement basé sur une combinaison des deux précurseurs, un alcoxyde de zirconium et un alcoxyde de silicium [9]. Le silicium peut aussi être remplacé par du titane, du vanadium ou de l'aluminium. À titre d'exemple, les tableaux de l'annexe 1 recensent quelques précurseurs utilisés dans la préparation de revêtement protecteur contre la corrosion sur substrat métallique [10].

Dans la suite de ce document, seule la synthèse organo-métallique sera développée. Elle correspond à un mécanisme d'hydrolyse-condensation (tableau 1-1).

L'hydrolyse des alkoxydes résulte d'une attaque nucléophile de l'eau sur un métal électropositif qui conduit à la formation d'hydroxyde métallique Me-OH libérant une ou plusieurs molécule(s) d'alcool (réaction 1). La condensation a lieu seulement après initiation de l'hydrolyse et donc après la formation de groupements hydroxydes.

Les réactions de condensation vont former un pont « oxométallique » (Me-O-Me) par oxolation et alkoxolation ou bien un pont hydroxo métallique (Me-OH-Me) par olation. L'oxolation correspond à la réaction de deux alkoxydes métalliques partiellement hydrolysés pour former une liaison oxométallique stable et de l'eau. L'alkoxolation se définit par la réaction entre un alcoxyde métallique hydrolysé et un autre non hydrolysé formant une liaison oxométallique et un alcool. Les réactions d'olation se produisent lorsque la coordinence maximale  $N$  du métal n'est pas satisfaite dans l'alcoxyde ( $N > Z$ ,  $Z$  étant le degré d'oxydation du métal). Dans ce cas, on a une formation de ponts hydroxo à travers l'élimination d'une molécule de solvant.

Les alkoxydes métalliques sont en général peu solubles dans l'eau. Les réactions sont donc très souvent réalisées dans un mélange alcoolique ou hydroalcoolique. L'alcool correspondant au groupement -OR de l'alcoxyde métallique est généralement utilisé. Le but est d'éviter d'éventuels échanges entre les différents substituants R. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs liés au procédé (séchage, toxicité, émission de composés organiques volatils). La réaction d'hydrolyse peut être lente, notamment lorsque l'on utilise des alkoxydes de silicium, c'est pourquoi, un catalyseur (acide ou base) est fréquemment utilisé.

Tableau 1-1 : Réactions chimiques entraînant la formation du gel par voie organo-métallique.

Alcoxydes métalliques (a) + eau	Hydrolyse	Hydroxydes métalliques (b) + alcool
$\text{Me(OR)}_n + n\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{Me(OH)}_n + n \text{R(OH)} \text{ (1)}$

(a) + (b)	Condensation par alkoxolation	Pont oxo + alcool
$\text{Me(OR)}_n + \text{Me(OH)}_n$	$\rightarrow$	$(\text{OR})_{n-1}\text{Me} - \text{O} - \text{Me(OH)}_{n-1} + \text{HOR} \text{ (2)}$
(b) + (b)	Condensation par oxolation	Pont oxo + eau
$\text{Me(OH)}_n + \text{Me(OH)}_n$	$\rightarrow$	$(\text{OH})_{n-1}\text{Me} - \text{O} - \text{Me(OH)}_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \text{ (3)}$
<b>(b) + Me(OH)<sub>n-1</sub>(ROH)</b> Ou <b>(b) + Me(OH)<sub>n-1</sub>(H<sub>2</sub>O)</b>	Condensation par ololation	Pont hydroxo + alcool (4) Ou Pont hydroxo + eau (5)
<b>Me(OH)<sub>n</sub> + Me(OH)<sub>n-1</sub>(ROH)</b> Ou <b>Me(OH)<sub>n</sub> + Me(OH)<sub>n-1</sub>(H<sub>2</sub>O)</b>	$\rightarrow$	$(\text{OH})_{n-1}\text{Me} - \text{OH} - \text{Me(OH)}_{n-1} + \text{ROH} \text{ (4)}$ Ou $(\text{OH})_{n-1}\text{Me} - \text{OH} - \text{Me(OH)}_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \text{ (5)}$

Un sol est constitué d'espèces oligomériques dispersées dans un solvant et se comporte comme un liquide. La cinétique de transition entre le sol et le gel dépend de la nature des précurseurs et des conditions expérimentales, comme par exemple la nature du solvant, la température et le pH. Ces réactions entraînent la formation d'un gel constitué d'entités polymériques au sein desquelles ont été formées des liaisons Me-O-Me. La viscosité croît avec le temps, jusqu'à l'obtention d'une rigidité qui elle aussi va évoluer au cours du séchage. Le gel est constitué d'une phase solide qui enchâsse une partie liquide formée du solvant et éventuellement des précurseurs n'ayant pas réagi. Le gel présente un aspect solide et ne flue pas contrairement au sol.

Après la gélification, il existe trois processus de vieillissement :

- 1) La polymérisation : renforcement du réseau par création de ponts oxo.
- 2) Le mûrissement : dissolution et reprécipitation.
- 3) La synérèse : réticulation et rétrécissement du volume conduisant à une expulsion du solvant.

Indépendamment de ce phénomène de vieillissement, il est possible de sécher le gel suivant plusieurs conditions qui sont décrites dans la prochaine partie (*cf infra*).

### 1.1.1.2 Types de séchage

La figure 1-1, issue des travaux de Brinker et Scherer [3], recense les différents procédés et mécanismes de séchage permettant d'obtenir le matériau désiré par la voie sol-gel. Cette figure illustre la multitude de possibilités qu'offre ce procédé. À partir de précurseurs en solution, il est possible d'obtenir une grande variété de matériaux. En utilisant un moule, un gel de plusieurs millimètres, appelés « monolithe », peut être obtenu. Il est aussi possible de créer des poudres constituées de particules de tailles et de formes contrôlées. Pour cela, plusieurs procédés peuvent être utilisés, tels que la précipitation homogène, la transformation de phase ou l'utilisation d'un aérosol. Enfin, comme cela est envisagé dans cette étude, des fibres ou des films peuvent être réalisés par évaporation rapide des solvants.

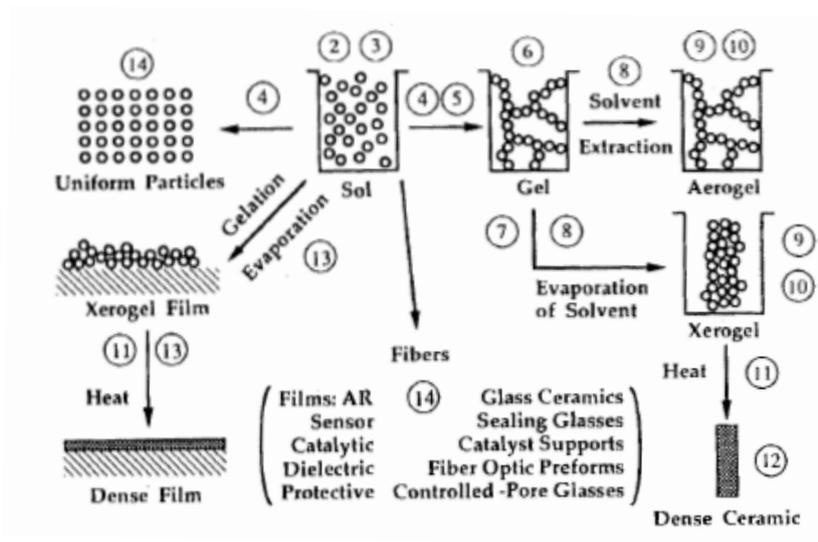


Figure 1-1 : Mécanismes de séchage du revêtement et matériaux obtenus [3].

En fonction de la méthode de séchage, il est possible de séparer les gels formés en deux catégories.

1. Si une pression élevée est appliquée sur le revêtement pendant le séchage, les conditions sont dites « supercritiques ». Dans ce cas, le réseau ne se contracte pas. Le revêtement ainsi formé est nommé aérogel. Le matériau est extrêmement poreux et possède une faible densité, de l'ordre de  $2 \text{ g.cm}^{-3}$  [6].
2. Lorsqu'une méthode de séchage « classique » est utilisée, le réseau se contracte d'un volume compris entre 5 et 10 fois le volume initial. Le solvant est évacué de la structure via les pores du réseau par capillarité, ce qui induit un processus de contraction-déformation et une densification du revêtement. Le gel est appelé « xérogel ». Si le séchage est trop rapide, le gel peut se fragmenter ou se fissurer sous l'apparition de tensions internes. Cette deuxième voie est celle utilisée par SOCOMORE. C'est pourquoi le séchage et le

développement des contraintes résiduelles liées au procédé ont été suivis. La méthode utilisée est développée dans la partie I.2 et les résultats présentés dans la partie I.3.

Après cette étape de séchage, un post traitement thermique peut être réalisé sur les xerogels ou particules obtenus, afin d'obtenir une structure dense de type céramique (procédé de frittage).

Contrôler le séchage est donc primordial. En fonction des conditions, plusieurs types de matériaux peuvent être réalisés. Une autre façon de modifier le procédé est de faire varier le catalyseur [11]. En effet, celui-ci a un rôle important, car il accélère les réactions d'hydrolyse et de condensation de manières différentes. Au final cela se traduit par une modification de la vitesse de gélification et de la morphologie du matériau. Deux types de catalyse sont rencontrés : la catalyse acide et la catalyse basique.

### 1.1.1.3 Influence du pH

Les vitesses relatives des réactions de condensation et d'hydrolyse peuvent être représentées en fonction du pH. Un exemple est donné pour le tetraethylorthosilicate (TEOS) sur la figure 1-2, réalisé par Jaubert [12] et tiré du travail de Brinker et Scherer [3]. Cette figure met en évidence l'influence que peut avoir le pH sur les réactions d'hydrolyse et de condensation. Cet exemple n'est pas représentatif de l'ensemble des réactions sol-gel. Cependant, à pH acide et basique, des mécanismes généraux de réaction peuvent être expliqués.

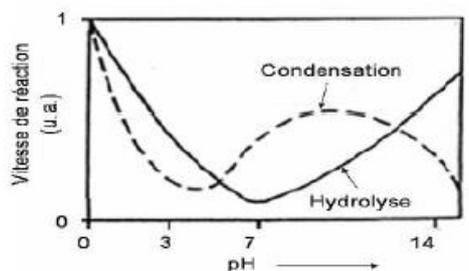


Figure 1-2 : Vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH dans le cas du TEOS.

Premièrement, lorsque le pH est basique, la réaction de condensation est favorisée vis-à-vis de la réaction d'hydrolyse. On observe une nucléation qui amène à la formation d'une solution colloïdale. Ce type de catalyse favorise la formation d'amas fortement condensés voire une précipitation. Ce type de catalyse est à privilégier dans le cas d'élaboration de poudres.

Au contraire si le pH est acide, la réaction d'hydrolyse est favorisée vis-à-vis de la réaction de condensation. On observe une croissance du réseau, ce qui amène à la formation d'une solution polymérique. La condensation n'est favorisée qu'en bout de chaîne ce qui conduit à une faible réticulation. La vitesse de condensation diminue en même temps que le pH. Le solvant a ainsi plus de temps pour s'évaporer, la réticulation est moins importante et le film est plus dense. Cette voie est privilégiée pour réaliser des revêtements. Dans cette étude, ces films sont de type « hybride ».

### I.1.1.4 Matériau hybride organique inorganique

Si l'on associe des composés organiques aux composés minéraux, il est possible de créer des composés hybrides organiques inorganiques (OIH : Organic Inorganic Hybrid) aux propriétés multiples. Selon Sanchez et Ribot [13], il est possible de séparer ces composés hybrides en trois catégories suivant la nature des liaisons entre la partie organique et la partie inorganique (figure 1-3) :

- OIH de classe I : Liaisons faibles (Hydrogène, Van der Waals, ionique).

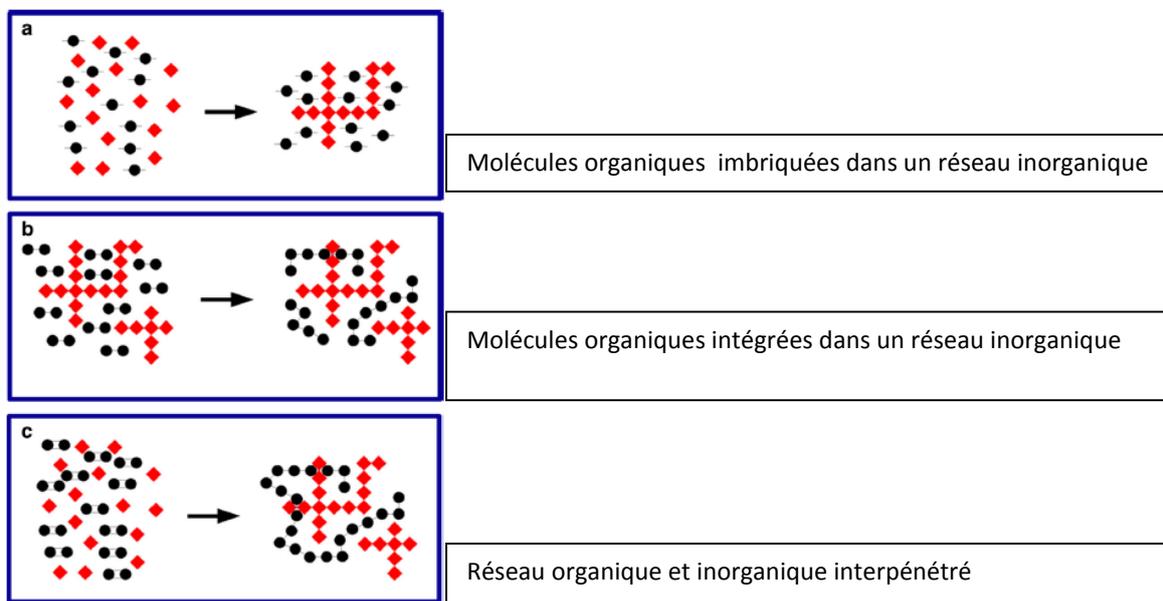


Figure 1-3 : Interactions entre partie organique et partie inorganique pour OIH de classe 1, disques noirs : molécules organiques, losanges rouges : molécules inorganiques [10].

Les parties organique et inorganique sont imbriquées à l'échelle moléculaire, mais il n'existe pas de liaison forte entre elles. On parle de structure hôte-invité. Ce type de matériau peut être obtenu par exemple en ajoutant une résine époxydique à un sol [14].

- OIH de classe II : Liaison covalente entre la partie organique et la partie inorganique.

Les parties organique et inorganique sont imbriquées à l'échelle moléculaire et il existe des liaisons fortes entre elles. La ténacité (résistance à la fissuration) est améliorée et il est possible dans ce cas d'augmenter l'épaisseur du gel synthétisé. La partie organique peut avoir deux rôles :

- Modificatrice : dans ce cas elle confère de nouvelle(s) propriété(s) au revêtement (figure 1-4).

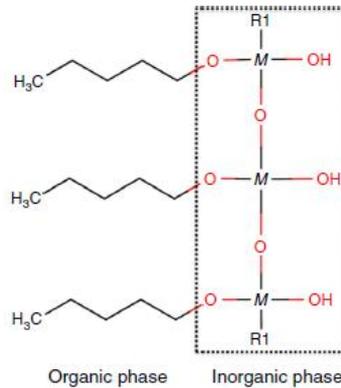


Figure 1-4 : Composé hybride organique inorganique de classe II avec une partie organique modificatrice [10].

- Formatrice : elle permet la formation d'un réseau interpénétré (figure 1-5).

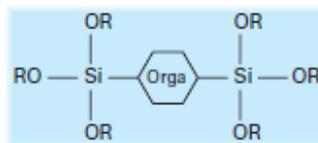


Figure 1-5 : Composé hybride organique inorganique de classe II avec une partie organique formatrice [6].

- OIH de classe III : Liaisons faibles et liaisons covalentes.

Cette catégorie est un mélange des deux premières catégories. Les parties organiques et inorganiques sont à la fois reliées par des liaisons faibles et par des liaisons covalentes (figure 1-6).

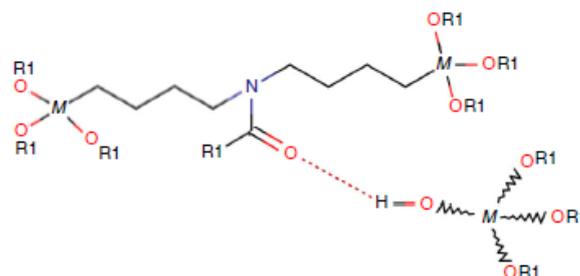


Figure 1-6 : Composé hybride organique inorganique de classe III [10].

Ce type de matériau hybride est classiquement utilisé dans l'industrie des traitements anticorrosifs des métaux [15]. Le prochain paragraphe traite plus particulièrement de ce sujet.

### ***1.1.2 Procédé sol-gel pour l'anticorrosion de l'acier***

La durabilité des matériaux est une problématique importante qui intéresse grandement la communauté scientifique depuis plusieurs années. Des travaux montrent les potentialités intéressantes du procédé sol-gel pour des applications anticorrosion. En effet cette technique peut constituer une alternative aux couches de conversion à base de Chrome(VI). Ces dernières étaient classiquement utilisées dans l'industrie et réputées efficaces, mais elles ont été classées CMR (Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique) par la réglementation européenne REACH (Registration Evaluation Authorization of CHemicals). Celle-ci impose aujourd'hui la substitution totale des composés à base de Cr(VI) par des produits non CMR.

D'après l'étude de Bonino *et al.* [15], les gels les plus avancés en terme de développement industriel sont les revêtements protecteurs de type barrière incluant un promoteur d'adhérence pour peinture. Il a été démontré dans ce cas qu'une augmentation de l'adhérence entre le substrat et le dépôt améliorerait l'efficacité de la couche barrière anticorrosion [16]. Une autre voie de recherche est l'emploi de silanes modifiés, possédant par exemple un inhibiteur de corrosion, afin d'apporter une protection active en cas d'attaque localisée du revêtement. Ces deux axes de recherches seront approfondis, mais l'étude se concentrera sur les matériaux préparés par sol-gel assurant un rôle dans la protection de l'acier contre la corrosion, en vue de répondre plus précisément aux besoins de l'industriel et aux objectifs de l'étude.

#### ***1.1.2.1 OIH de classe II utilisés pour l'anticorrosion de l'acier***

Les OIH de classe II sont connus depuis plusieurs années et leur utilisation a gagné l'industrie notamment en tant que traitement de surface promoteur d'adhérence pour les métaux. Ils ont été d'abord étudiés par Pluddemann [17] qui leur a donné le nom d'agent de couplage silane. Ils sont issus de précurseurs de structure  $X_3Si(CH_2)_nY$ , où X représente un groupe fonctionnel qui subit une hydrolyse pour former un silanol. Celui-ci se lie avec des composés inorganiques. Y représente un groupe fonctionnel comme du chlore, des amines primaires ou secondaires ou un groupe vinylique. La méthode d'application standard est un dépôt du sol suivi par une réaction immédiate de condensation avec un groupe hydroxyle présent à la surface du substrat métallique pour former une liaison siloxane stable.

Plusieurs brevets [18], [19], traitent de l'utilisation combinée de précurseurs organosilane et organométallique, tels que le (3-glycidioxypropyl)triméthoxysilane,  $(C_6H_{11}O_2)Si(OCH_3)_3$  noté GPTMS) et le tétra-1-propoxide  $(Zr(OC_3H_7)_4$ , noté ZrTPO), afin d'obtenir un gel promoteur d'adhérence. Le film, appliqué seul, ne fournit alors que peu ou pas de résistance à la corrosion, mais favorise l'adhérence par l'intermédiaire de l'agent de couplage organométallique à la surface du métal. La fonction époxy du précurseur GPTMS permet l'accroche au système peinture (peinture époxydique par exemple) alors que sa partie inorganique et le précurseur ZrTPO assurent la liaison avec le substrat métallique. Le sol est appliqué sur la surface par immersion, pulvérisation ou trempage, puis séché pour former le film. Il s'agit d'une solution diluée avec des concentrations d'environ 2 % en volume de GPTMS et 1 % en volume de ZrTPO. Le catalyseur utilisé est de l'acide acétique, ses proportions varient en fonction du solvant utilisé. Un exemple est donné pour l'isopropanol avec une concentration volumique de 1 %, le reste du sol étant constitué d'eau distillée. L'épaisseur des gels

ainsi créée ne dépasse pas 500 nm et s'ils constituent une base d'accroche pour une peinture, l'application du primaire doit être réalisée rapidement après le séchage du film.

Des études (Seth and van Ooij, 2004) ont montré que les composés nommés bis-silanes présentent une meilleure protection des surfaces métalliques surtout lorsqu'ils sont utilisés en addition d'un autre composé organo-fonctionnel mono-silane. Les composés bis-silanes sont de la forme  $X_3Si(CH_2)_nY(CH_2)_nSiX_3$  ou  $X_3Si(CH_2)_n(CH_2)_nSiX_3$ . Ils augmentent les performances du revêtement grâce à une couche polysiloxane plus hydrophobe, mais ils autorisent toujours le couplage avec la phase organique via le groupe fonctionnel Y ou l'ajout d'un deuxième composé, de type mono-silane. Ces mélanges de composés à base de silanes sont habituellement plus performants qu'un film obtenu via un seul précurseur. Le tableau 1-2 [20] regroupe différents bis-silanes utilisés et leur abréviation associée. Certains mélanges sont aussi performants que des couches chromatées, utilisées habituellement avant le système peinture, comme les revêtements obtenus à partir de bis-1,2-(triéthoxysilyl) ethane (BTSE) et de bis-sulfure [21] ou de bis-amino et de Vinyltriacetoxy silane (VTAS) [22].

Tableau 1-2 : Exemples de bis-silanes utilisés comme traitement de surface pour applications anticorrosion [20].

Material	Structure	Abbréviation
<b>Mono-silanes</b>		
Vinyltriacetoxy silane	$CH_2=CH-Si(OCOCH_3)_3$	VTAS
<b>Bis-silanes</b>		
Bis-1,2-(triéthoxysilyl) ethane	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2-Si(OC_2H_5)_3$	BTSE
Bis-[triméthoxysilylpropyl]amine	$(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$	Bis-amino
Bis-[triéthoxysilylpropyl]tetrasulfide	$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$	Bis-sulfur
<b>Universal mixtures</b>		<b>Ratio</b>
Bis-sulfur/bis-amino		3/1
Bis-amino/VTAS		e.g., 5/1

Un des inconvénients limitant l'utilisation des films hybrides comme revêtement anticorrosion dans l'industrie est la réversibilité de la réaction de condensation de la liaison Si-O-Me du substrat à sa surface. En effet, malgré le caractère hydrophobe du revêtement, de l'humidité peut atteindre l'interface et éventuellement rompre cette liaison via le déplacement de l'équilibre de condensation vers la formation de groupements silanols (réaction 3 du tableau 1-1). Afin de limiter ce phénomène, il est important d'augmenter le nombre initial de liaisons Si-O-Me. D'autres méthodes sont explorées comme la formulation d'une couche plus épaisse (et donc barrière) ou l'ajout d'inhibiteurs de corrosion ou d'autres composés de taille nanométrique à l'intérieur du gel.

Le brevet déposé par Le Blanc [23] traite notamment d'un gel épais (entre 500 nm et 20  $\mu m$ ), aux propriétés anticorrosion améliorées, via l'utilisation d'un sol dit «concentré». La teneur totale en précurseurs organosilane et organométallique dépasse dans ce cas 30 %, grâce à l'utilisation d'environ 5% de catalyseur.

## I.1.2.2 Films de siloxanes modifiés

Les comportements mécaniques et anticorrosion des revêtements de siloxane peuvent être améliorés en les modifiant ou les renforçant via différentes méthodes. En effet, ceux-ci possèdent certains inconvénients comparés aux couches de conversion à base de chrome. Ils sont souvent fins (200 à 300 nm), ce qui limite leur effet protecteur à long terme lorsqu'ils sont utilisés sans système peinture. Ils ne possèdent pas intrinsèquement d'effet d'auto-cicatrisation et enfin, ils sont incolores. Ce dernier point renseigne visuellement sur le recouvrement au moment de l'application, puis sur son vieillissement. Des charges peuvent être ajoutées au film afin d'augmenter son épaisseur, ses propriétés mécaniques et donc ses propriétés anticorrosion. Il peut s'agir de nanoparticules d'alumine et/ou de silice [24], ou de nanoparticules d'argiles pour augmenter l'effet barrière du revêtement [25]. Il existe alors une concentration en charge optimale à ne pas dépasser pour garder des propriétés intéressantes. L'étude de Palanivel *et al.* [26] a ainsi montré qu'en dessous de 15 ppm, une augmentation de la concentration en particules de silice diminuait le courant de corrosion d'un système aluminium revêtement. Cependant, pour une concentration plus importante cette propriété barrière, bénéfique en vue d'une protection anticorrosion, diminue (figure 1-7).

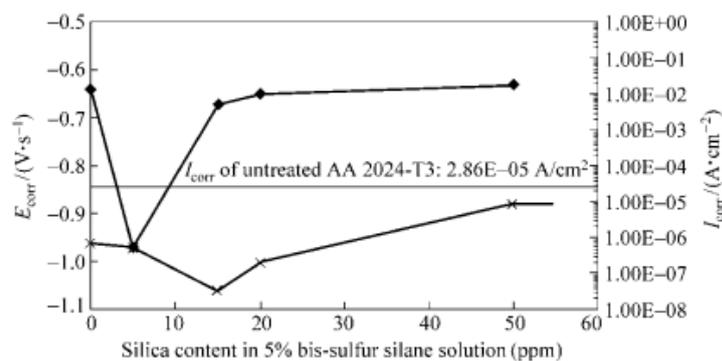


Figure 1-7 : Potentiel de corrosion (losanges) et courant de corrosion (croix) d'un traitement de surface silane bisulfure déposé sur aluminium (AA2024-T3) en fonction du pourcentage de charge en silice [26].

L'ajout d'inhibiteurs peut aussi permettre d'augmenter la protection du substrat contre la corrosion en provoquant un effet d'auto-cicatrisation. Ces inhibiteurs sont libérés lorsque la corrosion démarre (au niveau d'un défaut ou d'une rayure). Plusieurs inhibiteurs peuvent être utilisés comme le chlorure de zinc [27], mais les plus employés dans la littérature sont ceux à base de sel de terre rare comme le nitrate de cérium [28]. L'efficacité de ces inhibiteurs dépend de plusieurs facteurs comme : leur solubilité dans le sol, leur compatibilité avec le silane et la perméabilité du film préparé par sol-gel.

L'ajout de colorant peut se révéler utile lors du procédé, notamment pour s'assurer que le sol a été correctement appliqué. Il peut s'agir par exemple de colorant de type xanthène. Le choix de celui-ci doit être réalisé avec attention. En effet, s'il est mal sélectionné, il peut entraîner une perte des propriétés d'adhérence du revêtement après immersion [20].

### 1.1.2.3 Préparation de surface avant application du sol

Un des aspects importants pour améliorer les interactions entre le sol et la surface métallique est la préparation de cette surface. En effet, le nettoyage du substrat avant dépôt est une étape critique dans le processus de formation des liaisons Si-O-Me. Les effets sur le revêtement de différents nettoyages ont été étudiés par Sabata et *al.* [29] et Child et van Ooij [24]. Ces articles ont rapporté que les nettoyages acides ou neutres sont moins efficaces, comparés aux nettoyages alcalins à cause de leur teneur moindre en groupes hydroxyles à la surface du substrat. Ce qui est en accord avec la théorie des liaisons chimiques de Plueddemann, qui explique que les surfaces présentant une forte concentration de groupes hydroxyles sont les plus réactives vis-à-vis du sol et les plus propices à l'établissement de liaisons Si-O-Me par condensation avec les groupes hydroxyles de surface.

Les interactions entre le film préparé par sol-gel et le métal dépendent donc des espèces générées à la surface du métal par le nettoyage. C'est pourquoi des protocoles de nettoyage doivent être testés et mis au point. Par exemple, les substrats sont dégraissés grâce à un solvant organique, tel que l'éthanol ou l'acétone pendant 3 à 5 minutes, sous agitation ultrasonique. Ensuite ils sont nettoyés par trempage dans une solution alcaline diluée, à une température de 60 – 70 °C pendant 3 à 5 minutes avant d'être rincés avec de l'eau déminéralisée, puis d'être séchés à l'air sec [20]. Les échantillons nettoyés doivent avoir une très bonne mouillabilité sur toute leur surface vis-à-vis du solvant utilisé afin d'obtenir des films réguliers, sans phénomène de retrait au séchage. L'utilisation de tensioactifs adaptés peut permettre d'améliorer ce mouillage (tensioactifs non-ioniques tels que les alcools gras éthoxylés [23]).

### 1.1.3 Promoteurs d'adhérence envisagés

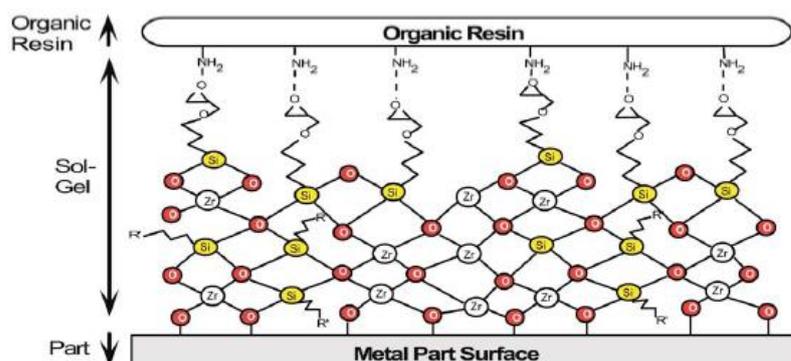


Figure 1-8 : Schématisation d'un revêtement sol-gel appliqué sur surface métallique et recouvert d'une résine organique [30].

Des études préliminaires, engagées par SOCOMORE, ont permis de mettre en évidence les apports de l'utilisation sur acier d'un revêtement à base de sol-gel comparé à un traitement mécanique de type sablage.

Cependant, plusieurs revêtements préparés par voie sol-gel permettant la promotion de l'adhérence des systèmes peintures, peuvent être envisagés. Comme précisé précédemment, des

gels hydrides sont généralement utilisés (figure 1-8). Différents paramètres peuvent être modifiés tels que la formulation, la densité du réseau et l'épaisseur du revêtement qui peut varier de 0,1 à 25  $\mu\text{m}$ . Si la formulation exacte du sol ne peut être dévoilée par respect de la confidentialité industrielle, quelques informations peuvent être données.

### *1.1.3.1 Données fournies par l'industriel*

Les formulations de sols envisagées sont développées par SOCOMORE. Ce sont des formulations de base aqueuse et sans composés toxiques. Elles peuvent s'appliquer par pulvérisation et ne nécessitent pas d'investissements lourds. Elles permettent la formation de gels hydrides sur de nombreux substrats. Par retour d'expérience, ces revêtements présentent une bonne adhérence sur de nombreux substrats : substrats métalliques (aluminium, acier, titane...) ou composites.

Le sol employé dans cette étude est constitué de : Glycidyl3-(triméthoxysilyl)propyléther (GLYMO), de zirconium tetra-1-propoxide (ZrTPO) et d'autre(s) précurseur(s), dont un contenant une fonction réactive amine et un contenant une fonction thiol. Ce sol est obtenu en mélangeant ces précurseurs en présence d'un catalyseur acide pendant une heure.

À partir de ces informations fournies par l'industriel, une recherche bibliographique a été réalisée afin de décrire plus précisément le revêtement. Tout d'abord, l'intérêt de l'utilisation de certains précurseurs dans la formulation du sol a été examiné. Puis, une revue des différentes réactions entraînant la formation du gel a été réalisée.

### *1.1.3.2 Fonctions organiques des précurseurs hybrides utilisés*

Plusieurs études se sont portées sur l'intérêt des groupements fonctionnels amine, thiol et époxy sur les propriétés de revêtements hybrides.

**Tableau 1-3 : Résultats d'essais d'adhérence plot d'un système comprenant un traitement de surface hybride et une résine époxydique en fonction de la concentration en amine dans le traitement de surface [31]. À titre de comparaison, les résultats obtenus traitement de surface sont : 4,12 MPa et rupture cohésive.**

Concentration amine (%)	Adhérence plot (MPa)	Type de rupture
1	4,89	Adhésive
3	6,89	Cohésive
5	5,23	Cohésive

Bera *et al.* ont notamment étudié l'influence de ces trois groupements sur les propriétés anticorrosion et d'adhérence de revêtements hybrides déposés sur acier galvanisé [31]. Ils ont montré que les précurseurs possédant ces groupements peuvent se greffer à une résine époxydique. Les performances du composé hybride sont à chaque fois supérieures à la matrice seule (la partie

inorganique pouvant se greffer à la surface métallique, comme expliqué précédemment). De plus, la fonction amine étant plus réactive, elle permet une plus forte réticulation entre la résine et le réseau inorganique, entraînant une augmentation des performances du revêtement (mécanismes détaillés dans la partie I.1.3.3). Cependant, au-delà d'une certaine concentration (3 % dans leur étude) ces performances diminuent (tableau 1-3).

Les fonctions réactives des silanes consommeraient un excès de groupement époxydique de la matrice, ce qui entraînerait une diminution de son degré de polymérisation. Par ailleurs, les résultats d'adhérence et de performance anticorrosion pour le silane comportant la fonction thiol sont moins bons. En effet, cette fonction est moins réactive vis-à-vis de la matrice époxydique, ce qui diminuerait la quantité de silanes greffés et donc les performances du revêtement. Selon les auteurs, cela serait lié à une incompatibilité chimique entre la liaison sulfure hydrophobe et le réseau époxydique hydrophile.

Ramezanzadeh *et al.* ont, de leur côté, évalué l'influence de la fonction amine dans un traitement de surface hybride sur l'adhérence d'un revêtement époxydique [32]. Pour cela, ils ont fait varier la concentration du précurseur 3-aminopropyltriéthoxysilane (portant cette fonction) dans un mélange d'alcool, d'eau et contenant le précurseur tetraéthylorthosilicate. Ils ont pu conclure que cette fonction avait un rôle bénéfique sur la mouillabilité du sol sur la surface métallique, tout en augmentant la mouillabilité de la peinture sur le gel. De plus, comme expliqué précédemment, la fonction amine permet la création de liaisons covalentes avec la fonction époxy du revêtement.

Dans une étude similaire réalisée sur un substrat aluminium et évaluant l'impact de la fonction thiol, Bera *et al.* ont mis en évidence l'effet bénéfique de ce groupement sur un film hybride [33]. En effet, ce groupement permettrait d'améliorer l'effet anticorrosion du gel grâce à sa nature hydrophobe. Une partie des fonctions thiol réagirait en surface du substrat métallique avec les fonctions hydroxydes, l'autre partie s'orienterait vers la surface libre du revêtement, ce qui modifierait l'état de surface du gel.

Les gels et revêtements étudiés sont tous issus du mélange de précurseurs en solution hydroalcoolique. Lors de cette étape précédant le dépôt du sol, un certain nombre de réactions peuvent se produire.

### I.1.3.3 Réactions chimiques à l'état liquide

Cette étape de mélange est classiquement appelée « solution aging » [34]. Selon les conditions chimiques, elle peut être nécessaire pour obtenir un produit plus stable [35] ou un revêtement aux propriétés souhaitées [36], [37]. Pendant ce laps de temps, un certain nombre de réactions ont lieu.

Tout d'abord, les réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs se produisent tout au long du procédé. Ces réactions ont été détaillées dans la partie I.1.1.1.

Ensuite, des mécanismes de réaction propres aux précurseurs utilisés et aux fonctions qu'ils portent peuvent intervenir. Ainsi, la fonction époxydique du précurseur GLYMO réagit avec la fonction amine d'un autre précurseur de type AEPTMS (N-[3-(Triméthoxysilyl)propyl]éthylènediamine) pour former un réseau organique (figure 1-9) [38]–[40]. Cette fonction amine peut aussi jouer un rôle sur la formation du réseau inorganique en catalysant

les réactions de condensation [38]. Ce mécanisme serait lié au caractère faiblement basique de la fonction [41]. L'augmentation de la proportion des précurseurs amines engendre une augmentation de la condensation du gel. Cela pourrait aussi augmenter l'aptitude du revêtement à absorber l'eau de l'environnement extérieur, ce qui accélérerait la réaction de polymérisation époxy-amine [42]. La fonction thiol pourrait aussi avoir une influence sur la réaction époxy-amine. En effet, des réactions d'addition thiol-époxy peuvent se produire en présence d'amines tertiaires nucléophiles [43].

Enfin, toutes ces réactions propres au sol peuvent s'accompagner d'une oxydation du substrat et une évaporation des composés volatils. Ce passage de l'état liquide à l'état gazeux devient le mécanisme de transformation prépondérant après dépôt du sol [34], entraînant la transition sol-gel.

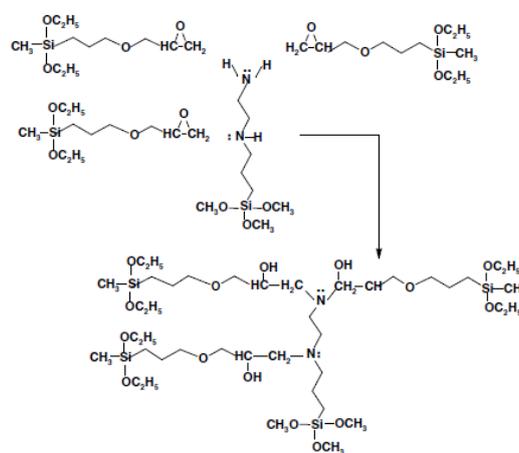


Figure 1-9 : Formation d'un réseau organique inorganique par réactions époxy-amine des groupements organiques de précurseurs [38].

### ***1.1.4 Procédé sol-gel : mécanismes de séchage à température ambiante***

Les mécanismes conduisant à la transition de l'état liquide à l'état gel sont bien connus et développés dans la littérature. Les différentes réactions d'hydrolyse-condensation s'accompagnent de l'évaporation du ou des solvant(s), comme expliqué précédemment. Parmi les différentes techniques de dépôt, le trempage-retrait (dip coating) et l'enduction centrifuge (spin coating) [3], [34], [44], [45] sont les plus étudiés. Malgré leurs différences, les mécanismes de base de condensation et d'évaporation du film humide restent les mêmes. Lorsque le sol est déposé, la grande surface d'échange créée avec l'atmosphère induit un équilibre rapide des espèces volatiles entre la couche et l'atmosphère. Par conséquent, l'évaporation est le principal phénomène responsable de l'évolution de la composition du film. Cependant, ce phénomène peut déclencher ou être accompagné d'autres effets, tels que l'absorption d'eau, ou l'écoulement visqueux. L'évaporation s'accompagne également de la solidification du film par la réticulation de sous-unités favorisée par le rassemblement spatial. Le système évolue dynamiquement en composition et en distribution spatiale, ce qui complique la modélisation. Néanmoins, à partir d'hypothèses, plusieurs auteurs ont pu obtenir des résultats pour clarifier les mécanismes au cours du processus de séchage [46]–[49].

Cairncross *et al.* ont réalisé une simulation du procédé de séchage-réaction du tétraméthylorthosilicate (TMOS) en solution hydroalcoolique et catalyse acide [46]. Ils ont pris en compte le rôle de la convection, de la diffusion et des réactions chimiques pour établir leur modèle. Ils l'ont ensuite résolu grâce aux méthodes de Galerkin (permettant de transformer le problème continu en problème discret) et éléments finis. Ils ont ainsi calculé le point de gel théorique en s'appuyant notamment sur les travaux de Brinker et Scherer [3] pour fixer le taux de conversion nécessaire. Ce rapport correspond à la fraction de précurseurs qui a réagi pour former le réseau inorganique. Ils ont pu montrer que le point de gel pouvait intervenir avant, pendant ou après l'évaporation des solvants, ce qui entrainerait un changement de microstructure du gel. Par exemple, lorsque l'évaporation n'est pas limitée par les conditions extérieures, la concentration en réactifs et produits varie avec l'épaisseur (Figure 1-10). L'alcool et l'eau, présents initialement en solution, sont aussi des produits des réactions de condensation. Ils sont plus volatiles que les précurseurs, ce qui accélère les réactions à la surface du sol. Dans ce cas et si le revêtement est suffisamment épais, il est possible que la surface du sol se solidifie avant l'intérieur en formant une peau. On parle alors de « skinning ».

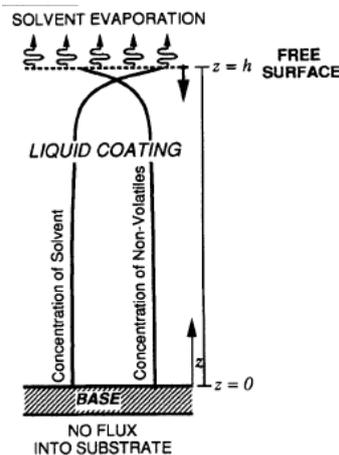


Figure 1-10 : Évolution de la concentration en réactifs et produits dans le gel lors du séchage [46].

Les auteurs ont utilisé deux paramètres pour fixer leur condition de séchage et de réaction : le nombre de Damköhler ( $Da$ ) qui représente la vitesse de réaction chimique divisée par la vitesse de diffusion dans le liquide et le nombre de Biot ( $Bi$ ) qui représente la résistance de transfert de masse interne divisée par la résistance au transfert de masse externe. Ils ont ainsi montré numériquement qu'en modifiant les conditions ambiantes de séchage (correspondant au nombre  $Bi$ ) ou la cinétique de réaction (correspondant au nombre  $Da$ ), le procédé de séchage était modifié. Ils ont pu créer des cartes de régimes de séchage en fonction de ces paramètres (figure 1-11).

Ces changements de régime de séchage devraient logiquement entrainer une modification de la structure du gel. En effet, lorsque l'évaporation est lente devant la vitesse de réaction chimique, le réseau se forme avant évaporation complète des solvants. Cela implique la formation d'un revêtement très condensé, car l'étape de condensation peut se dérouler avant la fin du séchage. Celui-ci est également peu dense, en raison de l'incorporation de solvant dans le gel. Au contraire, lorsque la vitesse d'évaporation est grande, la structure du gel n'a pas le temps de se former avant séchage. Le revêtement serait alors moins condensé et avec moins de contraintes résiduelles.

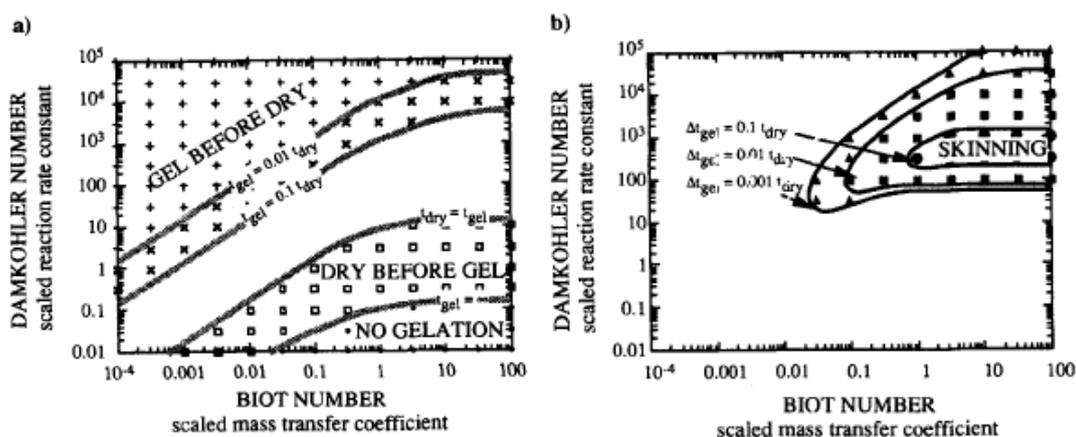


Figure 1-11 : Carte des régimes de séchage d'un revêtement en fonction du nombre de Biot et de Damkohler. a) Type de séchage. b) Phénomène de skinning. [50].

Le séchage d'un sol est un mécanisme complexe résultant des réactions chimiques de condensation et de l'évaporation des solvants. L'existence d'une variété conséquente de revêtements entraîne une multitude de phénomènes de séchage. De plus, pour un revêtement donné, plusieurs phénomènes peuvent se produire en fonction des conditions ambiantes de mise en œuvre [46], [50]–[53].

### I.1.5 Conclusion

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence que la réalisation d'un traitement de surface chimique était un procédé multi-étapes.

Tout d'abord, le travail de formulation, réalisé en amont, permet d'ajuster les propriétés du revêtement. Dans le cadre de l'étude, l'industriel a choisi de travailler avec un traitement de surface hybride organique inorganique de classe II, déposé par voie sol-gel et menant à la formation d'un xerogel. Ce choix se justifie par des études préliminaires prometteuses, associées à un intérêt certain de la communauté scientifique et industrielle pour cette technologie. Le sol est constitué de plusieurs précurseurs en solution hydroalcoolique. Il est composé notamment de précurseurs hybrides possédant les fonctions époxy et amine. Celles-ci permettent la création d'un réseau hybride organique inorganique dense tout en améliorant les propriétés mécaniques du film d'une part et la tenue du revêtement avec la peinture de type époxydique d'autre part. Le sol est aussi constitué d'un précurseur possédant la fonction thiol. Celle-ci pourrait permettre d'améliorer la propriété anticorrosion du revêtement, tout en ajustant la mouillabilité du sol.

Ensuite, préalablement au dépôt, la surface doit être nettoyée. Cette préparation de surface est primordiale. Afin d'améliorer la tenue du gel, deux paramètres semblent importants. Premièrement, la surface doit posséder un nombre maximum de groupements hydroxyles, afin de favoriser les réactions de condensation entre le substrat et le revêtement. Deuxièmement, il doit y avoir une bonne mouillabilité entre le sol et le substrat pour obtenir un film régulier. L'état de surface avant dépôt du sol sera étudié par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) lors de la campagne expérimentale décrite dans la suite de ce chapitre.

Puis, après dépôt par pulvérisation (« spray coating »), le sol est laissé dans les conditions ambiantes du laboratoire (ou de la chambre de dépôt) pour une étape de séchage. Si le procédé de dépôt est fixé par l'industriel pour des raisons pratiques, l'étude de l'étape de séchage semble particulièrement intéressante. En effet, entre le dépôt du sol et son recouvrement par la peinture, celui-ci est laissé à l'air libre pendant environ une heure. Cette durée approximative a été déterminée par des essais préliminaires d'adhérences réalisés par l'industriel. Durant ce temps de séchage, plusieurs mécanismes permettant le passage du sol à l'état de gel se produisent (détaillés dans les parties I.1.1.1, I.1.3.3 et I.1.4). Des études numériques ont montré qu'une modification des conditions ambiantes pouvait entraîner une modification du régime de séchage et donc une modification du gel. Un des objectifs de cette étude est d'apporter des données expérimentales traitant de l'influence des conditions ambiantes de séchage sur le gel formé afin d'évaluer l'influence de ces paramètres sur le dépôt développé par SOCOMORE. Pour cela, les effets de la température ambiante et de l'humidité relative sur la transition sol-gel sont étudiés : *in situ* par analyses IRTF et post gélification par analyses XPS. Des essais de suivi gravimétrique sont également effectués par DVS, cet appareil est généralement utilisé pour caractériser la diffusion de l'humidité dans les matériaux. Cette nouvelle méthode pour caractériser les cinétiques de séchage du sol est très efficace pour étudier l'influence de différentes atmosphères.

Enfin, la formation d'un xerogel entraîne l'apparition de contraintes résiduelles liées à la contraction du revêtement. Celles-ci peuvent se montrer dramatiques pour le gel lorsqu'elles mènent à sa fissuration ou à son décollement. Une méthodologie, permettant d'évaluer leur niveau, est développée. Elle s'appuie sur la mesure du rayon de courbure de substrat de faible épaisseur par traitement d'image et le développement d'un modèle semi-analytique thermo-mécanique.

Le travail d'analyse bibliographique permet donc de mettre en évidence trois axes de recherche particulièrement intéressants :

- la préparation de surface avant dépôt,
- la cinétique de séchage du sol en fonction des conditions ambiantes d'application,
- le développement des contraintes pendant la transition sol-gel.

Toutes les méthodes de caractérisation utilisées sont développées dans la prochaine partie.

## I.2 Matériels et méthodes

### I.2.1 Préparation des échantillons

Le sol est fourni par SOCOMORE. Comme expliqué dans la partie I.1, il s'agit d'un revêtement hybride organique inorganique utilisé comme traitement de surface avant la peinture. Ce promoteur d'adhérence crée des liaisons covalentes par réaction de condensation entre des groupes hydroxyles présents à la surface du substrat métallique et des précurseurs hydrolysés. La partie organique du revêtement réagit avec le primaire du système peinture pour former des liaisons covalentes.

Le substrat utilisé est un acier au carbone de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Deux types de substrat sont préparés en fonction des tests de caractérisation (figure 1-12). Des disques sont découpés dans des feuilles d'acier pour obtenir un échantillon ayant une surface à traiter d'environ 50  $\text{mm}^2$  (diamètre de 8 mm). L'analyse des contraintes est réalisée sur des échantillons rectangulaires de 5 mm de largeur et 50 mm de longueur. Tous ces substrats sont nettoyés avec une solution diluée d'acide phosphorique et rincés à l'eau tiède (60 °C) avant d'être séchés à l'air comprimé, conformément à la méthode développée par SOCOMORE. La surface des substrats est caractérisée par analyses XPS et comparée à celle n'ayant subi qu'un simple nettoyage en bain à ultrason d'éthanol.



Figure 1-12 : Photo des substrats utilisés pour le suivi gravimétrique et du développement des contraintes résiduelles de la transition sol-gel.

Le sol est obtenu en mélangeant les précurseurs dans une solution hydroalcoolique pendant une heure. Il est ensuite appliqué à la surface du substrat acier nettoyé, par pulvérisation, afin d'obtenir une masse contrôlée (d'environ 3 mg pour le substrat en forme de disque).

### I.2.2 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

Le principe de mesure XPS est rappelé dans l'annexe 2. Les appareils utilisés lors des essais sont des spectrophotomètres Kratos Axis Ultra et Axis Nova avec une source monochromatique d'aluminium Al  $K_{\alpha}$  (1486,6 eV) fonctionnant à 150 W avec un neutraliseur de charge. Dans ces conditions, la surface analysée est d'environ 700  $\mu\text{m}$  par 400  $\mu\text{m}$ . Les spectres larges sont collectés entre 0 et 1200 eV (énergie de liaison), en utilisant une énergie de passage constante de 160 eV. Les spectres de zones sont enregistrés en utilisant une énergie de passage de 40 eV correspondant à une résolution d'énergie mesurée de 0,1 eV. Tous les spectres de zones sont analysés à l'aide du logiciel CasaXPS (Neal Fairley Copyright © 2005 Casa Software Ltd ; 2005). Ils sont calibrés par rapport au pic

du carbone 1s le plus intense représentant la liaison C-C positionné classiquement à une énergie de liaison de 285 eV. Au moins quatre positions de mesures sont réalisées sur chaque échantillon.

Cette technique est notamment utilisée pour caractériser l'état de surface chimique de l'acier après différentes préparations de surface. Elle est aussi employée pour évaluer la chimie de surface des gels après séchage.

### 1.2.3 Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une méthode de caractérisation très utilisée, que ce soit dans le domaine académique ou dans le domaine industriel. Son principe de fonctionnement, ainsi qu'un tableau des bandes caractéristiques utilisées dans le manuscrit sont présentés en annexe 3.

#### 1.2.3.1 Mode opératoire

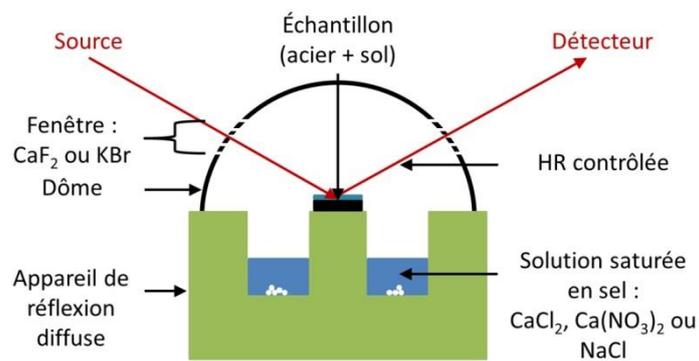


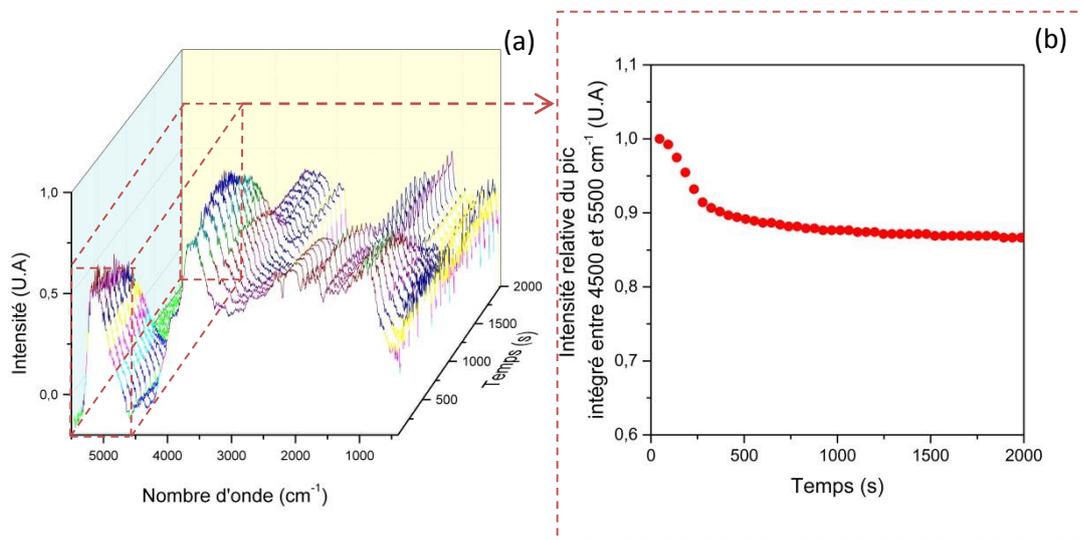
Figure 1-13 : Schéma vu de profil de la chambre environnementale de réflexion diffuse.

Les spectres IRTF sont enregistrés dans la région de  $6000$  à  $600 \text{ cm}^{-1}$ , en utilisant un spectromètre Bruker Vertex 70 et un système permettant la mesure en réflexion diffuse de type Praying Mantis. Pour contrôler l'environnement dans lequel se trouvent les échantillons, ceux-ci sont placés dans une enceinte environnementale avec des fenêtres en  $\text{KBr}$  ou  $\text{CaF}_2$ . La température est réglée à  $22 \text{ °C}$ . Des solutions de sels dissous sont utilisées pour modifier l'humidité relative dans la chambre environnementale (schéma de principe visible sur la figure 1-13). En effet, la pression de vapeur saturante dans un espace clos peut être régulée en utilisant une solution saturée en sels adéquats [54], [55]. Trois sels ont été sélectionnés :  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{NaCl}$  pour fixer respectivement l'humidité relative à 30 %, 50 % et 75 % pour une température de  $22 \text{ °C}$ , [54], [56], [57]. Une dernière expérience est réalisée avec du gel de silice pour obtenir une atmosphère sèche. Les mesures des spectres infrarouges sont enregistrées toutes les minutes avec une résolution spectrale de  $2 \text{ cm}^{-1}$  pendant au moins une heure. Une référence est réalisée dans chaque atmosphère, sans échantillon, préalablement aux expériences. La pseudo-absorbance est enregistrée en tant que  $\log (R_{\text{sample}} / R_{\text{ref}})$  où  $R_{\text{sample}}$  et  $R_{\text{ref}}$  sont la réflectance diffuse de l'échantillon et la référence de réflectance.

### 1.2.3.2 Traitements des spectres

Dans la littérature, plusieurs méthodes de traitement spectral ont été rapportées [58], [59]. L'évolution de l'intensité spectrale totale peut être tracée en fonction du temps, en deux dimensions ou en trois dimensions (figure 1-14 (a)).

L'analyse peut également porter sur l'évolution de l'intensité d'un ou de plusieurs pics caractéristiques [60] (figure 1-14 (b)). Dans ce cas, l'aire du pic est intégrée entre deux bornes minimum et maximum. Cette valeur est souvent normalisée, par exemple par rapport à un pic d'intensité stable, afin de pouvoir comparer cette intensité relative à d'autres études ou à l'évolution d'autres bandes caractéristiques.



**Figure 1-14 :** Exemple de représentations de l'évolution : (a) de l'intensité spectrale en fonction du nombre d'onde et du temps après dépôt et (b) de l'intensité d'une bande caractéristique, intégrée entre deux bornes et normalisée par l'intensité initiale de cette même bande en fonction du temps.

La variation de l'intensité de la bande infrarouge à  $3500\text{ cm}^{-1}$  est étudiée en fonction du temps après le dépôt du sol. Cette large bande (région de  $2700\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ ) est due aux modes d'étirement de la liaison O-H attribués à l'alcool, à l'eau et au groupe silanol du précurseur hydrolysé [61], [62]. Elle recouvre le pic correspondant à la vibration d'allongement de la liaison C-H ( $2700\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ ). En raison de ces attributions multiples, l'évolution de l'intensité de cette bande est choisie comme un indicateur du degré d'avancement de la transition sol-gel qui regroupe l'état d'avancement de l'hydrolyse, de la condensation et de l'évaporation du solvant. Pour chaque spectre, la bande infrarouge est intégrée entre  $2700$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Comme aucun pic constant, commun à tous les échantillons, n'a pu être trouvé, cette intensité est divisée par l'intensité totale du spectre, afin de permettre la comparaison entre échantillons. L'évolution de ces intensités intégrées normalisées est tracée en fonction du temps après le dépôt, à température ambiante (mesurée à  $22\text{ °C}$ ) et pour quatre humidités relatives différentes.

La même procédure est appliquée avec une bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Selon la littérature [63]–[65], cette bande peut être attribuée aux élongations asymétriques des liaisons Si-O-Si. Dans ce cas, le

rapport d'intensité est faible (bande Si-O-Si moins intense que bande -OH). C'est pourquoi l'aire du pic est normalisée à chaque instant par son aire finale (au lieu de l'aire totale du spectre). Ce rapport est tracé en fonction du temps, afin d'obtenir un aperçu de la cinétique.

### ***1.2.4 Gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau (Dynamique Vapor Sorption, DVS)***

La gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau est une technique, qui permet de mesurer de manière précise et continue la masse d'un échantillon placé dans un environnement contrôlé en température et humidité relative. Cet appareil est classiquement utilisé pour suivre les cinétiques de prise en eau ou de désorption de matériaux en environnement respectivement humide ou sec. Après modélisation de cette cinétique, cela permet notamment de remonter à certaines valeurs caractéristiques, telles que le coefficient de diffusion ou la teneur en eau à saturation du matériau. Si cet appareil permet d'étudier le plus souvent la sorption de vapeur d'eau, il peut aussi être utilisé avec une large gamme de solvants.

La cinétique de séchage des sols est suivie grâce à un instrument DVS IGAsorp. Cet appareil contrôle la température et l'humidité relative avec une précision respectivement de +/- 1 °C et de +/- 1 % dans la gamme d'étude. Une mesure de masse est effectuée toutes les secondes après le dépôt du sol sur le substrat. La précision de la mesure de masse est de +/- 0,2 ng. Deux types de tests sont effectués :

- 1) une humidité relative fixée à 80 % et une température comprise entre 10 °C et 40 °C,
- 2) une température fixée à 22 °C et une humidité relative variant de 3 % à 80 %.

L'étude se concentre sur deux paramètres : le temps nécessaire pour atteindre un plateau de saturation ( $t_{\text{sat}}$  = temps pour atteindre un état d'équilibre) et la valeur du plateau de saturation ( $M_{\text{sat}}$  = masse d'équilibre due à la perte de masse, liée à l'évaporation des solvants). Pour s'affranchir des possibles différences d'épaisseur initiale entre les différents échantillons engendrées par la méthode de dépôt, le temps est normalisé par la masse de sol déposée initialement. De plus, la masse est divisée par la masse initiale de chaque échantillon, afin de tracer une variation pouvant être comparée entre les différentes conditions. Certaines expériences sont reproduites pour évaluer la répétabilité (au moins trois fois). Ces résultats sont présentés avec une incertitude-type de type A.

### ***1.2.5 Méthode de détermination des contraintes résiduelles***

La mesure des contraintes résiduelles liées aux procédés de dépôt des couches minces est une problématique largement étudiée dans la bibliographie. Plusieurs méthodes de caractérisation existent. Elles sont rassemblées, de manière non exhaustive, dans l'annexe 4.

Cependant, toutes ces méthodes classiquement utilisées ne permettent pas de remonter au profil des contraintes dans des revêtements multicouches possédant un substrat épais. Le traitement de surface étant destiné à améliorer l'adhérence d'un système peinture sur un substrat acier, le matériau final sera donc constitué de plusieurs couches *i.e.* substrat, couche(s) de traitement et

couches de peinture (primaire et top coat ou couche de finition en français). C'est pourquoi un nouveau modèle analytique est développé pour évaluer les contraintes induites par les dépôts dans chacune de ces couches. Dans ce premier chapitre, ce modèle est utilisé pour l'étude du développement des contraintes résiduelles lors du processus de dépôt et *de facto* pendant la transition sol-gel.

Il est issu de la publication de Zhang *et al.* [66] et est basé sur la prédiction des contraintes thermiques résiduelles dans des systèmes de revêtements multicouches. Il consiste à appliquer numériquement une différence de température qui provoque, en raison des différences de coefficient d'expansion thermique, un gradient de contrainte lié à la déformation. Ce modèle est décrit plus précisément dans la prochaine partie.

### 1.2.5.1 Modèle analytique utilisé [66], [67]

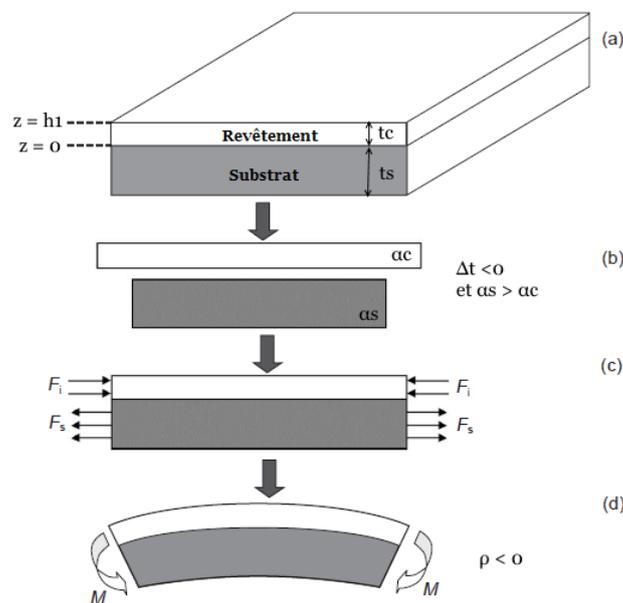


Figure 1-15 : Schéma explicatif de l'origine des contraintes d'expansion thermique dans un système revêtement-substrat, (a) condition initiale sans contrainte, (b) application d'une contrainte thermique et apparition de déformations différentes liées à la différence de coefficient d'expansion thermique entre revêtement et substrat, (c) adhérence à l'interface entre le revêtement et le substrat : apparition de contraintes, (d) courbure induite et équilibre des moments. [66]

Les origines des contraintes thermiques résiduelles, développées durant le refroidissement d'un système revêtement-substrat, sont illustrées sur la figure 1-15 (le principe est identique pour le chauffage). Cette méthode est aussi valable pour un système comportant plusieurs revêtements.

Dans ce cas,  $n$  représente le nombre de couches,  $t_i$  représente l'épaisseur de la couche  $i$  et  $t_s$  représente l'épaisseur du substrat.  $i$  varie de 0 à  $n$  et représente la position d'une couche par rapport au substrat. Par exemple, pour la couche en contact direct avec le substrat  $i = 1$ .  $z$  correspond à l'altitude dans le plan perpendiculaire à l'interface revêtement-substrat (figure 1-15 (a)). Lorsque  $z = 0$ ,  $z$  se situe justement au niveau de cette interface. Les surfaces libres, côté substrat et revêtement,

se situent respectivement à  $t_c$  (c pour coating) et  $t_s$ . Les Coefficients d'Expansion Thermique (CET) du substrat et de la couche  $i$  sont respectivement notés  $\alpha_s$  et  $\alpha_i$ .

Lorsqu'une différence de température est appliquée, le revêtement et le substrat se déforment. Les déformations thermiques  $\alpha_s \Delta T$  et  $\alpha_i \Delta T$  apparaissent dans le substrat et la couche  $i$  (figure 1-15 (b)). Pour satisfaire aux conditions de continuité de déplacement aux interfaces, des contraintes thermiques sont générées (figure 1-15 (c)), ce qui entraîne la courbure du système revêtement(s)-substrat (figure 1-15 (d)).

Les relations entre contraintes et déformation peuvent être exprimées en élasticité par la loi de Hooke (équations (1) et (2)).

$$\sigma_i = E_i \varepsilon_i \quad (1)$$

$$\sigma_s = E_s \varepsilon_s \quad (2)$$

Avec  $E_i$  et  $E_s$  les modules élastiques de la couche  $i$  et du substrat. La contrainte totale dans chaque couche peut être séparée en deux contributions, les contraintes liées aux différences de déformations thermiques et les contraintes de flexion. Pour passer d'un état de contrainte plane (géométrie du système en forme de bande), à un état de déformation plane (géométrie en forme de plaques), il suffit de multiplier  $E$  par  $1/(1-\nu)$  avec  $\nu$  le coefficient de Poisson.

Pour remonter aux contraintes résiduelles dans le film, plusieurs paramètres doivent être explicités :

- $\varepsilon_s^t$  et  $\varepsilon_i^t$  correspondant respectivement aux déformations thermiques dans le substrat et la/les couche(s)  $i$ ,
- la courbure  $K$ ,
- La position de l'axe de courbure,  $\delta$ .

Les prochains paragraphes expliquent comment ces paramètres sont calculés.

### 1.2.5.2 Contraintes thermiques et équilibre des forces

La différence de déformation ( $\Delta\varepsilon$ ) entre les couches et le substrat, due à l'application d'une différence de température, peut être exprimée par l'équation (3).

$$\Delta\varepsilon = (\alpha_s - \alpha_i)\Delta T = \Delta\alpha\Delta T \quad (3)$$

À cause de cette différence de déformation et pour maintenir la continuité entre les couches, des forces vont apparaître dans le plan (figure 1-15(c)). L'équilibre des forces dans le plan du système revêtement(s)-substrat permet d'obtenir l'équation (4) :

$$\Delta\alpha\Delta T = \frac{F_i}{E_i t_i} - \frac{F_s}{E_s t_s} \quad (4)$$

avec  $F_i$  et  $F_s$  les forces dans la couche  $i$  et dans le substrat respectivement. Pour valider les conditions d'équilibre, la somme des forces dans tout le système doit être égale à 0. Ce qui permet d'écrire l'équation (5), puis en combinant les équations (4) et (5), les forces dans la couche  $i$  et le substrat peuvent s'écrire respectivement par les équations (6) et (7).

$$\sum_{i=1}^n F_i + F_s = 0 \quad (5)$$

$$F_i = \frac{E_i t_i [E_s t_s \Delta\alpha\Delta T + \sum_{k=1}^n E_k t_k (\alpha_k - \alpha_i) \Delta T]}{\sum_{i=1}^n E_i t_i + E_s t_s} \text{ avec } (1 \leq i \leq n, 1 \leq k \leq n) \quad (6)$$

$$F_s = - \frac{E_s t_s \sum_{i=1}^n E_i t_i \Delta\alpha\Delta T}{\sum_{i=1}^n E_i t_i + E_s t_s} \quad (7)$$

Avec  $k$ , le numéro de la couche allant de 1 à  $n$ . Finalement, les déformations thermiques dans la couche  $i$  et dans le substrat peuvent être écrites respectivement par les équations (8) et (9).

$$\varepsilon_i^t = \frac{E_s t_s \Delta\alpha_i \Delta T + \sum_{k=1}^n E_k t_k (\alpha_k - \alpha_i) \Delta T}{\sum_{i=1}^n E_i t_i + E_s t_s} \text{ avec } (1 \leq i \leq n, 1 \leq k \leq n) \quad (8)$$

$$\varepsilon_s^t = - \frac{\sum_{i=1}^n E_i t_i \Delta\alpha\Delta T}{\sum_{i=1}^n E_i t_i + E_s t_s} \quad (9)$$

### 1.2.5.3 Contraintes liées à la courbure et équilibre des moments

Dans un système revêtement-substrat, la théorie des plaques permet d'exprimer la déformation liée à la courbure grâce à l'équation (10).

$$\varepsilon(K) = K(z + \delta) \text{ avec } (-t_s \leq z \leq h_i) \quad (10)$$

Avec  $\delta$  la distance entre l'axe de courbure et l'interface substrat-première couche et  $K$  la courbure du système substrat-revêtement(s). Afin de respecter la neutralité de la somme des forces, les contraintes situées au-dessus de l'axe de courbure sont égales et opposées à celles situées au-dessous (équation (11)). C'est pourquoi l'axe de courbure est aussi appelé axe neutre. Cette courbure entraîne l'apparition d'un moment de flexion,  $M$  (équation (12)).

$$\int_{-t_s}^0 K_{E_s}(z + \delta) dz + \sum_{i=1}^n \int_{h_{i-1}}^{h_i} K_{E_i}(z + \delta) dz = 0 \quad (11)$$

$$\int_{-t_s}^0 K_{E_s}(z + \delta)^2 dz + \sum_{i=1}^n \int_{h_{i-1}}^{h_i} K_{E_i}(z + \delta)^2 dz = M \quad (12)$$

En combinant les équations (11) et (12),  $\delta$  et  $M$  peuvent être exprimés par les équations (13) et (14) respectivement :

$$\delta = \frac{E_s t_s^2 - \sum_{i=1}^n E_i t_i (2h_{i-1} + t_i)}{2(E_s t_s + \sum_{i=1}^n E_i t_i)} \quad (13)$$

$$M = \frac{K E_s t_s}{3} (3\delta^2 - 3\delta t_s + t_s^2) + K \sum_{i=1}^n \frac{E_i t_i}{3} (3h_{i-1}^2 + 3h_{i-1} t_i + t_i^2 + 3\delta^2 + 3\delta(2h_{i-1} + t_i)) \quad (14)$$

La somme des moments doit être égale à 0, ce qui permet d'écrire l'équation (15) :

$$M + \int_{-t_s}^0 \frac{F_s}{t_s} (z + \delta) dz + \sum_{i=1}^n \int_{h_{i-1}}^{h_i} \frac{F_i}{t_i} (z + \delta) dz = 0 \quad (15)$$

En combinant les équations (6), (7), (13), (14) et (15) la courbure  $K$  peut être exprimée (équation (16)) :

$$K = - \frac{\{3 \sum_{i=1}^n E_i t_i (2h_{i-1} + t_i) [E_s t_s \Delta \alpha_i \Delta T + \sum_{k=1}^n E_k t_k (\alpha_k - \alpha_i) \Delta T] + 3 E_s t_s \sum_{i=1}^n E_i t_i \Delta \alpha_i \Delta T\}}{\{2 E_s t_s [3\delta^2 - 3\delta t_s + t_s^2] + \sum_{i=1}^n 2 E_i t_i [3h_{i-1}^2 + 3h_{i-1} t_i + t_i^2 + 3\delta^2 + 3\delta(2h_{i-1} + t_i)]\} (\sum_{i=1}^n E_i t_i + E_s t_s)} \quad (16)$$

#### 1.2.5.4 Expressions des contraintes résiduelles

Finalement, les contraintes résiduelles peuvent être exprimées par les équations (17) et (18) pour les  $n$  couches et pour le substrat respectivement.  $K(z+\delta)$  correspond à la déformation due à la flexion induite  $\varepsilon(K)$  (équation (10)). Les déformations dues à la dilatation thermique  $\varepsilon^T$  sont détaillées dans les équations ((8) et (9)).

$$\sigma_i(z) = E_i(\varepsilon_i^T + K(z + \delta)) \text{ avec } (1 \leq i \leq n, h_{i-1} \leq z \leq h_i) \quad (17)$$

$$\sigma_s(z) = E_s(\varepsilon_s^T + K(z + \delta)) \text{ avec } -t_s \leq z \leq 0 \quad (18)$$

Ces équations sont utilisées pour calculer le développement des contraintes résiduelles lors de la transition sol-gel. Dans ce cas, le nombre de couches est égal à 1. Les contraintes sont calculées pour différentes altitudes  $z$  dans le substrat et dans chaque(s) couche(s). En fonction de l'épaisseur, l'intervalle entre deux altitudes successives est adapté afin de garder un nombre de points de mesure égal à 50. Par exemple, les calculs sont réalisés tous les  $\mu\text{m}$  pour un substrat de  $50 \mu\text{m}$  et tous les  $0,1 \mu\text{m}$  pour une couche de  $5 \mu\text{m}$ . Le mode opératoire utilisé pour obtenir la courbure nécessaire aux calculs est expliqué dans la prochaine partie.

#### I.2.5.5 Détermination expérimentale du rayon courbure

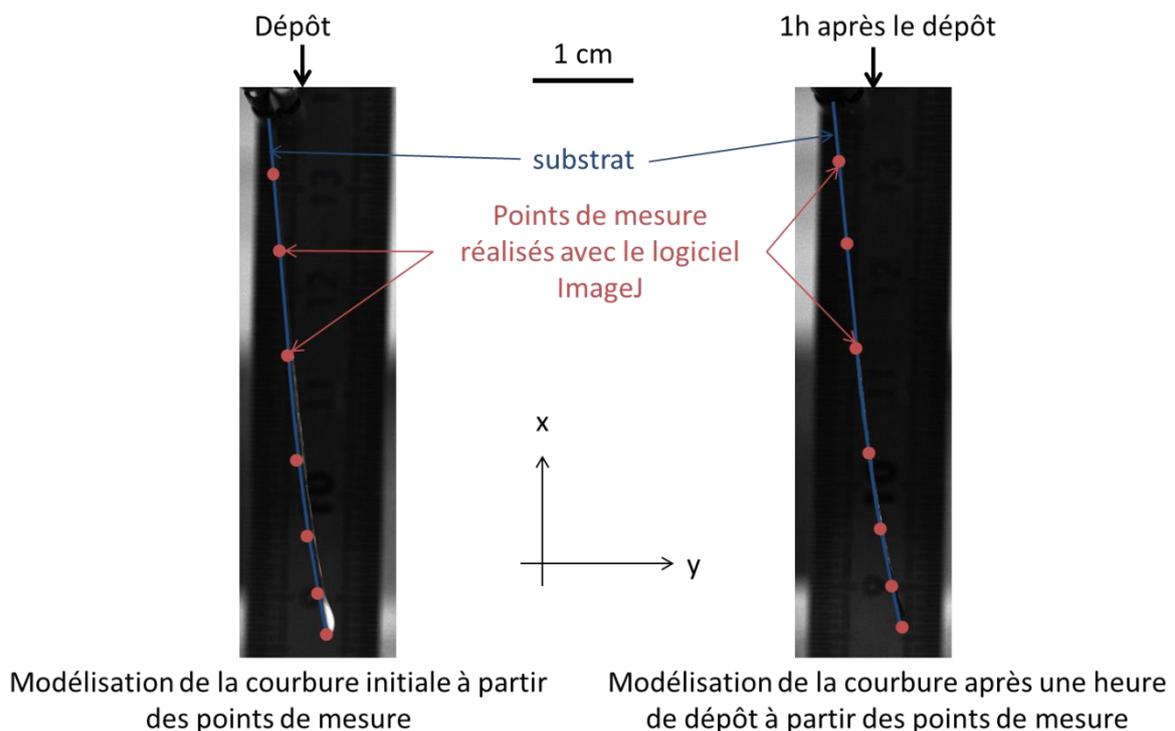


Figure 1-16 : Photo de l'échantillon, au moment du dépôt à gauche et après une heure de séchage à droite et schéma de principe expliquant comment obtenir la courbure expérimentale. À chaque instant elle peut être calculée par soustraction de la courbure modélisée au temps  $t$  par la courbure initiale. Le substrat fait  $30 \mu\text{m}$  d'épaisseur, une courbe bleue a été superposée à celui-ci pour plus de visibilité.

Après découpe et application du sol sur l'acier (voir la partie I.2.1 pour plus d'informations concernant la préparation des échantillons), une extrémité de l'échantillon est fixée verticalement à un support, pour laisser la possibilité au substrat de se courber (figure 1-16)). La tranche de

l'échantillon (en bleu sur la figure 1-16) est photographiée, toutes les 15 secondes, tout au long du séchage du sol.

Puis, suite à un traitement d'image, l'évolution du champ de déplacement  $z$  le long de la longueur de l'échantillon est obtenue à plusieurs instants du procédé de séchage. Les points expérimentaux (en rouges sur la figure 1-16) sont représentés par des fonctions polynomiales de degré 2, d'équation  $y = ax^2 + bx + c$ , avec  $x$  et  $y$  représentant les positions verticales et horizontales du clinquant. L'équation de la courbure liée au développement des contraintes ( $y_{contraintes}$ ) est calculée grâce à une soustraction suivant l'équation (19), avec  $y_t$  et  $y_o$  les équations des courbures respectivement à l'instant  $t$  et au moment du dépôt. À partir de cette équation, la courbure expérimentale  $K_{exp}$  est calculée grâce à l'équation (20).

$$y_{contraintes} = y_t - y_o \quad (19)$$

$$K_{exp} = \frac{|y_{contraintes}''|}{|(1 + y_{contraintes}'^2)^{3/2}|} \quad (20)$$

Ensuite, la courbure calculée grâce à l'équation (16) a été ajustée numériquement pour reproduire la courbure expérimentale de l'équation (20). La variable permettant de minimiser l'écart entre ces deux courbures est la différence de température  $\Delta T$ . Lorsque  $\Delta T$  est positif la courbure l'est aussi et inversement, lorsque  $\Delta T$  est négatif, la courbure l'est aussi. Cet écart de température numérique est fictif. Le système n'a pas réellement subi de variation de température. Cependant, la contrainte engendrée par le procédé est équivalente à la contrainte qu'aurait subi le système (substrat-revêtements) s'il était libre de contraintes initialement et qu'il subissait cet écart de température.

À partir de  $\Delta T$  (déterminé numériquement), de la courbure expérimentale  $K_{exp}$  (déterminée grâce à l'équation (16)), il est possible de calculer :

- les déformations dans le substrat  $\varepsilon_s^t$  et les couches  $\varepsilon_f^t$  en utilisant les équations (8) et (9),
- les contraintes dans le substrat  $\sigma_s$  et les couches  $\sigma_i$  en utilisant les équations (17) et (18).

Les contraintes calculées à partir du modèle analytique ont été comparées aux contraintes calculées grâce à l'équation de Stoney. Cette formule permet de relier la contrainte moyenne dans l'épaisseur du revêtement à la courbure  $K$  de l'échantillon. Cette équation peut être simplifiée en considérant que l'échantillon est plan avant dépôt (rayon de courbure infinie, équation (22)).

$$\bar{\sigma} = \frac{E_s t_s^2}{(1 - \nu_s) 6t_f} \times K \quad (21)$$

Dans cette équation,  $\bar{\sigma}$  représente la contrainte moyenne (MPa),  $K$  la courbure de l'échantillon ( $\text{mm}^{-1}$ ),  $E_s$  le module d'Young du substrat (MPa),  $\nu_s$  le coefficient de poisson du substrat,  $t_s$  l'épaisseur du substrat (mm) et  $t_f$  l'épaisseur du revêtement (mm).

Ces deux méthodes de calcul des contraintes (Zhang *et al.* et Stoney) nécessitent la connaissance de plusieurs paramètres, notamment l'épaisseur, le module d'Young, le coefficient de Poisson et le CET du dépôt. Le module d'Young du gel est obtenu par micro-indentation instrumentée. La méthode est expliquée dans la référence [68] et en annexe 5. Le module trouvé par cette méthode est de 4,7 GPa. Le coefficient de Poisson et le coefficient d'expansion thermique du gel sont fixés conformément à la littérature [69], respectivement à 0,5 et  $1,1 \cdot 10^{-4}$ . Le module d'Young du substrat est obtenu par traction uniaxiale (voir l'annexe 6 pour plus d'information). Une valeur de 182 GPa a été trouvée et confirmée par le même essai d'indentation que pour le gel. Le coefficient de Poisson est fixé à 0,3 et le coefficient d'expansion thermique à  $1,1 \cdot 10^{-5}$ , valeurs classiquement utilisées. En première approximation, tous ces paramètres sont considérés comme constants au cours du procédé. Une piste d'amélioration de cette méthode serait donc de réaliser une étude fine et *in situ* des propriétés thermo-mécaniques du film.

L'épaisseur du gel est mesurée après séchage par analyse de la tranche d'un échantillon au Microscope Électronique à Balayage (MEB). Cette technique d'imagerie est développée en annexe 7. Elle est comparée à une mesure d'épaisseur par courant de Foucault, détaillée en annexe 8. À partir de cette épaisseur finale, la variation pendant la transition sol-gel est calculée à partir d'un suivi gravimétrique, en considérant que la relation entre variation de masse et de volume est proportionnelle. Cette hypothèse est conforme aux observations de Brinker et Scherer réalisées sur des sols en catalyse acide [3].

## I.3 Résultats

### I.3.1 Influence de la méthode de nettoyage sur la chimie de surface du substrat

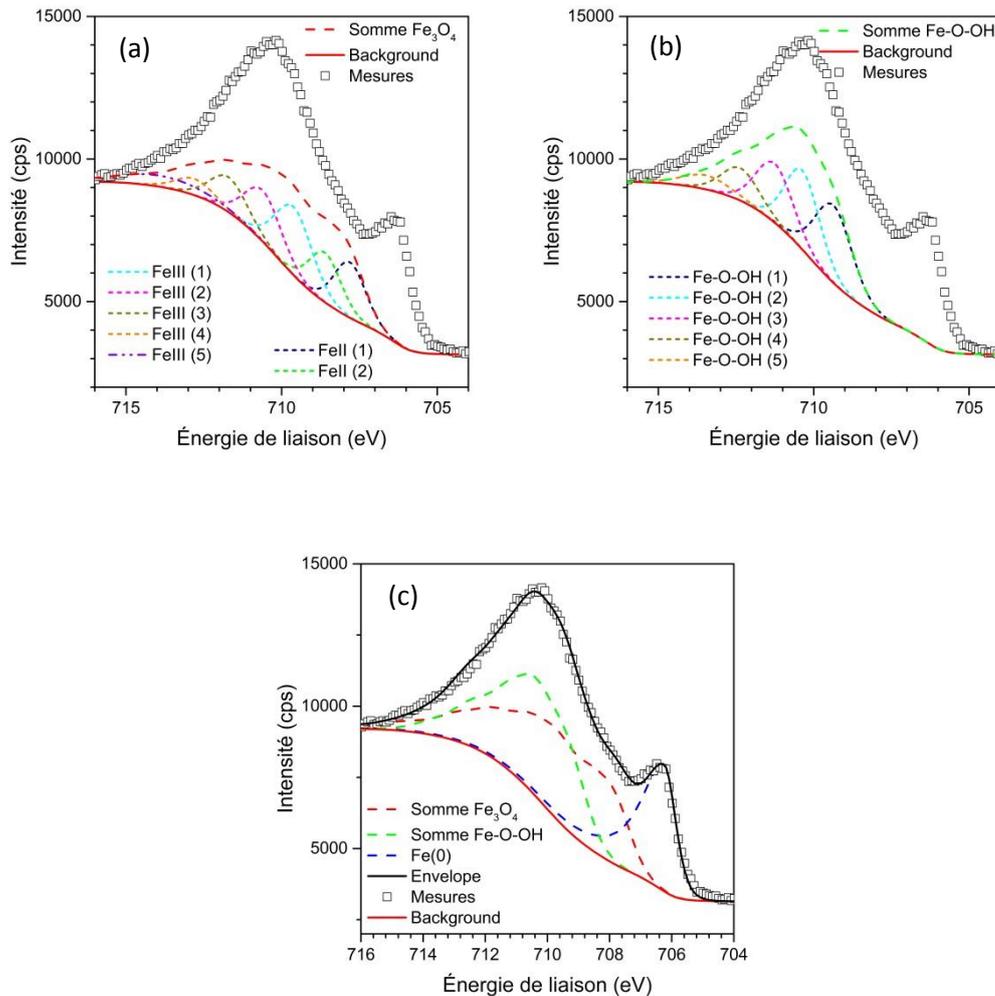
Afin d'évaluer l'influence que peut avoir la préparation de surface sur le substrat avant dépôt du sol, deux procédés de nettoyage sont réalisés. Les surfaces sont ensuite analysées par XPS.

Le premier traitement correspond à la méthode proposée par SOCOMORE. Il s'agit d'immerger le substrat dans une solution d'acide phosphorique dilué, pendant 30 minutes. Le substrat est ensuite rincé à l'eau tiède pendant 2 minutes, puis séché à l'air comprimé. Pour la deuxième méthode de nettoyage considérée, le substrat est plongé dans un bain d'éthanol placé dans une cuve à ultrasons pendant 20 minutes avant d'être séché à l'air comprimé.

Les spectres larges indiquent dans les deux cas la présence de fer (706 – 710 eV), d'oxygène (529 – 534 eV) et de carbone (284 – 288 eV). Le substrat nettoyé à l'acide phosphorique possède du phosphore en surface. En effet, un pic caractéristique est observable aux alentours de 133 eV. D'après la littérature, il correspondrait plutôt à une liaison de type phosphate de fer III  $\text{FePO}_4$ . En effet, la position de ce pic par rapport à celui du carbone (pris comme référence) est plus proche d'une liaison  $\text{FePO}_4$  que d'une liaison  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  [70] [71]. Lorsque le substrat est nettoyé à l'éthanol, un pic, de faible intensité, situé proche d'une énergie de liaison de 102 eV est visible. Il correspond à l'élément silicium et plus précisément à une liaison Si-O dans un composé de type silicone. Cela pourrait être lié à une pollution initiale du substrat qui ne serait pas totalement supprimée par l'éthanol, à la différence du nettoyage à l'acide phosphorique qui, lui, serait plus efficace.

L'analyse des spectres de zone de chaque processus électronique permet de réaliser une quantification des espèces présentes. Afin d'avoir une étude statistique, neuf points de mesure par échantillon ont été réalisés.

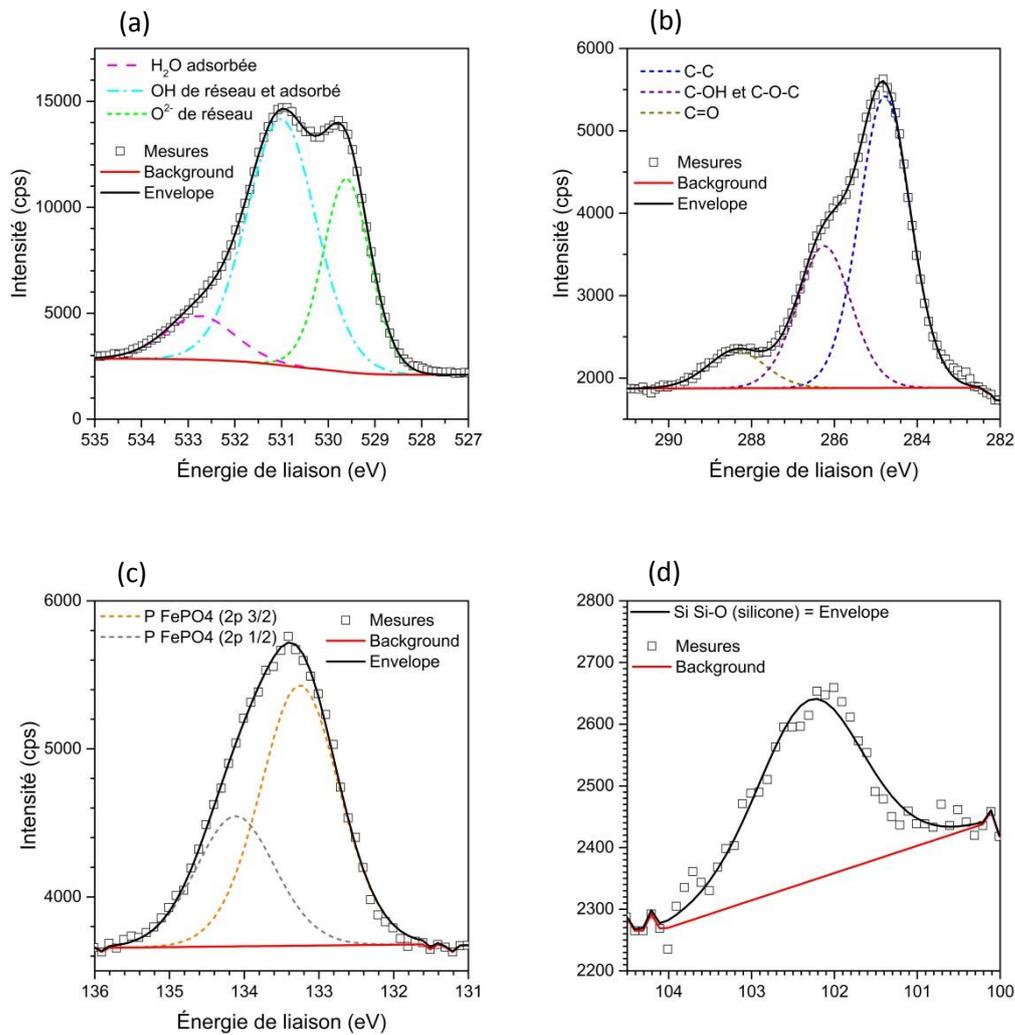
Le pic  $2p_{3/2}$  du fer est décomposé grâce à la méthode proposée par Grosvenor *et al.* [72]. Elle permet de modéliser des composés ferreux et ferriques complexes, comportant plusieurs espèces oxydées, hydroxylées et/ou métalliques. Elle nécessite l'utilisation d'un bruit de fond de type Shirley. Les positions des pics sont fixées avec une tolérance de 0,1 eV. La largeur à mi-hauteur, ainsi que le rapport d'intensité entre pics de mêmes espèces sont contraints selon les valeurs déterminées par Grosvenor *et al.* à l'aide de composés de référence. Les résultats indiquent la présence de fer oxydé de type  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (7 pics sur la figure (a), 2 relatifs au fer II et 5 au fer III), de fer hydroxydé de type  $\text{FeOOH}$  (5 composantes sur la figure (b)) et de fer métallique  $\text{Fe}(0)$  (1 composante). En utilisant ces composantes, l'enveloppe correspondant à la somme de ces pics, modélise parfaitement les données expérimentales (Figure 1-17 (c)).



**Figure 1-17 : Modélisation du pic caractéristique du fer Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, carrés vides noirs : données expérimentales, ligne rouge : background (fond continu), (a) modélisation de la contribution Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (b) ligne pointillée verte : modélisation de la contribution Fe-O-OH, (c) ligne pointillée bleue : modélisation de la contribution Fe(0) et ligne noire : somme de toutes les contributions.**

Pour l'analyse des autres éléments, le fond continu est de type U2 Tougaard. Les résultats sont visibles sur la figure 1-18. L'oxygène 1s est décomposé en 3 contributions en s'appuyant sur l'article de Grosvenor *et al.*[73], le carbone 1s en 3 contributions, le phosphore 2p (P<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> + P<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>) en une contribution [70] et le silicium 1s en une contribution [74].

Une quantification des différentes espèces est réalisée. Les résultats sont visibles sur le tableau 1-4. Celui-ci représente la proportion de chaque espèce en fonction de la méthode de nettoyage. Pour plus de lisibilité, la somme des contributions est représentée pour l'oxygène et le carbone. Il est à noter que l'incertitude associée aux résultats est assez faible, ce qui renseigne sur la bonne homogénéité des surfaces après traitements.



**Figure 1-18 : Modélisation des spectres de zones XPS, carrés vides noirs : mesures, ligne continue noire : somme des contributions, ligne continue rouge : background (fond continu). (a) Spectre de zone O 1s, ligne pointillée rose : H<sub>2</sub>O adsorbée, ligne pointillée bleue : OH de réseau et adsorbé, ligne pointillée verte : O<sup>2-</sup> de réseau. (b) Spectre de zone C 1s, ligne pointillée grise : C=O, ligne pointillée violette : C-OH et C-O-C, ligne pointillée bleue : C-C. (c) Spectre de zone P 2p, ligne pointillée grise : FePO<sub>4</sub> 2p<sub>3/2</sub>, ligne pointillée orange : FePO<sub>4</sub> 2p<sub>1/2</sub>. (d) Spectre de zone Si 2p, une seule contribution Si-O (silicone) représentée par la ligne continue noire.**

Les deux surfaces sont assez similaires. L'acide phosphorique permet la création de liaisons phosphate, c'est pourquoi la contribution en oxygène est plus importante. Cela entraîne une diminution de la part de fer métallique. Pour valider cette étude, la proportion d'oxygène présent en surface est comparée en la calculant à partir du pic de l'oxygène (530 eV) et à partir du total des composés comportant de l'oxygène (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeOOH, C-O, C=O, FePO<sub>4</sub>). Il existe un écart de 3 points entre les deux méthodes de calcul. Cela suggère la présence de phosphate hydraté de formule FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. En combinant 50% de phosphate hydraté avec 50% de phosphate anhydre, la proportion d'oxygène calculée par les deux méthodes est identique.

Tableau 1-4 : Résultats des analyses XPS après préparation de surface, comparaison entre éthanol et acide phosphorique.

Méthode de nettoyage/ Type de liaison	Acide phosphorique		Ethanol	
	Moyenne (%)	Incertitude-type A	Moyenne (%)	Incertitude-type A
Fe(0)	3,3	0,3	5,6	0,2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6,5	0,4	5,9	0,4
FeOOH	7,4	0,3	7,3	0,4
O total	50,2	0,5	42,1	0,7
C total	29,7	0,9	38,1	1
P type (PO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>	2,9	0,4	0	/
Si (SiO <sub>2</sub> )	0	/	1	0,1

Les liaisons phosphates sont réactives et d'après la littérature elles seraient bénéfiques à la création de liaisons covalentes entre le gel et la surface métallique [75]. Pour ces mêmes raisons, la formation de liaisons FeOOH est aussi souvent recherchée. Cependant, il n'y a pas de différence notable entre les deux méthodes de nettoyage pour cette liaison. C'est pourquoi l'acide phosphorique semble la méthode la plus adaptée avant un dépôt sol-gel. Ce protocole, proposé par SOCOMORE, est donc gardé pour la réalisation des échantillons des autres études.

Après nettoyage, le substrat est recouvert par le sol, qui après séchage et réactions chimiques se transforme en gel. Dans les prochaines parties, l'influence de la température et de l'humidité relative sur la cinétique de séchage est traitée au travers des résultats obtenus par analyses de DVS, d'XPS et d'IRTF.

### ***1.3.2 Influence de l'humidité relative sur la transition sol-gel***

#### ***1.3.2.1 Résultats DVS***

La figure 1-19 représente la variation de masse pendant le séchage du sol en fonction de l'humidité relative pour une température de 22 °C. La variation de masse diminue initialement avant de se stabiliser à une valeur constante.

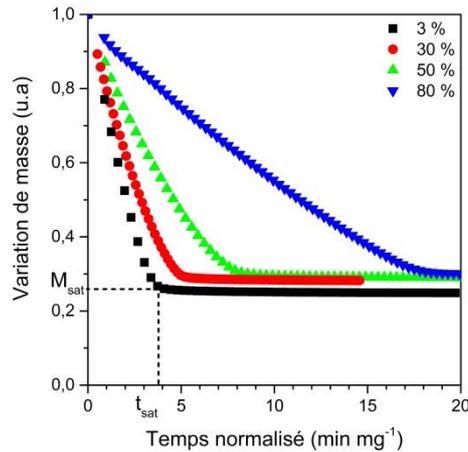


Figure 1-19 : Définition de  $M_{sat}$  et  $t_{sat}$  et influence de l'humidité relative sur la variation de masse pendant le procédé de séchage du sol à 22 °C, carrés noirs : 3 % HR, ronds rouges : 30 % HR, triangles verts : 50 % HR, triangles bleus inversés : 80 % HR.

L'humidité relative a une influence majeure sur le temps de séchage du sol. Lorsqu'elle augmente, le temps nécessaire pour le séchage augmente aussi. Cela pourrait être attribué à une diminution de la vitesse d'évaporation. En effet, comme l'expliquent Liu *et al.* [76], la vitesse de séchage du mélange eau/alcool diminue avec l'humidité relative. La pression de vapeur de l'alcool étant supérieure à celle de l'eau, elle s'évapore en premier. Ensuite, l'évaporation de l'eau a lieu et elle ralentit d'autant plus que l'humidité relative augmente. Ainsi, le processus d'évaporation est fonction de la différence entre la pression de vapeur à l'intérieur de la chambre ( $P_a$ ) et à la surface de la solution ( $P_s$ ). Pour chaque espèce, le nombre de particules  $J$ , s'évaporant par unité de temps à partir de la surface, peut être décrit par l'équation de Knudsen (équation (22)) comme discuté dans d'autres études [77], [78], où  $P_{liq}$  est la pression du liquide pendant l'évaporation,  $P_{eq}$  est la pression d'équilibre vapeur/liquide à  $T_{liq}$  - la température du liquide,  $m$  est la masse d'une molécule et  $k_b$  la constante de Boltzmann.

$$J = \frac{(P_{liq} - P_{eq})}{\sqrt{2\pi m k_b T_{liq}}} \quad (22)$$

Dans un système où l'interface liquide-vapeur est horizontale, la pression d'équilibre est la pression de vapeur. Ainsi, lorsque l'humidité relative augmente, le flux de molécules d'eau s'évaporant diminue. De plus, il a été montré [76], [79] que l'évaporation d'éthanol, ou du mélange eau/éthanol, peut être accompagnée d'une condensation de vapeur d'eau au début de l'évaporation. La quantité d'eau condensée augmente donc avec la teneur en eau dans l'atmosphère, ce qui ralentit le processus de séchage.

Expérimentalement, sur la gamme d'étude, la relation entre la masse à saturation et l'humidité relative est linéaire (figure 1-20 (a)). Par contre le temps nécessaire pour sécher varie de façon exponentielle avec l'humidité relative (figure 1-20 (b)). La masse à l'équilibre est supérieure lorsque l'humidité relative augmente. En effet, le film est préparé à partir d'une solution

hydroalcoolique, de sorte que le solvant organique soit éliminé plus rapidement. La proportion d'eau dans le film humide augmente pour atteindre un état d'équilibre final fixé par l'humidité relative.

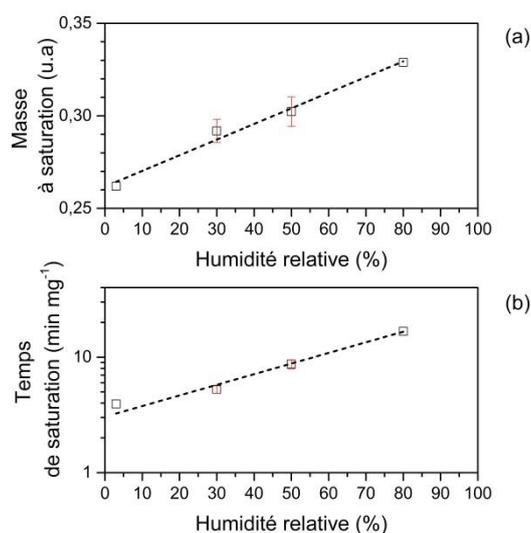


Figure 1-20 : Influence de l'humidité relative pendant le séchage du sol à 22 °C sur (a) la masse à saturation (ligne pointillée : régression linéaire pour guider l'œil) et (b) le temps de séchage (ligne pointillée : régression exponentielle pour guider l'œil).

### 1.3.2.2 Résultats XPS

L'humidité relative a également une influence sur la chimie du gel formé après séchage. La figure 1-21 montre les spectres XPS de l'oxygène O 1s de deux gels hybrides organiques inorganiques formés (a) dans des conditions sèches et (b) dans une atmosphère avec une humidité relative de 50 %. Le pic a été décomposé en trois contributions : la première à une énergie de liaison de 531,3 eV a été attribuée à de l'oxygène engagé dans des liaisons Zr-O-Zr grâce à la littérature [80], [81] en accord avec la présence de Zr détecté au travers du spectre du zirconium Zr 3d. La deuxième contribution à 532 eV est typique des groupements hydroxyles, de molécules d'eau à la surface de l'échantillon, des liaisons silanols (Si-OH) et des liaisons O-C dans le gel. Le dernier pic a une énergie de liaison supérieure à 533 eV (533,7 eV). Il est rapporté dans la littérature comme correspondant à des liaisons Si-O-Si, de type silice [74].

La proportion de la contribution Si-O-Si est modifiée par la présence d'humidité dans l'atmosphère pendant le séchage. En effet, pour une humidité relative de 50% par rapport à une atmosphère sèche, la proportion due aux liaisons Si-O-Si est passée de 1,6 % à 8 %. Ceci indique que les groupements hydroxyles ont été consommés lors de la réaction de condensation des précurseurs, entraînant une augmentation de la réticulation inorganique. Ces observations suggèrent que le gel est plus condensé après séchage dans l'atmosphère humide. Cette observation est cohérente avec l'analyse du rapport O/Si. En effet, lorsque la contribution de Si-O-Si est divisée par la contribution de Si, une différence notable est visible entre les séchages en atmosphère sèche (rapport égal à 5,6%) et humide (rapport égal à 7,9%). Cela pourrait s'expliquer par des différences entre les vitesses d'évaporation des solvants. Dans l'atmosphère sèche, l'évaporation est plus rapide, ce qui laisserait moins de temps aux réactions de condensation.

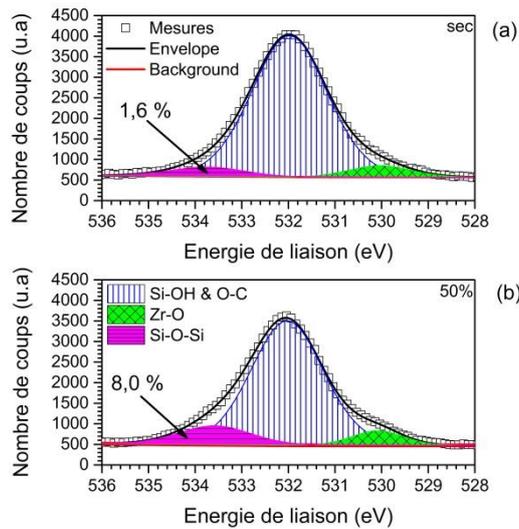


Figure 1-21 : spectres XPS O 1s de films séchés à 22°C dans (a) une atmosphère sèche et (b) une atmosphère avec une humidité relative de 50%, carrés noirs : données expérimentales, ligne rouge pointillée : background, surface hachurée verticalement en bleu : contribution liée aux liaisons H<sub>2</sub>O, Si-OH et O-C, surface rose hachurée horizontalement : contribution des liaisons Si-O, surface verte hachurée : contribution des liaisons Zr-O.

Cette hypothèse est cohérente avec les analyses de l'évolution des spectres infrarouges développées dans la partie I.3.2.3.

Une autre information peut être tirée de l'étude des spectres XPS (tableau 1-5). En effet, une évolution des résultats XPS peut être remarquée en fonction du temps de vieillissement du gel après séchage su sol.

Tableau 1-5 : Influence du temps de vieillissement après dépôt et séchage du sol à 0% HR et 22°C, sur la chimie de surface du revêtement (résultats d'analyses XPS).

Jour d'analyse/rapports	O <sub>total</sub> /Si	O <sub>Si-O</sub> /Si	O <sub>532eV</sub> /Si	O <sub>Zr-O</sub> /Si
J	1,95	0,06	1,83	0,06
J + 3	2,79	0,06	2,67	0,06

Trois jours après la première analyse XPS, l'échantillon séché en conditions sèches et à 22 °C a été de nouveau caractérisé. Le rapport de la somme des contributions de l'oxygène divisée par la contribution du silicium a augmenté. Il est passé de 1,95 pour la première analyse à 2,79 après trois jours de vieillissement. Cependant, le rapport effectué sur les contributions des liaisons oxygènes Si-O-Si et Zr-O-Zr (toujours par rapport au silicium) est resté identique. L'augmentation globale de la présence d'oxygène en surface est donc attribuée au seul pic situé à 532 eV. Cette augmentation pourrait être liée à une reprise en eau du gel pendant le vieillissement en conditions ambiantes (22°C et 50% d'humidité relative). Le gel posséderait des propriétés hygroscopiques, sans que cela n'ait d'influence sur sa structure. En effet, le réseau inorganique ne semble pas perturbé puisque l'intensité relative des liaisons Zr-O et Si-O est restée identique.

## I.3.2.3 Résultats IR

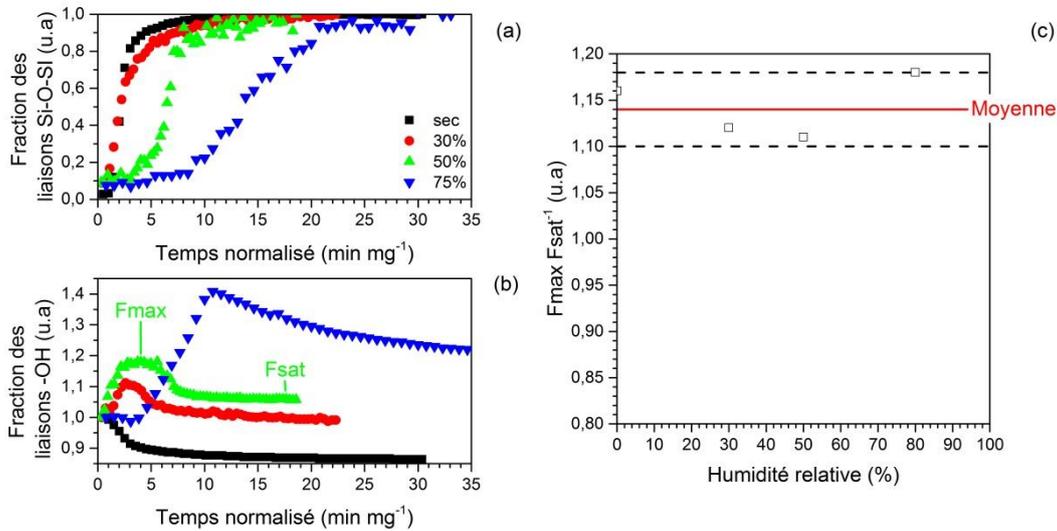


Figure 1-22 : Évolution des fractions de liaisons chimiques pendant le séchage du sol à 22 °C (a) fraction des liaisons Si-O-Si, (b) fraction des liaisons -OH, carrés noirs : atmosphère sèche, ronds rouges : 30 % HR, triangles verts : 50 % HR, triangles bleus inversés 75 % HR et (c) évolution du rapport  $F_{max}/F_{sat}$  en fonction de l'humidité relative, droite rouge : moyenne des 4 valeurs, lignes pointillées : incertitude de type A avec un facteur d'élargissement de 3.

La figure 1-22 (a) montre l'évolution de la fraction normalisée des liaisons Si-O-Si après dépôt du sol. Dans une atmosphère sèche, la formation du réseau Si-O-Si est très rapide comparée à d'autres conditions. Après 3 min/mg, la courbe atteint un plateau. De plus, la fraction des liaisons -OH chute et se stabilise rapidement, comme le montre la figure 1-22(b).

Pour une humidité relative de 30 % et 50 %, les évolutions des courbes sont similaires. Initialement, la fraction normalisée des liaisons -OH augmente, à cause de l'absorption d'eau, comme expliqué précédemment. Deuxièmement, cette fraction se stabilise autour d'une valeur liée à la vitesse d'évaporation  $F_{max}$ , elle-même fixée par la valeur de l'humidité relative. Enfin, la fraction chute avant d'atteindre une valeur constante,  $F_{sat}$  (fraction à saturation). Le rapport  $F_{max}/F_{sat}$  est représenté en fonction de l'humidité relative sur la figure 1-22 (c). Ces deux valeurs augmentent avec l'humidité relative en gardant un rapport de proportionnalité de 1,14 (incertitude de type A, avec un coefficient d'élargissement de 3, égale à 0,04). Pour une humidité donnée il est donc possible de prédire  $F_{sat}$  à partir de la valeur de  $F_{max}$  (et inversement).

Le temps nécessaire pour atteindre un état d'équilibre ( $F_{sat}$ ) est plus grand lorsque l'humidité relative augmente. Ce résultat est conforme à celui de la figure 1-20. L'absorption d'eau augmente avec la teneur en humidité de l'atmosphère, ce qui ralentit le processus d'évaporation et augmente le temps disponible pour que les réactions de condensation se produisent (comme le montre la figure 1-22(a)).

### 1.3.3 Influence de la température sur la transition sol-gel

#### 1.3.3.1 Résultats DVS

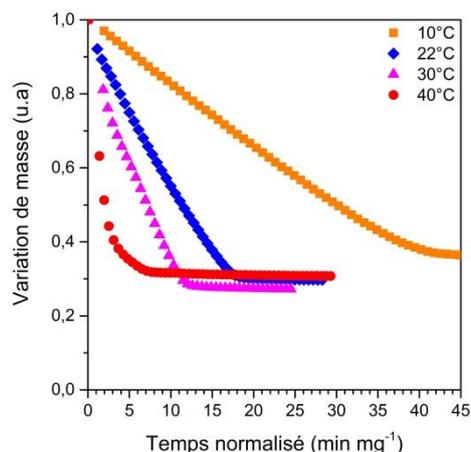


Figure 1-23 : Influence de la température sur le séchage du sol dans une atmosphère avec 80 % d'humidité relative, ronds rouges : 40 °C, triangles roses : 30 °C, losanges bleus : 22 °C, carrés oranges : 10 °C.

La figure 1-23 montre la variation de masse des échantillons pendant le séchage, pour différentes températures, dans une atmosphère avec une humidité relative de 80%. En ce qui concerne l'évolution du plateau de saturation, aucune différence n'a été constatée entre 22 °C, 30 °C et 40 °C (comme le montre également la figure 1-24 (a)). Cependant, la masse à saturation est supérieure à 10 °C. La vitesse d'évaporation est sûrement trop lente pour permettre l'évaporation des solvants avant la gélification des précurseurs, ce qui pourrait conduire à une encapsulation des solvants. Cette hypothèse de gélification avant séchage sera développée dans la discussion.

Cependant, les données expérimentales indiquent clairement une forte influence de la température sur la cinétique de séchage. Ce résultat, en accord avec la littérature [82]–[84], confirme que l'évaporation ainsi que tout le procédé sol-gel peuvent être décrits par la loi d'Arrhenius (équation (23)) :

$$k_v = A e^{-E_a/R_{gp}T} \quad (23)$$

où  $k_v$  est la constante de vitesse de réaction ( $s^{-1}$ ),  $A$  est le facteur pré-exponentiel ( $s^{-1}$ ),  $E_a$  est l'énergie d'activation ( $kJ.mol^{-1}$ ),  $R_{gp}$  est la constante universelle des gaz parfaits ( $8,314 J.mol^{-1}$ ) et  $T$  est la température (K). Cette influence exponentielle est visible sur la figure (b).

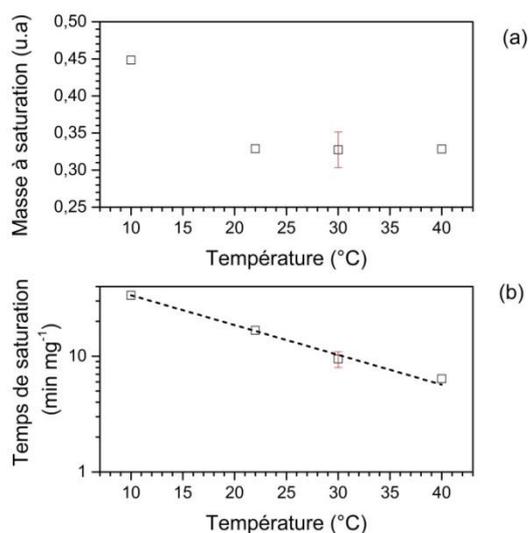


Figure 1-24 : Influence de la température pendant le séchage du sol, dans une atmosphère avec une humidité relative de 80 %, sur (a) la masse à saturation et (b) le temps de saturation (ligne pointillée : régression exponentielle pour guider l'œil).

### 1.3.3.2 Calculs de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation a été calculée de deux façons : à partir de la constante de vitesse de réaction  $k_v$ , puis en fonction du temps nécessaire pour sécher le gel  $t_s$ . Dans les deux prochains paragraphes, les deux méthodes de calculs sont expliquées.

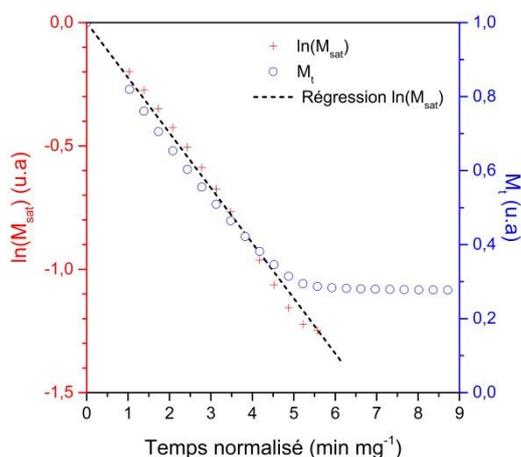


Figure 1-25 : Méthode de détermination de la constante de vitesse  $k_v$ , cercles bleus : variation de masse ( $M_t$ ), croix rouges : logarithme népérien de la variation de masse, droite noire pointillée : régression linéaire du logarithme de la variation de masse.

Pour chaque condition, le logarithme népérien de la variation de masse ( $M_t$ ) a été tracé en fonction du temps normalisé. L'évolution linéaire indique que le séchage du sol suit une cinétique chimique de pseudo premier ordre (car le procédé est constitué d'une multitude de réactions). La

constante de vitesse de réaction a été calculée pour chaque température, à partir de la pente de la régression linéaire, puis tracée en fonction de l'inverse de la température. Une énergie d'activation de 65,3 kJ.mol<sup>-1</sup> a pu être calculée à partir de la pente (figure 1-26 (a)).

L'équation (22) peut être modifiée pour prendre en compte le temps total nécessaire pour le séchage  $t_{s\acute{e}}$  (à la place de la constante de vitesse de réaction  $k_v$ ), comme exprimé par l'équation (23). De cette manière, une énergie d'activation de 41,7 kJ.mol<sup>-1</sup> peut être calculée à partir de la pente de la régression linéaire (figure 1-26 (b)).

$$\ln t_{s\acute{e}} = -\ln A' + \left(\frac{E_a}{R_{gp}T}\right) \quad (24)$$

Les deux énergies d'activation trouvées sont cohérentes avec la littérature, puisque l'énergie d'activation de la gélification est généralement comprise entre 40 et 70 kJ.mol<sup>-1</sup> pour des précurseurs de type tétraéthylorthosilicate (TEOS) en catalyse acide, en fonction par exemple, de la concentration en eau [85], [86]. La différence entre les valeurs obtenues ici pourrait être liée au fait que l'on ne mesure pas exactement la même énergie d'activation. Ainsi, la constante de vitesse pourrait être reliée à la vitesse de réaction chimique en début de transition sol-gel, puisqu'elle est déduite des points de mesure en début d'expériences. Les réactions chimiques impliquées ont principalement lieu en solution. Dans le deuxième cas, le temps de saturation serait plus lié au procédé dans sa globalité et donnerait une information sur un temps plus long. L'échelle de temps étant différente, il paraît cohérent de trouver des énergies d'activation sensiblement différentes.

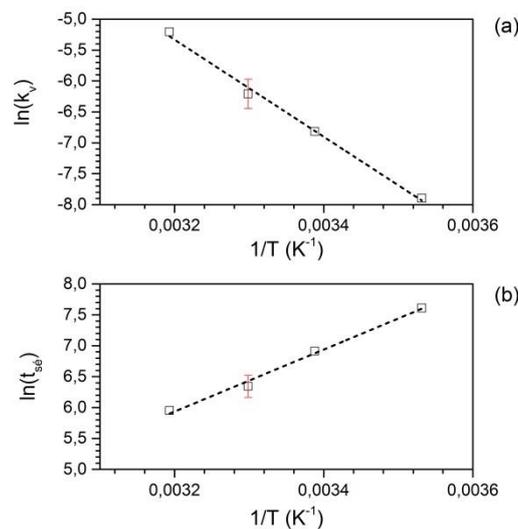


Figure 1-26 : Calcul de l'énergie d'activation à partir de (a) la constante de vitesse de réaction  $k_v$ , (b) du temps de séchage  $t_{s\acute{e}}$ , carrés : donnée expérimentale, ligne pointillée : régression linéaire.

### 1.3.4 Loi expérimentale

Pour relier le temps de saturation, à la fois à la température et à l'humidité relative, une loi empirique dérivant de la loi originelle d'Arrhenius a été utilisée (équation (25)). L'énergie d'activation calculée à partir du temps de saturation a été choisie (figure 1-26 (b)) pour raisonner sur l'ensemble du processus.

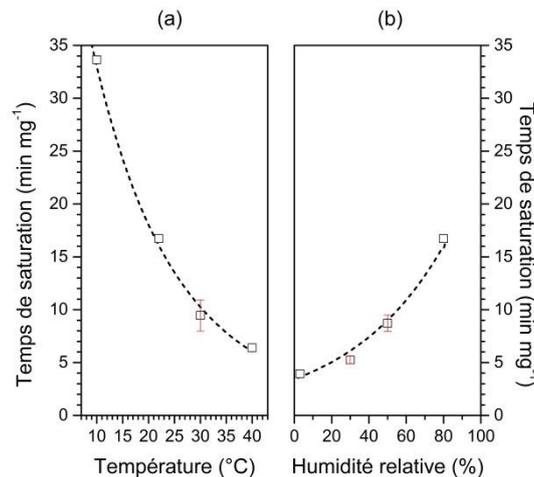


Figure 1-27 : Comparaison entre données expérimentales (carrés noirs) et calculs (courbes pointillées) : influence de (a) la température à HR = 80 % et (b) l'humidité relative à 22 °C sur le temps de séchage.

$$t_{s\acute{e}} = \exp(B \times HR) \times C. \exp\left(\frac{E_a}{R_{gp} \times T}\right) = C. \exp\left(\frac{E_a}{R_{gp} \times T} + B \times HR\right) \quad (25)$$

Les paramètres suivants ont pu être estimés :

- $B$  = constante = 0,0196
- $C$  = constante comprenant le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius =  $5,24 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
- $E_a$  = énergie d'activation = 41,7 kJ.mol<sup>-1</sup>
- HR = Humidité relative (entre 0 et 100 %)

Comme visible sur la figure 1-27, un excellent accord existe entre les données expérimentales (carrés noirs) et la loi expérimentale (courbes pointillées). En utilisant l'équation (25), il est désormais possible de calculer le temps nécessaire pour sécher le sol pour n'importe quelles températures et humidités relatives, comprises dans le domaine étudié (entre 10 et 40 °C et entre 0 et 80 % d'humidité relative).

### 1.3.5 Développement des contraintes résiduelles

La figure 1-28 est un exemple de la méthode utilisée pour calculer les contraintes résiduelles à un instant du procédé de séchage. Dans un premier temps, une analyse d'images permet de connaître le champ de déplacement  $z$  le long de la longueur de l'échantillon (figure (a)). Les points

expérimentaux sont représentés par un polynôme qui permet de remonter au rayon de courbure expérimentale (figure (b)). Le modèle de Zhang et al. permet de reproduire fidèlement cette courbure en appliquant une différence de température numérique (figure c). Une extrapolation à une pièce massive montre que ce rayon ne serait pas mesurable dans ce cas, ce qui justifie l'utilisation des clinquants acier minces comme substrats. Cette méthode a été utilisée à plusieurs instants du procédé de séchage, pour obtenir les résultats présentés dans la figure 1-29.

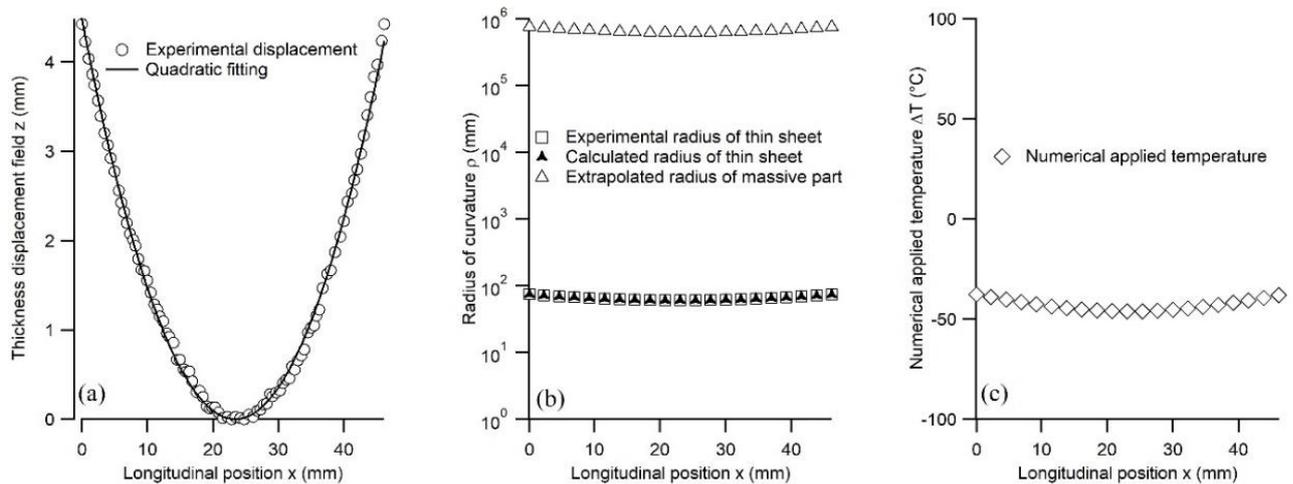


Figure 1-28 : Méthode utilisée pour remonter aux contraintes dans le revêtement, (a) champ de déplacement expérimental déterminé par traitement d'image, point expérimentaux : ronds, régression : courbe (b) rayons de courbure expérimentaux : carrés vides, calculés à partir du modèle de Zhang : triangles pleins et extrapolés à une pièce massive : triangles vides, (c) température numérique appliquée pour reproduire les résultats expérimentaux [67], [87].

Il est important de noter que tous les calculs réalisés dans cette partie s'appuient sur l'hypothèse forte que les propriétés du film (module élastique, coefficient de Poisson et coefficient d'expansion thermique) n'évoluent pas au cours du temps. En première approximation, les propriétés du gel ont été utilisées pour calculer le niveau de contrainte à chaque instant du procédé sol-gel. Il est évident qu'initialement cette hypothèse n'est pas respectée, cependant la mesure de ces paramètres au cours du séchage n'est pas aisée. Obtenir ces informations pourrait être un axe d'amélioration de la méthode intéressant à développer. Les résultats calculés à partir de l'équation de Zhang *et al.* sont comparés à ceux issus de la formule de Stoney (carrés noirs) sur la figure 1-29 (a). Pour ce modèle, deux hypothèses ont été testées : un état de déformations planes (croix bleues) et un état de contraintes planes (croix rouges).

Les valeurs de contraintes résiduelles calculées suivant l'équation de Stoney et suivant le modèle de Zhang en considérant un état de déformations planes sont identiques. Une des hypothèses nécessaires pour appliquer la formule de Stoney est que la déformation du substrat s'effectue en accord avec la théorie des plaques de Kirchhoff. Par ailleurs, un état de déformations planes est une hypothèse adaptée à des systèmes possédant la même géométrie. Il n'est donc pas étonnant de retrouver le même résultat par ces deux méthodes de calcul. Cette correspondance permet de considérer nos résultats analytiques en toute confiance. Cependant, la géométrie des substrats utilisés se rapproche de bandes, ce qui correspond davantage à un état de contraintes planes.

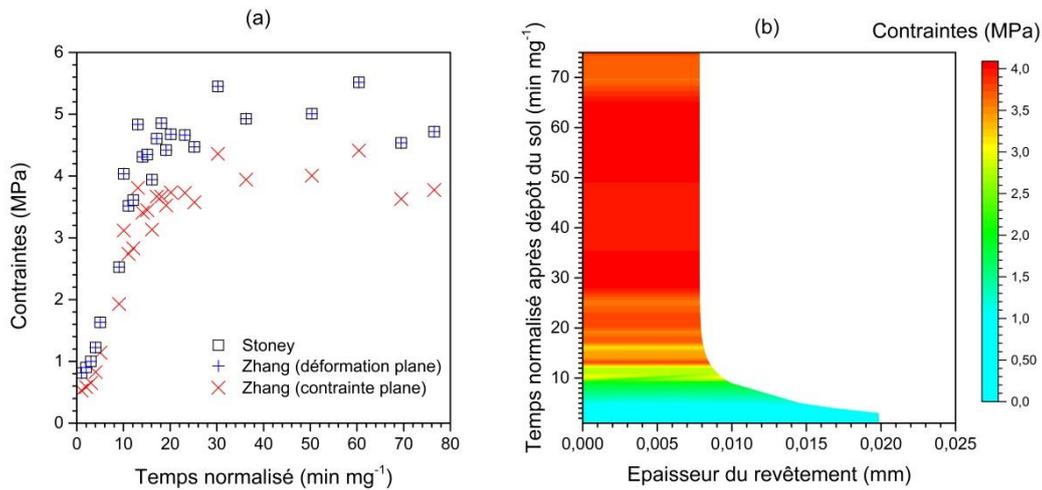


Figure 1-29 : Développement des contraintes pendant le séchage du sol à 22 °C et 50 % d'humidité relative : (a) comparaison entre contraintes résiduelles calculées à partir de Stoney : carrés noir vides, du modèle de Zhang en considérant un état de déformation plane : croix noires et de contraintes planes : croix rouges ; (b) représentation des contraintes en fonction du temps après dépôt et de l'épaisseur du revêtement.

Par ailleurs, une des hypothèses à respecter pour utiliser l'équation de Stoney est que l'épaisseur du revêtement est négligeable devant celle du substrat. Dans notre étude, l'écart entre ces épaisseurs n'est pas important, surtout initialement, lorsque le sol n'a pas eu le temps de sécher. Au cours du procédé, le revêtement diminue en épaisseur et le système tend à se rapprocher de l'hypothèse discutée. C'est pourquoi la différence relative entre le niveau de contrainte calculé par l'équation de Stoney et par la méthode de Zhang (en considérant un état de contrainte plane) diminue lorsque l'épaisseur du revêtement diminue (figure 1-30).

Par conséquent, dans la suite de l'étude seulement les résultats obtenus en considérant un état plan de contrainte sont présentés, d'une part car la géométrie des substrats se rapproche de bande et d'autre part, car le revêtement est relativement épais comparé au substrat.

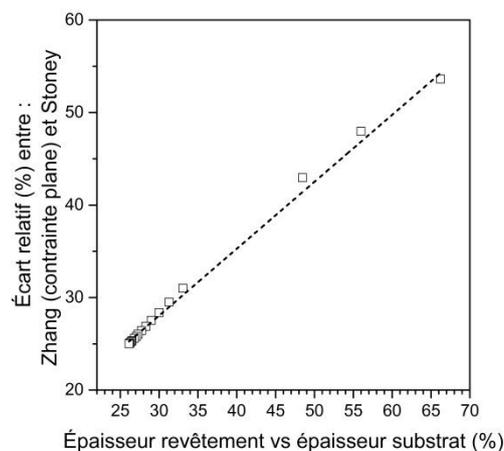


Figure 1-30 : Écart relatif entre le niveau de contrainte calculé avec l'équation de Stoney et la méthode de Zhang (%) en fonction du rapport entre l'épaisseur du revêtement et l'épaisseur du substrat (%).

La figure 1-29(a) représente la variation des contraintes en fonction du temps après dépôt du sol, le séchage s’effectuant dans les conditions du laboratoire à 22 °C et 50 % d’humidité relative. Initialement la valeur des contraintes n’est pas exactement égale à 0. En effet, le rayon de courbure est difficile à mesurer. Le revêtement n’a pas commencé à sécher, les contraintes sont faibles. La courbure est donc proche de l’infini. Après 5 min/mg la contrainte augmente très rapidement, avant de se stabiliser à une valeur proche de 4 MPa après 12 min/mg. Cette brusque évolution est due au passage de l’état liquide à l’état de gel du revêtement. Dans ce cas la transition sol-gel, se situerait donc entre 5 et 12 min/mg. Cette valeur est cohérente avec le temps de saturation trouvé via l’essai de DVS d’environ 10 min/mg.

La figure 1-29(b) représente l’évolution des contraintes calculées à partir du modèle analytique, en fonction, du temps après dépôt et de l’épaisseur du revêtement. Cette représentation permet d’observer que les contraintes se développent lorsque le revêtement est proche de son épaisseur finale. Les solvants s’évaporent du sol jusqu’à que celui-ci se transforme en gel, ce qui correspond à l’augmentation brusque des contraintes (changement de couleur du bleu vers le jaune). Après 20 min/mg, le sol a obtenu son épaisseur finale et les contraintes stagnent.

La figure 1-31 représente le profil des contraintes dans l’épaisseur de l’échantillon à cet instant. Il est intéressant de noter que les contraintes dans le clinquant sont elles aussi relativement faibles. Par ailleurs, l’adhérence entre le revêtement et le substrat peut être quantifiée par la différence de contrainte résiduelle à l’interface  $\Delta\sigma$  ( $\Delta\sigma = \sigma_{\text{revêtement}} - \sigma_{\text{substrat}}$ ). Cette différence est comparable à une contrainte de cisaillement. Elle vaut environ 9,5 MPa, ce qui semble relativement faible et explique la bonne adhérence du revêtement.

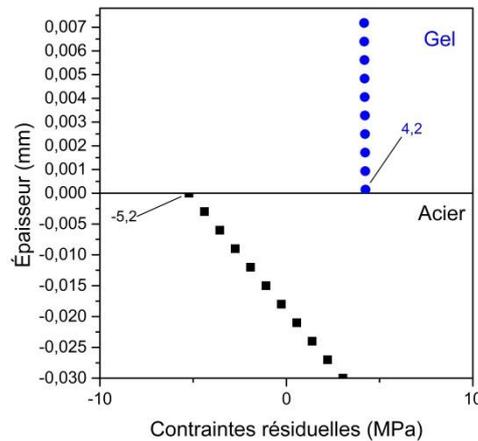


Figure 1-31 : Profil des contraintes dans l’épaisseur de l’échantillon après 60 min/mg de séchage.

Il aurait été intéressant de pouvoir compléter cette étude en suivant l’évolution des contraintes dans d’autres conditions de température et d’humidité. Cependant, ces essais nécessiteraient le développement d’un nouveau montage pour réguler l’ambiance de séchage, tout en permettant le suivi du rayon de courbure. Pour ce faire, l’échantillon pourrait être placé après dépôt du sol à l’intérieur d’une enceinte transparente. Celle-ci permettrait à la fois la régulation et la

prise d'images. L'humidité relative pourrait être ajustée avec une solution de sels saturés, suivant le même principe que celui utilisé pour les essais de suivi des spectres infra rouge. La température pourrait être régulée grâce à un module Peltier ou un autre système.

Par ailleurs, le modèle pourrait être amélioré pour prendre en compte l'anisotropie des propriétés du film dans l'épaisseur au cours du temps. En effet, comme la partie bibliographie l'a mis en évidence, le revêtement n'est pas homogène en composition et donc en propriétés. Les solvants s'évaporent depuis la surface libre, ce qui crée un gradient de concentration dans le film. Celui-ci évolue à chaque instant du procédé, en même temps que les propriétés du revêtement. Ce gradient pourrait être déterminé à chaque instant par un modèle de type Fick.

Les résultats déjà obtenus et détaillés dans les paragraphes précédents sont comparés à ceux obtenus par analyses DVS et IRTF dans la partie discussion.

## I.4 Discussion

### I.4.1 Mécanismes de la cinétique de séchage

#### I.4.1.1 Introduction

Il peut être remarqué que, si le temps nécessaire pour atteindre la saturation utilisé dans cette étude est un outil puissant pouvant caractériser le processus lié aux phénomènes de séchage, il ne correspond pas au temps de gélification évoqué dans la littérature. En effet, celui-ci est défini comme le temps nécessaire pour que le sol puisse supporter une contrainte élastique. Cela peut se produire avant, après ou pendant l'étape de séchage, en fonction des conditions ambiantes, de l'épaisseur du film, de la forme du substrat et de la réactivité du précurseur, comme expliqué par Cairncross *et al.* [46], [50], [52]. Grâce à des simulations, ces auteurs ont montré que les vitesses de réaction chimique, ainsi que les vitesses de transfert de masse interne et externe, peuvent modifier le processus de séchage et de gélification, conduisant à plusieurs types de microstructures. Par exemple, lorsque les conditions de séchage sont rapides, le temps nécessaire à la gélification chimique peut être inférieur au temps nécessaire au séchage des solvants. Ce phénomène de séchage avant gélification correspond au séchage d'un liquide. Il en résulte un revêtement plus dense, en évitant l'encapsulation de solvants et avec des contraintes résiduelles plus faibles, en limitant la réticulation. Ces auteurs ont également souligné, à partir de l'évolution de la vitesse de perte de masse pendant le séchage, que ce procédé pouvait se décomposer en 3 étapes, décrites dans les prochains paragraphes.

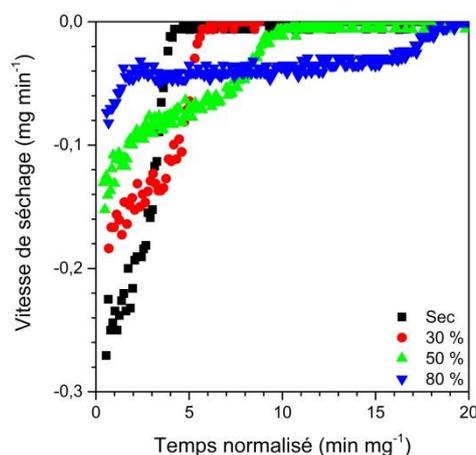
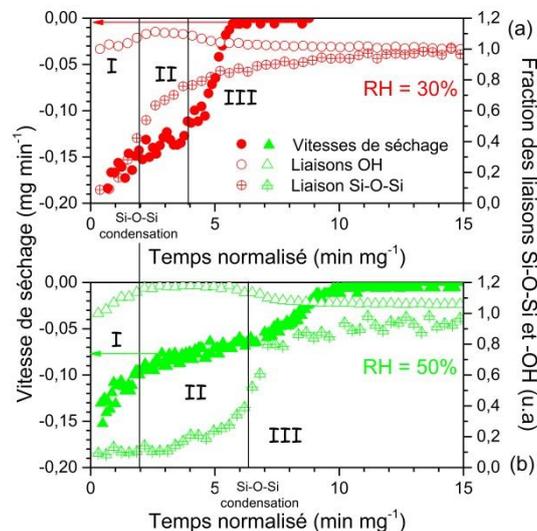


Figure 1-32 : Influence de l'humidité relative sur l'évolution de la vitesse de séchage pendant le procédé sol-gel, carrés noirs : sec, ronds rouges : HR 30 %, triangles verts : HR 50 %, triangles bleus inversés : HR 70 %.

En dérivant les données expérimentales de la figure 1-19, il est possible de tracer la figure 1-32 représentant l'évolution de la vitesse de séchage en fonction du temps après dépôt du sol, pour différentes humidités relatives. Les résultats sont cohérents avec les interprétations proposées par Cairncross *et al.*, avec l'apparition évidente de trois stades lorsque l'humidité relative est supérieure à 30%.

Afin d'obtenir un aperçu de ces étapes d'un point de vue chimique, les intensités normalisées des liaisons –OH et Si-O-Si, en plus des vitesses de séchage pour RH = 30 % (a) et 50 % (b) sont tracées sur la figure 1-33.



**Figure 1-33 :** Influence de l'humidité relative sur la vitesse de séchage et l'évolution de l'intensité normalisée des bandes IR Si-O-Si et -OH pendant le procédé sol-gel à 22°C : comparaison entre deux atmosphères avec (a) une humidité relative de 30% et (b) une humidité relative de 50%. Ronds rouges : HR30%, triangles verts : 50%, figures pleines : vitesse de séchage, figures vides : liaisons –OH, figures vides avec une croix : liaisons Si-O-Si.

#### 1.4.1.2 Description des étapes du procédé de séchage

La première étape (I), correspondant à une évolution de vitesse de séchage décroissante, est associée à une résistance au transfert de masse diffusionnel. Au cours de cette étape, la vitesse de séchage chute, car le solvant perdu par évaporation n'est pas compensé par la diffusion du solvant vers la surface du revêtement. Lors de cette étude, ce phénomène a été renforcé par l'absorption d'eau. En effet, comme cela peut être observé sur la figure 1-33 (a) et la figure 1-33 (b), cette première période est accompagnée d'une augmentation de l'intensité normalisée des liaisons -OH. Ainsi, la baisse de la vitesse est due, d'une part à la diffusion limitée d'alcool à travers l'épaisseur du revêtement et d'autre part, à l'absorption d'eau par le revêtement qui résulte de la mise en équilibre du film avec l'atmosphère.

La deuxième étape (II), appelée période de stabilisation, s'apparente à la période de vitesse constante, discutée par Brinker et Scherer [3]. Elle se définit par le séchage d'un liquide emprisonné dans un milieu poreux. Les vitesses de diffusion des solvants vers la surface sont compensées par les vitesses d'évaporation, entraînant une vitesse de séchage presque constante. Ceci est bien visible sur la figure 1-33(b). Entre 2 et 6 min/mg, la vitesse de perte de masse est stable, de même que l'intensité normalisée des liaisons OH.

La troisième et dernière étape est appelée période de chute finale (III). Elle se produit lorsque la teneur totale en solvant diminue. À la fin du séchage, la diffusion du liquide n'est plus suffisante pour compenser la perte de masse par évaporation du solvant. Le liquide s'échappe du revêtement par diffusion de sa phase vapeur. Ceci est illustré par les diminutions des vitesses de séchage et de l'intensité normalisée des liaisons OH après 6 min/mg (figure 1-33 (b)).

Sur la figure 1-32 et la figure 1-33, si les trois étapes peuvent être identifiées pour chaque humidité relative (à l'exception de la condition sèche), des différences notables peuvent être observées.

### 1.4.1.3 Influence de l'humidité relative sur la formation du gel

Premièrement, la valeur de la vitesse de séchage initiale diffère grandement. Cela s'explique par le fait que cette étape est liée à l'évaporation de l'alcool et à l'absorption d'eau. L'humidité dans l'atmosphère est absorbée par le revêtement, ce qui limite la diffusion de l'alcool à la surface et réduit la masse de solvant évaporée. Ensuite, la valeur et la durée de la période de stabilisation (II) sont fortement affectées par l'humidité relative. Le flux d'évaporation est lié à la pression de vapeur et donc à l'humidité relative. Comme la vitesse d'évaporation diminue avec l'humidité relative, la durée de la période de stabilisation augmente. Le flux de molécules quittant le revêtement par minute est plus faible. Le temps nécessaire pour atteindre l'étape finale de diffusion de la phase vapeur est donc plus long.

À 30 % d'humidité relative, l'augmentation de l'intensité normalisée des liaisons Si-O-Si est très rapide. Puis, après élimination des solvants, l'augmentation de l'intensité normalisée des liaisons Si-O-Si devient faible, traduisant un ralentissement de la formation du réseau inorganique. Ceci est probablement dû à un phénomène de séchage avant formation du gel. Les solvants sont éliminés rapidement, ce qui laisse peu de temps pour les réactions de condensation et de réticulation de la partie inorganique. Ce type de séchage s'apparenterait au séchage de particules en suspension dans un liquide. Pour ce type de phénomène, Cairncross *et al.* [50] parlent d'un « séchage physique » du sol et ils prédisent la formation d'un revêtement partiellement condensé et largement anisotrope en fonction de l'épaisseur. En effet, la forte évaporation des solvants en surface du sol accélérerait les réactions de condensation et la vitesse de formation des liaisons Si-O-Si à cet endroit. Ce phénomène pourrait même mener à la formation d'une peau (« skinning phenomenon »).

À 50%, l'intensité normalisée des liaisons Si-O-Si augmente majoritairement à la fin de la période de stabilisation. Ceci est probablement dû à un phénomène de formation du gel avant séchage (« gel-before-dry phenomenon »). Les solvants ont été éliminés suffisamment lentement pour que les réactions de condensation et de réticulation se produisent pendant la période de stabilisation. Au cours de cette étape, l'intensité normalisée des liaisons Si-O-Si augmente lentement de 3 à 6 min/mg. Ensuite, cette augmentation s'est probablement accélérée en raison de la formation des réseaux, de l'expulsion des solvants. Sur la figure 1-34 les différents stades du procédé de séchage sont représentés avec les résultats de la figure 1-29 (c). La formation du réseau Si-O-Si a lieu au moment où les contraintes commencent à se développer (passage du bleu au vert). Après 8 minutes, l'intensité normalisée des liaisons stagne (figure 1-33 (b)). Or l'épaisseur du revêtement continue à diminuer, ce qui peut être attribué à l'évaporation des solvants. Cela confirme le mécanisme de réactions avant séchage.

Le revêtement obtenu de cette manière est probablement plus condensé et isotrope, comme expliqué par Cairncross *et al.* qui utilisent dans ce cas l'expression de « séchage chimique » du sol. Ces mécanismes induisent une modification de l'état chimique du gel formé, ce qui est cohérent avec les résultats d'analyses XPS (figure 1-21).

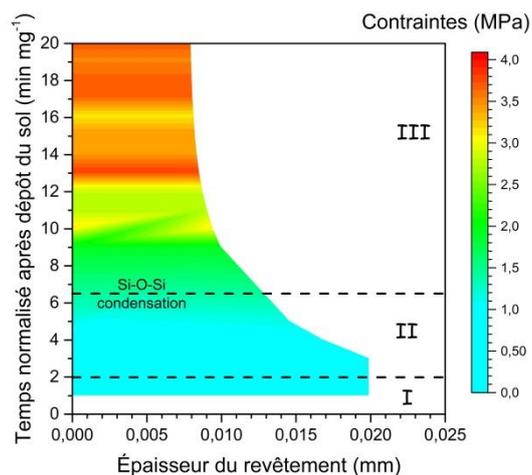


Figure 1-34 : Évolution de l'épaisseur du film et des contraintes résiduelles liées à la transition sol-gel avec la représentation des différentes étapes de séchage.

D'un point de vue industriel, pour obtenir un film homogène, celui-ci devrait être réalisé dans une atmosphère humide (HR supérieure à 50%). Dans le cas contraire, la cinétique de séchage correspond à un mécanisme de séchage avant gel. D'après la bibliographie, un tel gel devrait être plus rigide, ce qui pourrait entraîner une modification de son adhérence et de ses propriétés mécaniques. Ces hypothèses pourraient être confirmées par des essais complémentaires.

De la même manière que pour l'analyse des contraintes, l'influence de la température sur la chimie du gel n'a pu être évaluée, ni par XPS, ni par infrarouge. Ces caractérisations nécessiteraient le développement d'un montage permettant une régulation de la température. Cependant, les essais de DVS ont permis d'obtenir un certain nombre d'informations, qui sont présentées dans le prochain paragraphe.

#### 1.4.1.4 Influence de la température sur la formation du gel

En dérivant les données expérimentales de la figure 1-23, il est possible de tracer la figure 1-35 représentant l'évolution de la vitesse de séchage en fonction du temps après dépôt du sol, pour différentes températures. Globalement, les résultats sont cohérents avec les interprétations proposées par Cairncross et al., avec l'apparition évidente des trois stades de séchage.

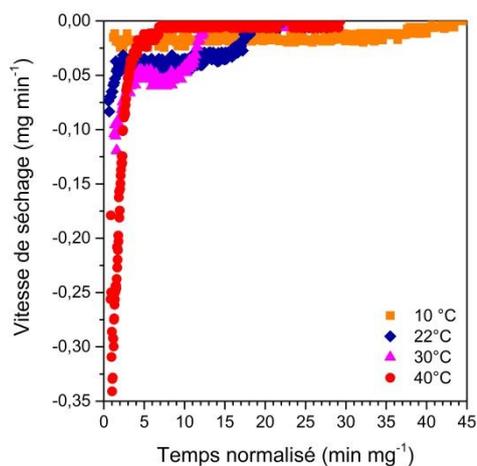


Figure 1-35 : Influence de la température sur l'évolution de la vitesse de séchage à 80 % d'humidité relative, carrés oranges : 10 °C, losanges bleus : 22 °C, triangles roses : 30 °C, ronds rouges : 40 °C.

Les résultats sont similaires à ceux présentés pour l'influence de l'humidité relative. La valeur de la vitesse de séchage initiale augmente avec la température. Cela s'explique par le fait que cette étape (I) est liée à l'évaporation des solvants. Lorsque la température augmente, la tension de vapeur saturante augmente également. Le flux de particules quittant le sol par unité de temps est alors plus important (équation (19)). Ensuite, la valeur et la durée de la période de stabilisation (II) sont fortement affectées par la température. Comme la vitesse d'évaporation augmente avec la température, la durée de la période de stabilisation diminue. Le flux de molécules quittant le revêtement pendant les deux premiers stades est plus important. Le temps nécessaire pour atteindre l'étape finale de diffusion de la phase vapeur est donc plus faible.

À 10 °C la vitesse de séchage est stable à environ 0,025 mg/min pendant environ 40 minutes. L'évaporation est lente comparée aux autres conditions de température, ce qui laisse davantage de temps aux réactions chimiques pour se produire. Comme déjà discuté, le revêtement pourrait être plus homogène. Cependant ce laps de temps pourrait ne pas être suffisant pour permettre un séchage complet du sol avant son recouvrement par la peinture. En effet, actuellement SOCOMORE préconise une heure d'attente entre l'application du sol et de la peinture. Sur nos échantillons, environ 3 mg ont été déposés, ce qui donne un temps total de séchage d'environ 2 heures. Dans ces conditions, les propriétés du gel et donc du système peinture final pourraient être fortement modifiées par rapport à des conditions de température plus élevée.

À 40 °C, au bout de 7 min/mg, la masse de l'échantillon n'évolue plus. Le séchage est donc très rapide, ce qui pourrait entraîner la formation d'un revêtement non homogène, comme déjà discuté en atmosphère sèche. Cependant, si des différences de composition chimique ont pu être observées par analyse XPS pour cette condition, aucune analyse n'a pu être réalisée pour évaluer l'influence de la température sur la structure du gel. Les résultats pourraient amener l'industriel à optimiser son procédé de séchage. En effet, si les propriétés finales du système peinture ne sont pas dégradées, un séchage externe pourrait être envisagé afin de diminuer le temps entre applications.

De manière générale, il semble primordial d'ajuster le temps de séchage en fonction des conditions ambiantes de température et d'humidité relative. Actuellement, 1 heure est préconisée entre le dépôt du sol et l'application de la peinture. Ce laps de temps est adapté à des conditions de

laboratoire (environ 20°C et 50% HR), puisqu'un temps d'environ 17 min/mg (soit environ 50 minutes) permet d'obtenir un revêtement sec. Cependant, pour des conditions en entrepôts en montagne la température et l'humidité relative peuvent être largement différentes (conditions proches de 10°C, 80% HR selon GE). Dans ces conditions, le temps de séchage devrait être largement augmenté. Deux heures environ sont nécessaires, pour que le revêtement soit sec. Au contraire, en conditions tropicales, la température se rapproche de 35 °C et l'humidité relative de 80 %. Le temps de séchage trouvé grâce à l'équation (25) est d'environ 5 min/mg soit 15 minutes au total sur nos échantillons. Au-delà, le revêtement subit un vieillissement qui pourrait altérer ses propriétés. En effet, les analyses XPS (I.3.2.2) ont mis en évidence que le gel avait tendance à capter l'humidité environnante. Si aucune différence n'a été remarquée sur le réseau inorganique (même quantité de liaisons Si-O-Si), cette humidité pourrait affecter la durabilité du futur système peinture en diminuant l'effet barrière du revêtement (un revêtement chargé en eau est plus conducteur et donc moins protecteur). Elle pourrait aussi modifier les propriétés mécaniques du revêtement. Là aussi des essais complémentaires pourraient être réalisés. Notamment, ceux discutés dans la partie I.3.5 concernant le développement des contraintes dans des conditions régulées d'humidité et de température. L'absorption d'eau après séchage pourrait en effet avoir une influence sur l'évolution des contraintes résiduelles après séchage.

Le prochain paragraphe discute justement de l'évolution de ces contraintes.

#### I.4.2 Développement des contraintes résiduelles

La figure 1-36 permet de confronter les résultats de développement des contraintes aux résultats obtenus par IRTF. Pour tous ces essais, le sol a été séché à 22 °C et 50 % d'humidité relative. L'objectif est aussi de vérifier que les trois étapes de séchage décrites précédemment sont en accord avec le développement des contraintes et d'expliquer l'origine de leur développement.

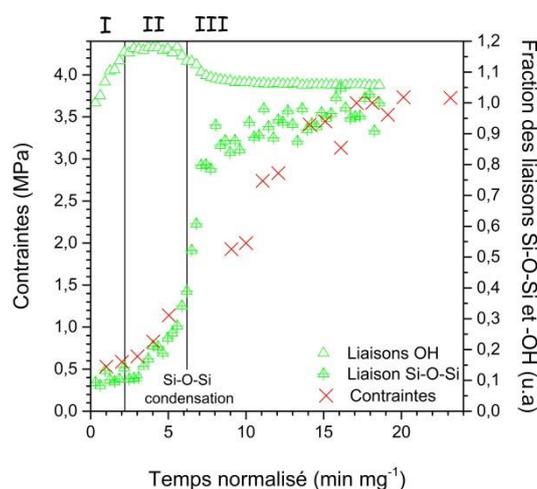


Figure 1-36 : (a) Évolution des contraintes résiduelles (croix rouges), lors du séchage d'un sol à 22°C et 50%HR et comparaison avec l'évolution de l'intensité normalisée des liaisons Si-O-Si (triangles verts avec une croix) et l'évolution de l'intensité normalisée des liaisons -OH (triangles vides verts).

Lors de l'étape I, les contraintes sont très faibles ce qui est cohérent avec un sol à l'état liquide et une perte de masse liée à l'évaporation des solvants. L'intensité normalisée des liaisons Si-O-Si est faible, ce qui implique que le réseau inorganique n'est pas encore formé.

Puis, pendant l'étape II, le séchage se définit par l'évaporation de solvant(s) à travers un milieu poreux. Les contraintes augmentent légèrement ce qui pourrait être relié au début de la formation du réseau inorganique. En effet, l'intensité normalisée des liaisons Si-O-Si augmente aussi légèrement durant cette étape. Entre l'étape II et III, le réseau inorganique se forme par réactions de condensation, ce qui correspond à une forte augmentation de l'intensité normalisée des liaisons Si-O-Si et à une forte augmentation des contraintes résiduelles.

Enfin, dans l'étape 3, l'évolution des contraintes et de l'intensité des liaisons Si-O-Si semble moins corrélée. En effet, les contraintes augmentent encore après 10 min/mg alors que l'intensité normalisée des liaisons Si-O-Si semble stagner. Cela pourrait être relié à une réticulation organique du gel se produisant après condensation de la partie inorganique (réactions époxy-amine). Cela pourrait être aussi relié à des réactions de condensation menant à la formation d'un deuxième réseau inorganique Zr-O-Zr. Ces hypothèses sont compatibles avec un séchage des solvants en phase vapeur à travers un réseau déjà constitué. Cependant, les écarts ne sont pas si importants et finalement ils pourraient aussi être liés aux incertitudes de mesure. Pour conclure, des essais complémentaires devraient être réalisés.

Finalement, l'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre 1 peuvent être synthétisés sous la forme du schéma de la figure 1-37. Ces résultats sont repris dans la conclusion.

**Influence de la température et de l'humidité relative pendant le séchage du sol :**

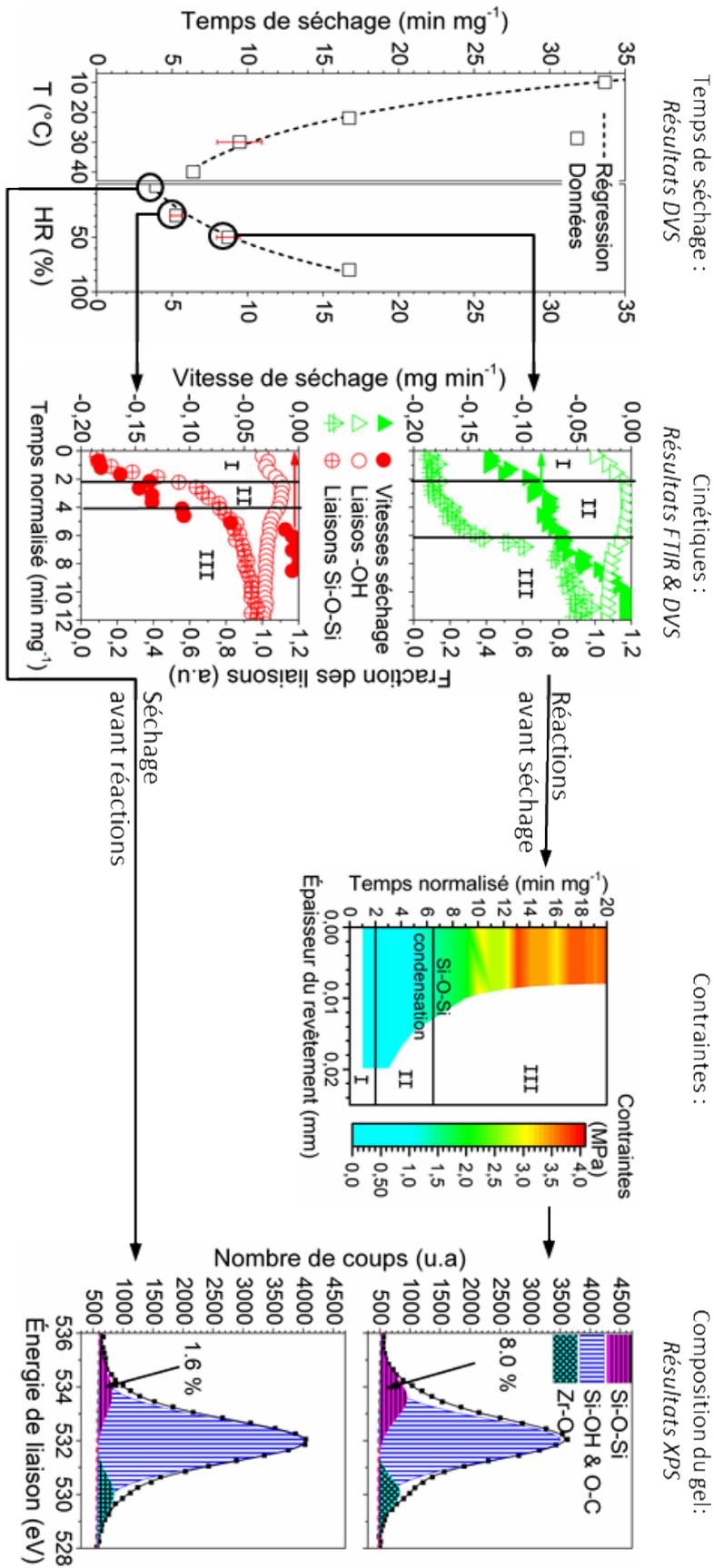


Figure 1-37 : Schéma bilan des résultats du chapitre 1.

## Conclusion chapitre I

L'objectif principal de ce chapitre est le suivi du procédé sol-gel afin de le caractériser et d'apporter des connaissances permettant d'améliorer son efficacité dans un système peinture. L'étude s'est principalement focalisée sur l'influence de la préparation de surface et des conditions ambiantes sur la formation du gel. Un certain nombre de résultats a pu être obtenu.

Tout d'abord, une revue scientifique a été nécessaire, afin de mieux cerner le sujet et les besoins de l'étude et de pouvoir révéler les verrous scientifiques. Suite à ce travail préliminaire, les besoins industriels ont pu être clairement identifiés. L'objectif principal est le développement d'outil de caractérisation du procédé, permettant ainsi d'obtenir des informations nécessaires à l'amélioration des solutions proposées par SOCOMORE. Cet objectif a été rempli avec la mise en place des moyens de caractérisation adaptés et le développement de nouvelles méthodes (mesure des contraintes et IRTF *in situ*). Dans la présente étude, le revêtement se destine à des applications EMR sur substrat acier, mais les méthodes développées pourront servir dans d'autres domaines.

Les premiers résultats obtenus concernent les préparations de surface avant dépôt. Deux méthodes ont été comparées. L'utilisation de l'acide phosphorique est la plus adaptée. En effet, cette préparation de surface permet la formation de liaisons phosphate réactives et diminue la pollution du substrat. L'utilisation de l'ensemble des techniques expérimentales a aussi permis d'obtenir un certain nombre de résultats, permettant de caractériser le procédé sol-gel, tout en levant un verrou scientifique. En effet, si l'influence de la température et de l'humidité relative sur la cinétique de transition sol-gel avait pu être estimée numériquement par certains auteurs, la littérature manquait de données expérimentales sur le sujet. Pour combler ce manque, l'influence de l'humidité relative et de la température sur la vitesse de séchage du traitement de surface siloxane déposé par sol-gel a été étudiée. Plusieurs résultats importants peuvent être tirés de ce travail :

- lorsque l'humidité relative augmente, le temps nécessaire au séchage augmente également. Ce phénomène est lié à l'absorption d'eau et à la diminution de l'évaporation, ce qui conduit à un revêtement plus condensé (confirmé par les analyses XPS).
- Comme le décrit la loi d'Arrhenius, lorsque la température augmente, le temps de séchage diminue de façon exponentielle. L'évaporation et les réactions chimiques sont activées thermiquement avec une énergie de  $41,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .
- Une double loi exponentielle (équation (25)) a été proposée pour calculer le temps nécessaire au séchage du sol en fonction de la température et de l'humidité relative.
- Les résultats expérimentaux correspondent aux travaux de simulation précédents [50], ce qui a permis de décrire les différentes étapes de séchage du traitement de surface siloxane.
- Des différences ont été démontrées entre un séchage à 30% et 50% d'humidité relative. Le séchage du sol, passerait d'un phénomène de séchage avant gélification à un phénomène de gélification avant séchage. Ces interprétations ont été confirmées par les résultats XPS, qui indiquent la formation d'un revêtement plus condensé à une humidité relative plus élevée.
- La transition sol-gel s'accompagne de l'apparition de contraintes résiduelles faibles d'environ 4 MPa pour une ambiance de 22°C et 50%HR.

- L'analyse de l'évolution des contraintes à 22°C et 50%HR est cohérente avec les différentes étapes de séchage mises en évidence par les essais de DVS, XPS et IRTF.
- Le modèle de Zhang *et al.*, en considérant un état de contraintes planes, est adapté à la caractérisation du développement des contraintes résiduelles dans le revêtement sol-gel. Cependant, il pourrait être amélioré en prenant en compte l'évolution des propriétés du film dans le temps et dans l'espace.

Pour conclure, les résultats obtenus permettent de formuler quelques recommandations. Tout d'abord, l'analyse bibliographique a permis de mettre en évidence que l'étape de préparation de surface était critique. Si le traitement à l'acide phosphorique semble adapté, il est probable qu'une préparation de surface encore plus efficace existe. C'est pourquoi des méthodes différentes pourraient être testées. Une voie d'amélioration serait, par exemple, d'augmenter le nombre de groupements hydroxyles en surface du substrat. De plus, les résultats de cinétique de séchage indiquent que d'un point de vue industriel, pour obtenir un film homogène, celui-ci devrait être réalisé dans une atmosphère humide (HR supérieure à 50%) et à température modérée. Dans le cas contraire, la cinétique de séchage correspond à un mécanisme de séchage avant gel. D'après la bibliographie, un tel gel devrait être plus rigide, ce qui pourrait entraîner une modification de son adhérence et de ses propriétés mécaniques. Cependant, si la température est trop basse ou si l'humidité relative est trop importante la peinture risque d'être déposée sur un sol à l'état liquide, ce qui pourrait affecter les propriétés finales du système peinture. Dans un premier temps, l'industriel pourra utiliser la figure 1-27 et l'équation (25) pour ajuster son temps de séchage en fonction des conditions ambiantes. Dans un deuxième temps, des essais complémentaires pourraient être réalisés pour évaluer l'influence de conditions de séchage rapide et lente sur : les propriétés mécaniques du gel, sa composition chimique, le développement des contraintes résiduelles, l'adhérence du revêtement et la durabilité des systèmes peintures. La découverte de conditions optimales pourrait permettre d'améliorer l'efficacité du traitement via l'utilisation d'un système de séchage externe. Celui-ci permettrait de réguler les conditions et apporterait une certaine maîtrise du procédé.

Le dépôt par sol-gel est la première voie envisagée pour améliorer la durabilité des systèmes peinture anticorrosion. Dans le prochain chapitre, l'étude se porte sur la deuxième voie envisagée, le dépôt d'un revêtement par voie physique.

**CHAPITRE II :**  
**CARACTERISATION DU PROCEDE**  
**DE DEPOT EN PHASE VAPEUR**

# Sommaire chapitre II

<i>Introduction chapitre II</i> .....	66
<b>II.1 Bibliographie</b> .....	67
II.1.1 Méthodes de dépôt PVD .....	67
II.1.1.1 Généralités .....	67
II.1.1.2 Principes de base du dépôt PVD magnétron HiPIMS [94] .....	68
II.1.1.3 Avantages des méthodes énergétiques .....	70
II.1.2 Développement des contraintes résiduelles et microstructures.....	72
II.1.2.1 Mesure des contraintes à partir du rayon de courbure .....	72
II.1.2.2 Evolution des contraintes en cours de croissance .....	74
II.1.2.3 Contraintes de compression en début de croissance .....	75
II.1.2.4 Contraintes de traction pendant la coalescence .....	76
II.1.2.5 Contraintes de compression après coalescence .....	78
II.1.2.6 Influence des conditions de dépôt énergétique .....	80
II.1.3 Revêtements de Nickel .....	82
II.1.3.1 Revêtement retenu .....	82
II.1.3.2 Homogénéité des dépôts .....	84
II.1.4 Conclusion .....	86
<b>II.2 Matériels et méthodes</b> .....	88
II.2.1 Paramètres de dépôt .....	88
II.2.2 Contrôle de l'homogénéité du dépôt .....	89
II.2.3 Développement des contraintes en cours de dépôt .....	91
<b>II.3 Résultats et discussions</b> .....	95
II.3.1 Distribution spatiale de l'épaisseur du revêtement .....	95
II.3.2 Suivi de l'épaisseur en cours de dépôt .....	97
II.3.2.1 Étape 1 : implantation de nickel.....	98
II.3.2.2 Étape 2 : dépôt de nickel.....	99
II.3.2.3 Étape 3 : dépôt d'oxyde de nickel .....	100
II.3.3 Développement des contraintes résiduelles .....	102
II.3.3.1 Développement des contraintes résiduelles au cours du procédé .....	102
II.3.3.2 Évolution de la contrainte incrémentale pendant le procédé .....	106
<i>Conclusion chapitre II</i> .....	109

# Introduction chapitre II

La deuxième voie envisagée pour améliorer la durabilité des systèmes peintures, est l'utilisation d'un revêtement déposé par voie physique. La thèse réalisée par J. Keraudy en 2015, à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes a abouti au dépôt d'un brevet. Celui-ci porte sur l'utilisation du procédé de Dépôt en Phase Vapeur (PVD) et plus particulièrement en mode d'impulsion haute puissance (HiPIMS = High Power Impulse Magnetron Sputtering), pour le dépôt de nickel et d'oxyde de nickel comme traitement anticorrosion. Ces revêtements ont montré de bonnes propriétés de résistance à la corrosion en brouillard salin (supérieure à 1000h). Cependant cette étude a été réalisée sur des substrats acier différents de ceux choisis pour le projet et le procédé n'a pas été évalué en vue d'une application industrielle.

Dans ce contexte, l'objectif initial d'OPTISURF était d'évaluer la performance de cette solution dans un système peinture. Cependant malgré des premiers résultats encourageants, le développement de cette solution a été stoppé relativement tôt dans le projet. En effet, le procédé PVD nécessite l'utilisation d'une chambre de dépôt sous vide, ce qui semble avoir été un frein pour le développement industriel. L'étude a tout de même continué d'un point de vue plus académique. Elle a permis d'obtenir un certain nombre de résultats qui sont présentés dans ce chapitre. Celui-ci, à l'image du premier, s'organise en trois parties.

Tout d'abord, une revue bibliographique sur le procédé PVD HiPIMS a été réalisée. Dans cette partie les principes de base de la technologie sont décrits. Puis, l'étude se focalise plus particulièrement sur le développement des contraintes résiduelles dans les revêtements. Ensuite, elle traite du revêtement de nickel et d'oxyde de nickel choisis. Enfin, une partie relative à la répartition des propriétés en fonction de la position du substrat dans la chambre de dépôt permet d'introduire les problématiques à résoudre. Deux axes de recherches sont développés. Le premier concerne l'évaluation de l'épaisseur du dépôt en fonction de la position de l'échantillon par rapport à la cible. Cette étude est en effet nécessaire, pour pouvoir caractériser le développement des contraintes résiduelles en cours de dépôt (les contraintes sont dépendantes de l'épaisseur du revêtement). Ce point constitue d'ailleurs le deuxième axe de l'étude. Les méthodes de caractérisation utilisées pour répondre à ces deux problématiques sont développées dans la deuxième partie.

Dans un deuxième temps, le matériel et les méthodes utilisés pour le dépôt et la caractérisation du procédé sont détaillés et expliqués. Les paramètres expérimentaux sont d'abord présentés. Ensuite, la méthodologie utilisée pour caractériser l'homogénéité du revêtement est développée. Enfin, cette partie se termine en exposant la technique mise en place pour l'évaluation du niveau de contrainte du revêtement en cours de dépôt.

La troisième partie présente les différents résultats obtenus. Ceux-ci portent, tout d'abord, sur la répartition en épaisseur du revêtement sur substrats silicium et acier. Puis, une partie est consacrée à l'évolution de la vitesse de dépôt au cours du procédé. Enfin, les résultats obtenus sur le développement des contraintes résiduelles sont énoncés. Tout au long de cette partie, le travail est discuté en s'appuyant sur l'étude bibliographique.

Finalement, la conclusion commence par reprendre les objectifs, avant de synthétiser le travail réalisé et de donner quelques perspectives. Des recommandations pour améliorer le revêtement vis-à-vis de l'application anticorrosion sont aussi développées.

## II.1 Bibliographie

### II.1.1 Méthodes de dépôt PVD

#### II.1.1.1 Généralités

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) est un ensemble de méthodes de dépôt sous vide dont la vapeur métallique est issue d'un matériau cible. On distingue deux grandes familles : l'évaporation et la pulvérisation.

La famille de dépôt PVD concerne les procédés dont la vapeur métallique est issue de la pulvérisation d'un matériau cible. Le principe de cette technique repose sur la création d'une décharge (passage d'un courant électrique) entre deux électrodes. La première, appelée cathode (composée du matériau cible), est reliée à une alimentation électrique. La deuxième, l'anode, correspond selon la configuration aux parois de l'enceinte et/ou au porte-substrat, tous deux reliés à la masse du système (ou éventuellement polarisé pour le substrat). L'application d'une tension continue entre deux électrodes dans un réacteur sous atmosphère raréfiée d'argon est la méthode la plus classique pour produire une décharge. Il s'agit de la technique diode. Cependant, pour pouvoir entretenir cette décharge le procédé doit fonctionner dans une gamme de pression élevée, typiquement de l'ordre de 133,3 Pa (1 Torr). Cela entraîne une faible vitesse de dépôt et une mauvaise cristallinité des revêtements. De plus, ce procédé nécessite l'utilisation d'un chauffage du substrat pendant le dépôt, afin d'obtenir des matériaux de meilleure qualité cristallographique (plus dense) [88].

Pour passer outre ces limitations, deux solutions ont été proposées. La première consiste à introduire une source auxiliaire d'électrons. Ces derniers provoquent d'une part, l'ionisation d'une faible fraction des espèces neutres et d'autre part la réduction de la pression de travail. Il s'agit du procédé triode. La deuxième solution consiste à piéger des électrons au voisinage du matériau cible en appliquant un champ magnétique intense. On parle de **pulvérisation cathodique magnétron**. Par rapport aux procédés d'évaporation, la pulvérisation magnétron présente un certain nombre d'avantages tels que [89] :

- une meilleure adhérence des revêtements induite par une énergie cinétique plus élevée des atomes pulvérisés,
- une température de dépôt plus basse (en dessous de 100°C),
- une facilité d'emploi avec un choix important de matériaux cibles.

Tous ces points ont contribué à l'essor de ce procédé dans les milieux industriels et académiques. Plus récemment, de nouvelles techniques de pulvérisation à fort taux d'ionisation de la vapeur métallique ont vu le jour. On qualifie ces procédés d'I-PVD pour Ionized-PVD. Ces solutions présentent de nombreux avantages :

- une amélioration des revêtements déposés en termes de morphologie et de qualité cristallographique,
- la possibilité de revêtir des surfaces à géométrie complexe [90], [91].

De nombreux procédés I-PVD ont été développés depuis le début des années 90, parmi lesquels [92] : la décharge micro-onde (ECR-MS pour Electron Cyclotron Resonance Magnetron Sputtering), la pulvérisation magnétron à cathode creuse (HCM pour Hollow Cathode Magnetron) et l'ajout d'un plasma additionnel par le biais d'une spire d'induction entre la cible et le substrat (ICP-MS pour Inductively Coupled Plasma Magnetron Sputtering). Plus récemment, en 1999, une nouvelle

génération **d'alimentations pulsées haute puissance (HiPIMS)** a été développée par l'équipe de V. Kouznetsov [93]. Ce type d'alimentation est utilisé pendant cette étude, c'est pourquoi le prochain paragraphe explique le principe de fonctionnement de ce procédé de dépôt.

### II.1.1.2 Principes de base du dépôt PVD magnétron HiPIMS [94]

La pulvérisation cathodique magnétron est une technique de dépôt de films minces utilisant un plasma. Ce plasma est un gaz constitué de particules neutres, d'ions positifs (et/ou négatifs) et d'électrons. On le nomme plasma froid, cela veut dire que l'énergie des atomes et des molécules neutres est très inférieure à celle des électrons. À l'intérieur de celui-ci, les électrons cèdent leur énergie aux atomes et molécules du gaz qui deviennent ionisés, dissociés et excités. L'ionisation et donc la formation des paires électrons - ions positifs permet la conduction électrique. Le plasma est créé au sein d'une enceinte sous vide. Celle-ci est constituée d'une cuve dans laquelle on réduit la pression pour atteindre un vide poussé ( $10^{-5}$  Pa). Les gammes habituelles de pression de travail, lorsque le gaz est introduit de manière contrôlée dans l'enceinte, s'étendent de 0,1 Pa à 1 Pa.

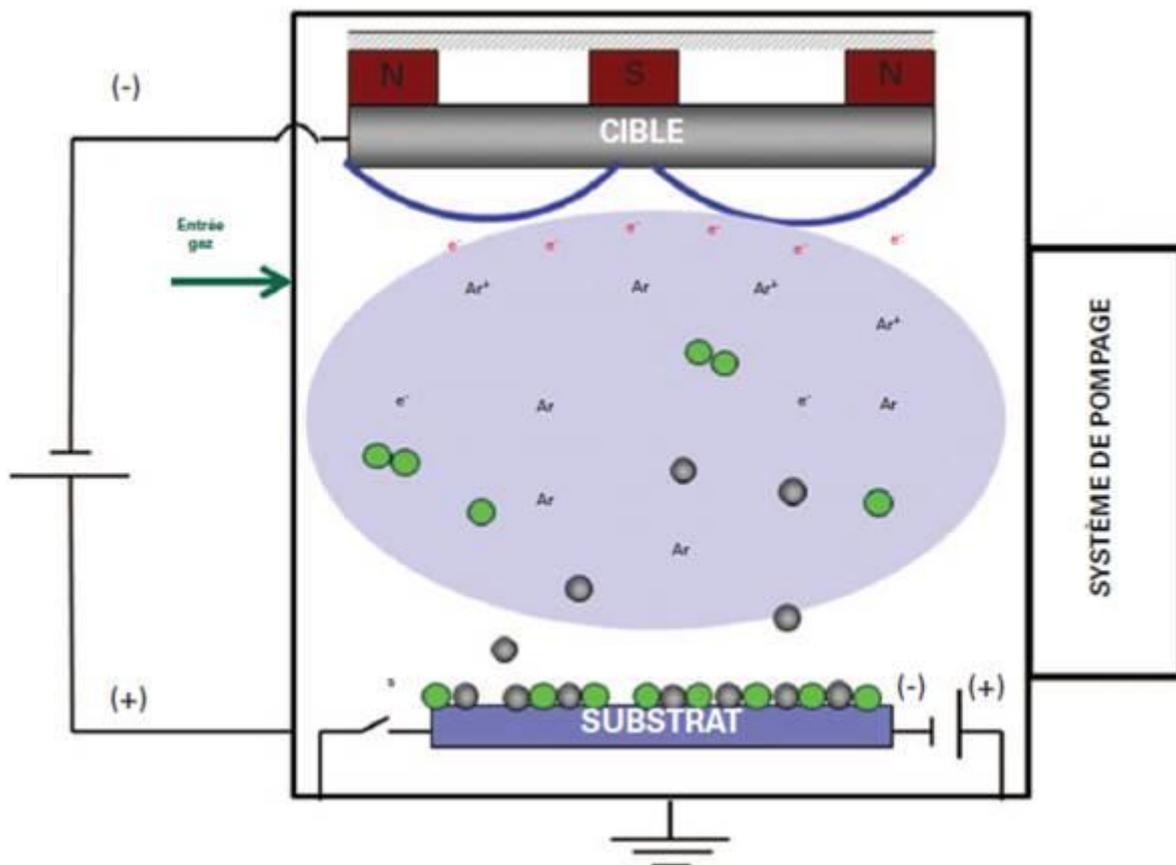


Figure 2-38 : Schéma d'un réacteur PVD magnétron classique, disques gris : atomes vaporisés en provenance de la cible, disques verts : atomes d'oxygène [94].

L'effet magnétron permet d'entretenir la décharge pour de faibles pressions. Le principe de fonctionnement de ce procédé est résumé sur la figure 2-38. Sous l'effet du champ électrique, les

espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible). Les ions positifs ( $\text{Ar}^+$  principalement) créés dans la décharge sont accélérés vers la cible par la différence de potentiel entre le plasma et la cathode. L'impact sur la surface libère de l'énergie à l'origine de différents phénomènes. L'un de ces phénomènes est l'éjection d'atomes (sputtering en anglais) et d'électrons secondaires. L'éjection d'atomes, qui ont une énergie initiale relativement importante (quelques eV), permet la création d'une vapeur d'atomes métalliques qui se condensent et forment un film mince sur les parois environnantes et à la surface du substrat. Les principaux phénomènes se produisant à la surface de la cathode pendant la pulvérisation (atmosphère d'argon) et menant à la formation d'une phase vapeur sont résumés dans la figure 2-39.

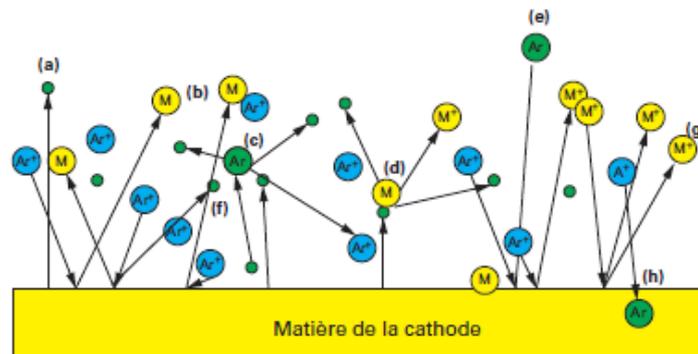


Figure 2-39 : Phénomènes à la surface d'une cathode pendant la pulvérisation cathodique (atmosphère d'ionisation d'argon), (a) émission d'électrons, (b) pulvérisation d'atome de la cible, (c) ionisation d'atome d'argon, (d) ionisation des atomes pulvérisés, (e) réflexion d'atomes d'argon, (f) émission d'électrons secondaires accompagnant la pulvérisation, (g) autopulvérisation du métal, (h) implantation d'argon dans la cible [88].

L'échauffement de la cathode est une des limitations de la pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle. En effet, la plus grande partie de la puissance électrique est dissipée au sein de la cible de pulvérisation en énergie thermique (effet Joule et bombardement ionique). La technologie HiPIMS permet de générer des courants instantanés très élevés tout en maintenant un échauffement réduit de la cible. Pour ce faire, l'alimentation de la cathode est assurée par des impulsions de courtes durées, de quelques microsecondes à quelques centaines de microsecondes. De plus, un rapport cyclique faible (rapport cyclique =  $\text{temps}_{\text{marche}} / \text{temps}_{\text{arrêt}}$ ), typiquement inférieur à 10 % est utilisé. La fréquence de travail est généralement comprise entre 10 Hz et 10 kHz. Des caractéristiques courant-tension d'une alimentation HiPIMS classiques sont visibles sur la figure 2-40.

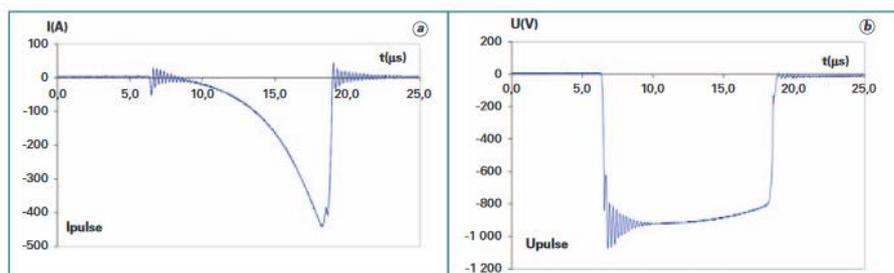


Figure 2-40 : Visualisation (a) de la tension et (b) du courant en alimentation HiPIMS dans le cas d'impulsions inférieures à 50  $\mu\text{s}$  [94].

L'utilisation de cette haute tension produit des ions hautement énergétiques. Il est encore possible d'accroître cette énergie, en ajoutant une polarisation au substrat (appelée de tension bias).

### II.1.1.3 Avantages des méthodes énergétiques

L'avantage des méthodes de dépôt dites énergétiques peut être illustré par les publications d'Erdemir *et al.* [95] et de Hübler *et al.* [96]. En effet, ces auteurs ont montré que l'assistance d'un faisceau d'ions lors du dépôt de nitrure de titane TiN permettait d'améliorer considérablement la résistance à la corrosion en remplaçant la morphologie colonnaire par une structure dense et compacte. Trois paramètres de dépôt principaux sont susceptibles de modifier la microstructure d'un revêtement PVD : la tension de polarisation du porte-substrat (bias), la température du substrat et le type d'alimentation utilisée à la cathode.

Diesselberg *et al.* [97] ont montré qu'une augmentation de la tension de polarisation (de - 80 à - 200 V) fait disparaître la structure colonnaire de revêtements de TiN déposés sur un substrat d'acier, tout en réduisant la rugosité de surface du dépôt. Ce changement de microstructure a révélé une meilleure résistance à la corrosion. En effet, quel que soit le matériau synthétisé, l'augmentation de la tension de polarisation entraîne, d'une part une augmentation du potentiel de corrosion (« anoblissement » du matériau) et d'autre part une réduction de la densité de courant de corrosion (qui peut être relié à la vitesse de corrosion). En outre, la microstructure dense des revêtements semble aussi augmenter significativement ses propriétés mécaniques [98], [99] (figure 2-41 (a) et figure 2-41 (b)). Néanmoins, une tension optimum peut être atteinte dans certains cas (revêtement de CrAlN de la figure 2-41 (b)). Au-delà de celle-ci (-150 V), la présence de fortes contraintes résiduelles au sein du film (figure 2-42) serait préjudiciable à la bonne adhérence du revêtement sur le substrat.

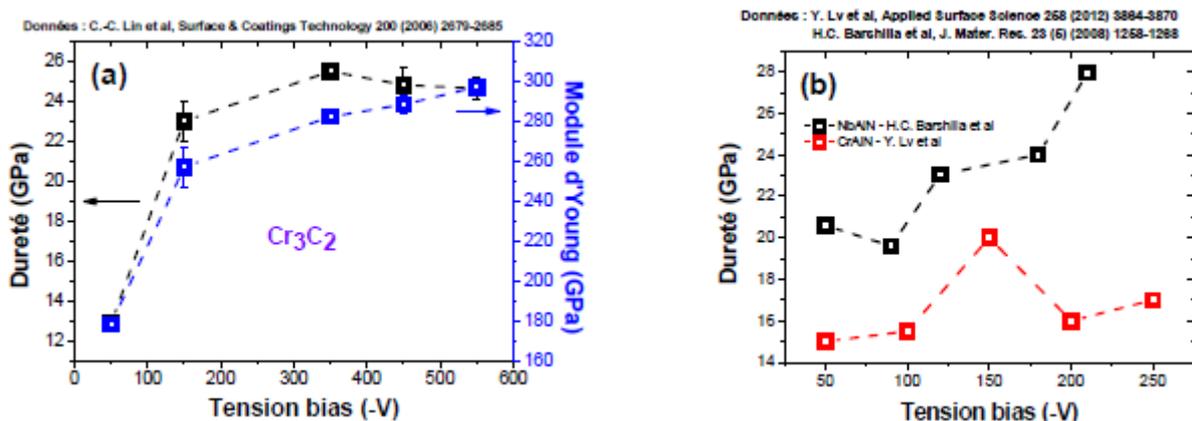


Figure 2-41 : Propriétés mécaniques de revêtements en fonction de la tension bias, (a) carbure de chrome (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), (b) NbAlN et CrAlN. [98], [99].

Une solution consiste à relaxer les contraintes en appliquant un chauffage *in situ* pendant la croissance de la couche [100]. Cette relaxation permet cependant de maintenir une dureté élevée [101], [102]. Toutefois, malgré leurs bonnes performances, l'utilisation d'une forte tension de

polarisation et d'une température élevée peut se révéler problématique dans le cas de substrats thermosensibles.

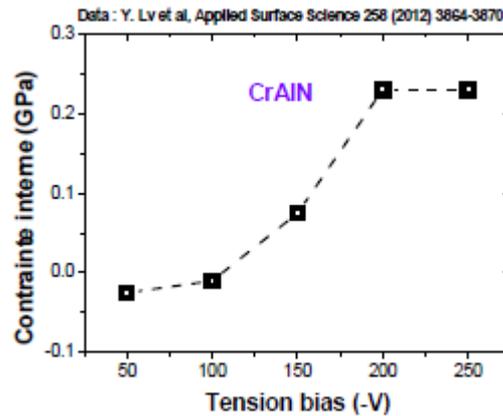


Figure 2-42 : Évolution de la contrainte interne du CrAlN en fonction de la tension bias. [103]

Un troisième paramètre consiste à augmenter le flux d'ions vers le porte substrat. De nombreuses améliorations ont été apportées afin de produire un nombre d'ions métalliques important. Parmi celles-ci, la technologie HiPIMS est une alternative efficace. En général, le degré d'ionisation dans un plasma initié avec une alimentation continue (DC) est inférieur à 1 % [94]. En HiPIMS, il est de l'ordre de 30 à 70 % [104]. Le plasma initié avec une telle alimentation est caractérisé par une meilleure distribution spatiale des espèces chargées (électrons, ions) entre les deux électrodes [105]. Ceci peut entraîner des modifications structurales importantes au sein du revêtement. En effet, de nombreuses études ont montré la possibilité d'obtenir avec une faible tension de polarisation (inférieure en valeur absolue à - 100 V), des revêtements ayant une meilleure adhérence, une rugosité plus faible et une morphologie dense.

Hoche *et al.* [106] ont comparé l'impact d'un plasma initié avec une alimentation HiPIMS et DC sur les propriétés microstructurales, mécaniques et de protection à la corrosion de divers revêtements d'alliage à base titane (TiMgN, TiMgYN et TiMgGdN). Les couches déposées en DC possèdent un mode de croissance colonnaire avec la présence de porosités entre les colonnes. En revanche, les revêtements par HiPIMS présentent une structure dense (figure 2-43) avec une diminution de la porosité (évalué par observations MEB). Dans cette étude, tous les revêtements déposés par HiPIMS montrent une meilleure résistance à la corrosion face aux revêtements élaborés en DC.

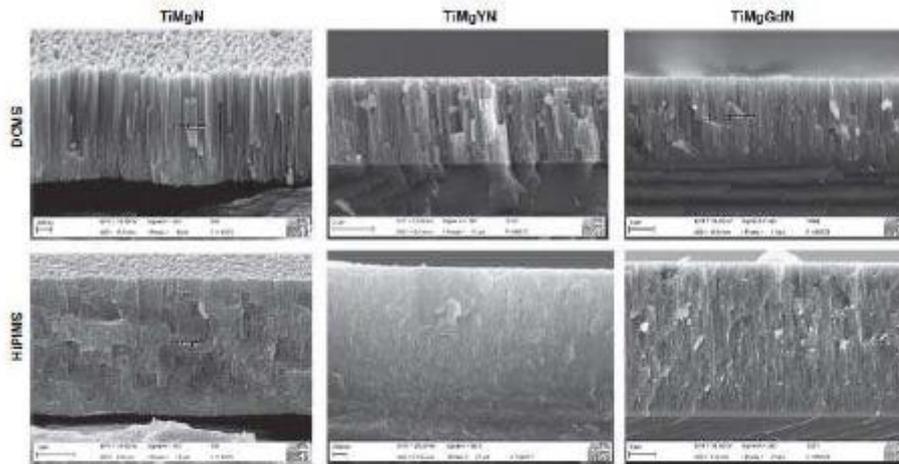


Figure 2-43 : Images MEB d'une coupe en section de revêtements d'alliage à base titane déposés en HiPIMS et en DC [106].

Généralement, la modification de la microstructure s'accompagne d'un changement du niveau de contraintes résiduelles du film. Pour de nombreux matériaux, ces contraintes dans le film peuvent être supérieures à la résistance à la traction de ce même matériau massif [107]. Elles dépendent de nombreuses variables liées au procédé et aux types de matériaux (substrat et cible) utilisés. La mesure de ces contraintes est donc très importante, puisqu'elles peuvent limiter les performances du revêtement et même mener à sa fissuration [108] ou à sa décohésion [109]. Dans la prochaine partie, l'étude est focalisée sur l'origine des contraintes résiduelles et sur la relation qu'elles ont avec la microstructure du film. Dans cette étude, seules les contraintes liées à la formation du film seront discutées. En effet, les contraintes thermiques (liées à la différence de coefficient d'expansion thermique entre matériaux) ne seront pas explorées, puisque le dépôt est réalisé à température ambiante. De plus, l'étude se concentre sur le développement de contraintes pour un revêtement polycristallin (cas du film étudié).

## II.1.2 Développement des contraintes résiduelles et microstructures

### II.1.2.1 Mesure des contraintes à partir du rayon de courbure

Pour connaître la valeur des contraintes résiduelles d'un dépôt, plusieurs techniques existent (discuté dans l'annexe 4). La méthode la plus utilisée reste la mesure du rayon de courbure de l'échantillon avant et après dépôt et l'utilisation de l'équation de Stoney (équation (21)).

Cette méthode ne permet pas de remonter au profil des contraintes dans l'épaisseur du revêtement. Cette information peut pourtant être importante. Un échantillon avec un grand rayon de courbures (peu courbé) possèdera un niveau faible de contraintes résiduelles moyennes. Cependant cela peut être lié à deux contributions, une en traction et l'autre en compression, qui se compensent. La non-homogénéité des dépôts dans l'épaisseur a été montrée par exemple par Djouadi et al.[110].

Pour remonter à la distribution des contraintes dans l'épaisseur, la contrainte incrémentale peut être calculée *in situ* à partir du rayon de courbure suivant l'équation utilisée par Abadias [111]. Cette contrainte est représentative du changement dû à la dernière couche de dépôt réalisée ou à la relaxation du film sous-jacent. La relation entre contrainte moyenne et contrainte incrémentale est donnée par l'équation (26).

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} \sigma_{xx}(z) dz \quad (26)$$

L'évolution de cette contrainte au cours du temps peut être calculée à partir de l'équation (27). Dans cette équation  $t_f$  est l'épaisseur du revêtement au temps  $t$ . Le premier terme correspond à l'ajout d'une nouvelle couche de contrainte  $\sigma_{xx}(t_f)$ . La deuxième partie de l'équation est liée à un changement des contraintes, dans le film déjà déposé (relaxation de contrainte par exemple).

$$\frac{d\bar{\sigma}t_f}{dt} = \sigma_{xx}(h) \frac{dt_f}{dt} + \int_0^{t_f} \frac{\partial \sigma_{xx}(z)}{\partial t} dz \quad (27)$$

En faisant l'hypothèse que les contraintes de la couche déposée n'évoluent pas dans le temps, ce terme peut être supprimé. Il est alors possible de relier la contrainte incrémentale, en dérivant par rapport à l'épaisseur de dépôt, le produit de la contrainte moyenne et de l'épaisseur de dépôt (équation (28)). Ce produit est généralement appelé stress-thickness dans la littérature. Son évolution en fonction de l'épaisseur du revêtement est souvent représentée. En effet, ce type de graphique permet de remonter aux contraintes, moyenne et incrémentale par calculs de pentes, respectivement suivant les équations (28) et (29) (figure 2-44).

$$\sigma_{xx}(t_f) = \frac{d(\bar{\sigma}t_f)}{dt_f} \quad (28)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{\bar{\sigma}t_f}{t_f} \quad (29)$$

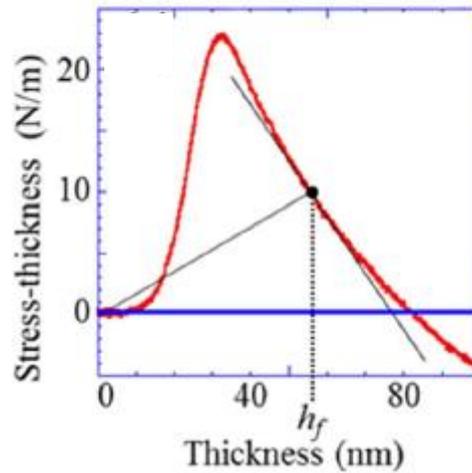


Figure 2-44 : Évolution du produit « stress thickness » en fonction de l'épaisseur du revêtement d'Ag déposé sur substrat  $\text{SiO}_2$  par electron-beam deposition : représentation permettant de calculer la contrainte incrémentale (pente de la courbe rouge) et la contrainte moyenne (pente entre l'origine et le point noir),  $h_f$  : épaisseur du film [112].

### II.1.2.2 Evolution des contraintes en cours de croissance

Cette contrainte incrémentale varie en fonction de l'épaisseur du revêtement, car de nombreux processus cinétiques se produisent simultanément pendant la croissance du film. Des atomes peuvent se déposer sur des sites préférentiels tels que des terrasses. En effet, à l'échelle atomique la surface n'est pas totalement plane, elle est constituée de lacunes, des marches ou de terrasses. La germination se fait préférentiellement sur ces zones défectueuses de la surface. Par ailleurs, des joints de grain peuvent se former et les adatoms (atomes adsorbés) peuvent diffuser à la surface du matériau. Le terme de joint de grain représente ici la frontière entre 2 îlots. En fonction de la nature des matériaux (substrat et cible) et des conditions de dépôt, plusieurs modes de croissance existent. Les trois principaux modes sont représentés et expliqués en annexe 9.

Les mesures de la figure 2-44 montrent que les contraintes d'un film passent par différentes étapes. Pour le dépôt d'Ag sur substrat  $\text{SiO}_2$ , dans les premiers stades, la faible pente indique que la contrainte incrémentale est faible. À partir de 10 nm d'épaisseur environ, la pente commence à augmenter, indiquant une contrainte de traction dans les couches en cours de dépôt. À environ 30 nm, la contrainte moyenne atteint un maximum et la contrainte incrémentale passe de la traction à la compression. Finalement, la contrainte incrémentale reste compressive ce qui entraîne une modification de la contrainte moyenne dans le film, qui devient elle aussi compressive.

Cette évolution est corrélée avec celle de la microstructure du film en cours de croissance. La première étape, avec un niveau de contrainte faible, correspond à un film constitué d'îlots individuels à la surface du substrat. Puis, une contrainte de traction apparaît. Celle-ci augmente à mesure que les îlots individuels commencent à se toucher pour former des joints de grain. Pour les films métalliques comme Ag, le passage à la contrainte incrémentale de compression correspond au moment où le film devient continu. À ce moment-là, le niveau de contrainte moyen en traction atteint son maximum. Une étude récente d'Abadias *et al.* [113] a montré que le début de la continuité du film coïncide effectivement avec ce pic de traction. Cependant, pour les matériaux à faible mobilité atomique, les contraintes peuvent rester en traction et ne pas devenir compressives,

du moins dans des conditions de flux de vapeur faiblement énergétique. Dans le cas contraire, dans les premiers instants la contrainte peut être compressive (figure 2-45), en raison de la force exercée par les îlots sur le substrat [114]–[119].

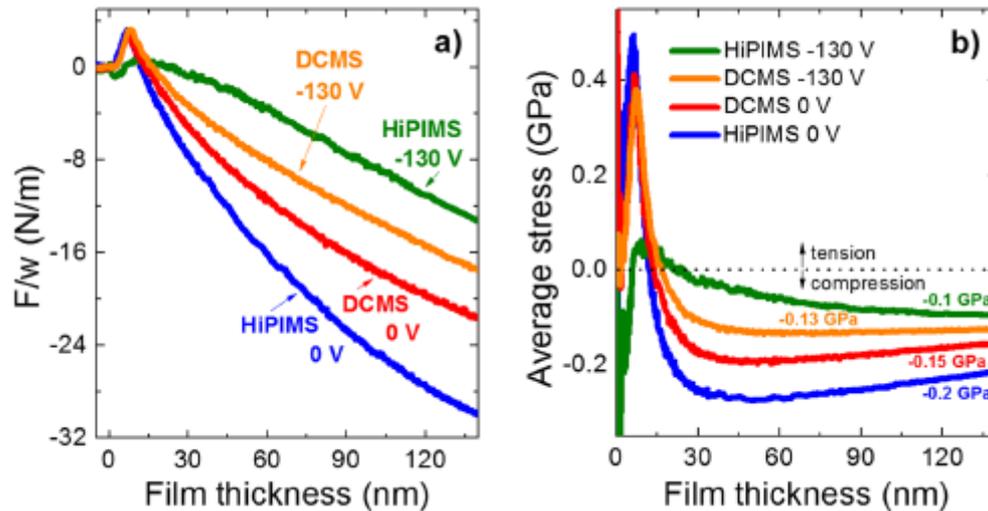


Figure 2-45 : Mesures *in situ* des contraintes lors de la croissance de couches minces de cuivre déposé par PVD HiPIMS et en alimentation continue (DC), en fonction de l'épaisseur du film pour une polarisation de 0 V (à la terre) et -130 V. Évolution (a) du produit « stress thickness » et (b) de la contrainte moyenne [116].

Dans les trois prochains paragraphes, une revue des différents mécanismes expliquant le développement des contraintes en cours de croissance est réalisée. Le premier paragraphe permet d'expliquer l'origine des contraintes de compression pouvant être observées en début de croissance. Le deuxième paragraphe explique pourquoi lors de la coalescence des contraintes de traction apparaissent. Le troisième paragraphe explique comment des contraintes de compression peuvent ensuite se développer.

### II.1.2.3 Contraintes de compression en début de croissance

L'origine des contraintes de compression en début de croissance serait liée à l'interaction entre des îlots isolés en croissance et le substrat. En effet, ces îlots possèderaient un paramètre de maille plus petit que le même matériau massif à l'état d'équilibre. Ce phénomène serait lié à une contrainte surfacique. Celle-ci serait similaire à la tension superficielle de Laplace. En effet, les surfaces courbes entraînent l'apparition d'une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du matériau. Celle-ci dépend de la tension de surface et de sa courbure moyenne. Les îlots étant liés au substrat, lorsqu'ils grandissent le paramètre de maille ne peut évoluer pour atteindre la valeur du matériau massif. Comme la déformation est contrariée, une contrainte de compression apparaît dans le revêtement (figure 2-46). Plus la taille de l'îlot augmente, plus la contrainte augmente, jusqu'à atteindre un maximum au moment de la coalescence du film [114].

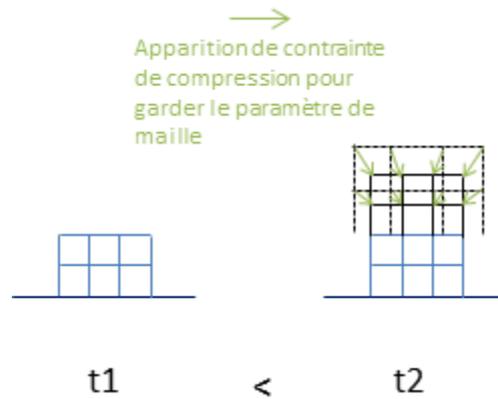


Figure 2-46 : Schéma de principe expliquant l'origine des contraintes de compression en début de croissance. Les lignes pointillées correspondent au volume qu'aurait occupé le matériau s'il n'était pas attaché au substrat. L'apparition de contraintes de compression est nécessaire pour garder le paramètre de maille initial.

#### II.1.2.4 Contraintes de traction pendant la coalescence

L'apparition de contraintes de traction est généralement expliquée par la formation de joint de grain. Hoffman [120] propose un mécanisme qui prend en compte l'énergie de création de joints de grain et la déformation des îlots associée. Cette analyse montre que des îlots adjacents vont se rejoindre pour former un nouveau joint de grain, tant que l'augmentation de l'énergie de déformation est inférieure à la diminution de l'énergie interfaciale. Une représentation schématique de cette théorie est visible sur la figure 2-47. La déformation en compression engendrée par la formation de joint de grain entraîne l'apparition de contrainte de tension dans le revêtement, en raison des forces d'adhérence du revêtement sur le substrat.

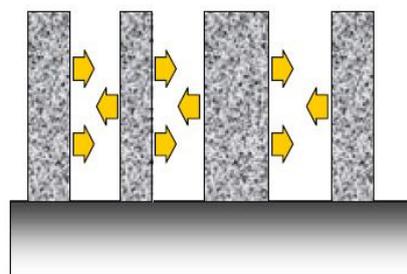


Figure 2-47 : Schéma du modèle de relaxation aux joints de grains proposé par Hoffman [120], figure issue de la thèse de J. Tranchant [121].

Nix et Clemens [122] proposent deux modèles plus détaillés pour expliquer l'origine des contraintes de traction engendrées par la formation de joint de grain. Le premier considère des grains hexagonaux qui croissent sur un substrat (figure 2-48 (a)). Lorsque l'espace entre cristallites devient inférieur à une valeur critique, les deux surfaces se déforment élastiquement pour former un joint de grain. Cela crée une déformation biaxiale de part et d'autre de celui-ci. En comparant les énergies libres des surfaces avant et après coalescence, les auteurs sont capables d'estimer la

contrainte maximum dans le film en fonction de l'énergie de surface des cristallites  $\gamma_{sv}$ , de l'énergie libre du joint de grain  $\gamma_{gb}$ , de la taille des cristallites  $L$  (avec  $L = 2a$ ) et des propriétés élastiques du matériau déposé  $E$  et  $\nu$  (équation (30)).

$$\sigma_{max} = \left[ \frac{(2\gamma_{sv} - \gamma_{gb})}{a} \frac{E}{1 - \nu} \right]^{1/2} \quad (30)$$

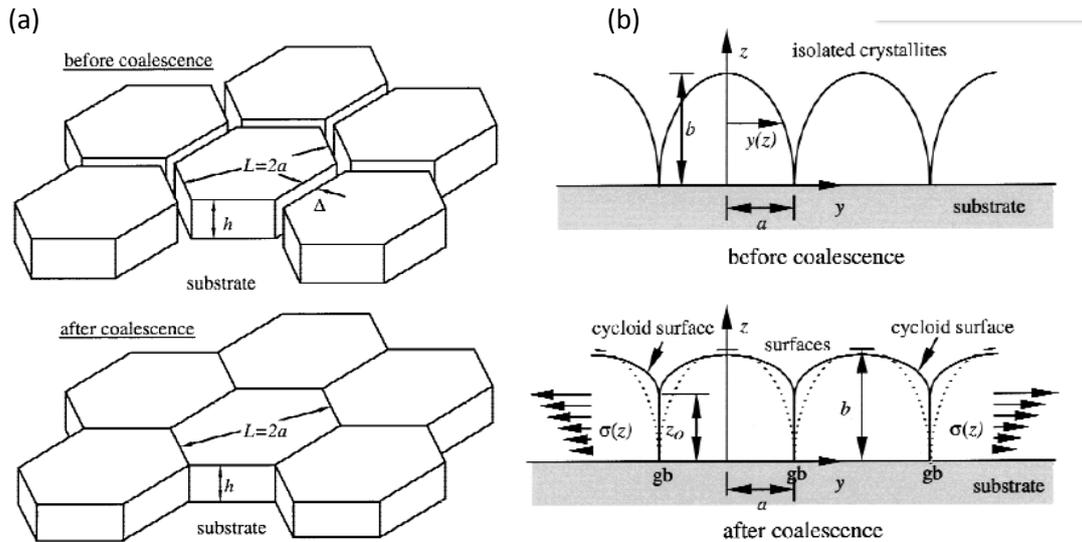


Figure 2-48 : Modèles expliquant la présence de contraintes de tension dans une couche mince, (a) à partir de la croissance de grains hexagonaux et (b) à partir de grains de forme elliptique [122].

Pour compléter ce modèle, Nix et Clemens ont utilisé une représentation en deux dimensions avec des cristallites de forme elliptiques (figure 2-48 (b)). Les surfaces des cristallites se rejoignent spontanément parce que l'énergie du joint de grains est inférieure à l'énergie des deux surfaces libres. Ce procédé est appelé « zipping process », car les surfaces des grains adjacents se « referment » l'une sur l'autre. Comme les cristallites ont une forme arrondie (supposée elliptique dans ce travail), la coalescence est limitée en surface de dépôt (déformation élastique nécessaire plus importante). Les auteurs ont rapproché cette géométrie (forme cycloïdale) du critère de rupture de Griffith. La formation du joint de grain (et donc la coalescence) est possible si et seulement si ce critère n'est pas atteint. La coalescence n'est ainsi possible que si la contrainte moyenne dans le film prend la valeur de l'équation (31).

$$\bar{\sigma} = \left[ \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} E \frac{2\gamma_{sv} - \gamma_{gb}}{a} \right]^{1/2} \quad (31)$$

Dans tous les cas, il est admis que le développement des contraintes de traction dans les films est lié à l'apparition de joints de grain. Cependant, la transition de traction à compression est plus controversée dans la littérature, puisque plusieurs modèles sont proposés.

II.1.2.5 Contraintes de compression après coalescence

Nix et Clemens estiment que des atomes peuvent s'insérer au niveau des joints de grain, ce qui permettrait de relaxer les contraintes de traction en limitant le phénomène de « zipping ». Spaepen propose que cette relaxation des contraintes puisse se produire aussi au niveau de marches [123]. Cependant cette relaxation des contraintes n'explique pas le passage de la traction, à la compression.

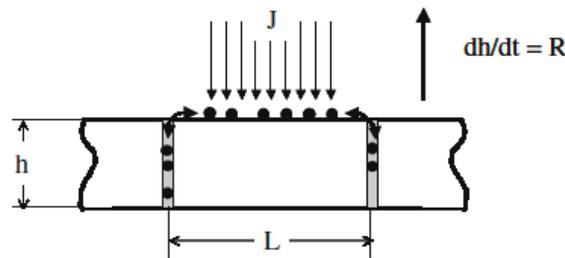


Figure 2-49 : Schéma du modèle d'insertion d'atomes dans les joints de grain pendant la croissance du film. Le flux de particules hors équilibre déposé à la surface du dépôt induit un potentiel chimique de ceux-ci supérieur à l'état d'équilibre. L'ajout d'atome dans le joint entraîne une contrainte de compression qui augmente le potentiel chimique de celui-ci [124].  $L$  représente la distance entre 2 joints de grain,  $h$  l'épaisseur du dépôt à l'instant  $t$  et  $R=dh/dt$  représente la vitesse de dépôt.

Chason *et al.* [124] proposent que la force motrice permettant l'insertion d'atomes dans les joints de grain soit l'augmentation du potentiel chimique de surface, provoquée par le dépôt d'atomes provenant de la phase vapeur. Cette augmentation induit la pénétration d'atomes dans le joint, créant une contrainte de compression dans le film qui modifie le potentiel chimique des atomes au niveau du joint. La différence de potentiel chimique entre la surface et le joint détermine ainsi la vitesse de diffusion des atomes vers ce dernier. Le système atteint un état d'équilibre où il existe une contrainte dans le film due à la sursaturation en atomes à la surface (figure 2-49). Lorsque la vitesse d'insertion d'atome est supérieure à la vitesse de croissance du joint de grain, la contrainte tend à devenir compressive.

Ce mécanisme a été incorporé à plusieurs modèles cinétiques avec succès [112], [124], [125] confortant cette théorie. L'équation proposée par Chason [125] permet notamment de calculer la contrainte moyenne en cours de croissance en tenant compte des contraintes de traction générées par la formation de joint de grain et des contraintes de compression liées à l'incorporation d'atomes dans ces joints de grain. Cette solution a l'avantage de pouvoir prédire les contraintes résiduelles à chaque instant de la croissance. Elle met en évidence le rôle de la taille des grains et de la vitesse de dépôt (figure 2-50) sur la nature des contraintes (traction ou compression). Ainsi une taille de grain plus petite et une vitesse de dépôt plus faible entraineront le développement de contraintes plus compressives.

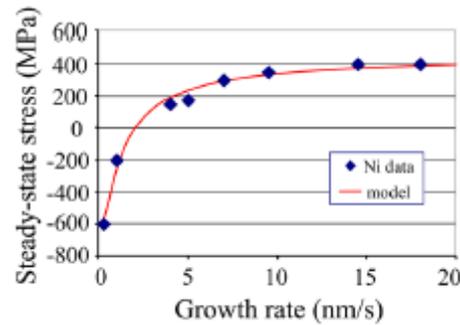


Figure 2-50 : Évolution de la contrainte en régime permanent (lorsque la vitesse de croissance du film est équivalente à la vitesse de croissance des joints de grain) en fonction de la vitesse d'électrodéposition de nickel, losanges bleus : données expérimentales, courbe rouge : modèle [125].

Il est donc important de connaître la microstructure du film pour utiliser cette équation. Or celle-ci peut évoluer au cours de la croissance, comme cela est décrit dans le modèle de Thornton et Hoffman (figure 2-51 (a)) [107]. En effet, en fonction de la température et de la pression de travail la microstructure du dépôt pendant la croissance peut : rester constante (zone 1), évoluer à la surface du dépôt en restant constante dans l'épaisseur (zone T) ou évoluer dans toute l'épaisseur du revêtement (zone 2). Ce diagramme a ensuite été repris par Anders (figure 2-51 (b)) [126] afin de prendre en compte les méthodes de dépôt énergétiques. Dans cette figure, les axes représentent « la température homologuée généralisée » (température tenant compte de l'énergie potentielle des particules arrivant à la surface du dépôt), le flux d'énergie cinétique normalisé (flux prenant en compte le chauffage et l'énergie cinétique apportée par les particules) et l'épaisseur du film (négative sur la figure 2-51 (b) en régime d'érosion ionique).

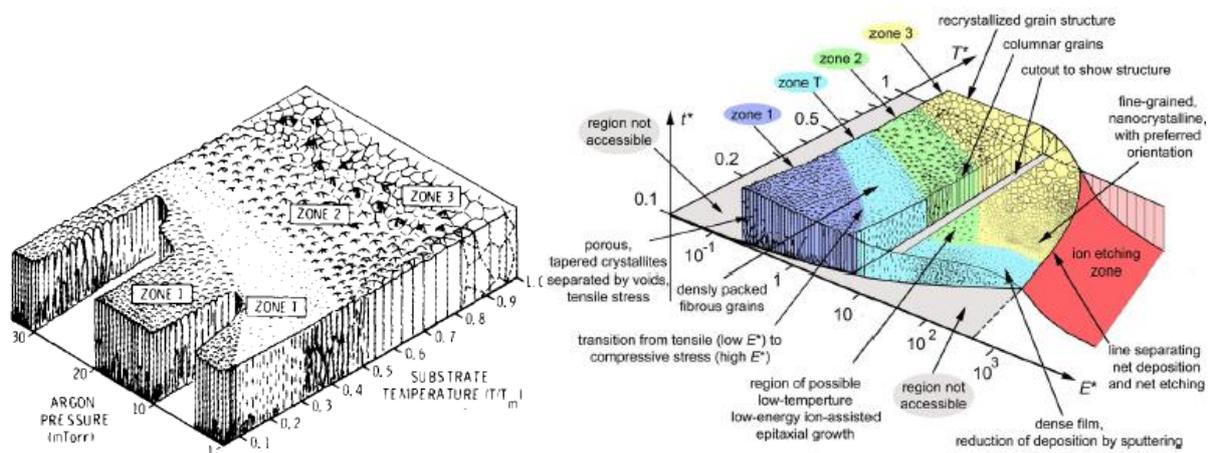


Figure 2-51 : Microstructures en fonction de : (a) la température et de la pression de travail suivant Thornton et Hoffman [107] et (b) la température homologuée généralisée, le flux d'énergie cinétique normalisé et l'épaisseur du film suivant Anders [126].

Cette représentation met en évidence le rôle des conditions de dépôt sur la microstructure du film et donc sur le niveau des contraintes. Dans la prochaine partie, l'influence des conditions de dépôt énergétiques sur le développement du revêtement est expliquée.

## II.1.2.6 Influence des conditions de dépôt énergétique

Il est bien connu que le bombardement de particules énergétiques pendant la croissance peut fortement modifier le niveau des contraintes [107]. Plusieurs modèles existent pour expliquer le développement des contraintes de compression lorsque de tels procédés sont utilisés. Ils reposent tous sur le principe de « shot peening » proposé par d'Heurle [127], puis repris par Hoffman et Thornton sous le nom « d'atomic peening » [128]. Ces derniers ont montré qu'une pression de travail critique, au-dessus de laquelle les contraintes passent de la compression à la traction existait. Ils ont réalisé leurs études sur divers films métalliques déposés par pulvérisation cathodique magnétron dans une large gamme de pressions de travail [129]–[131]. Ils ont aussi pu démontrer que cette pression de travail critique augmente avec la tension de décharge et la masse de l'atome pulvérisé.

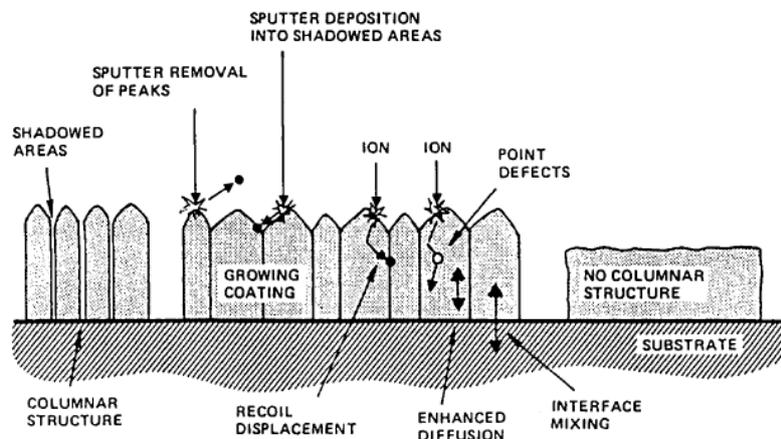


Figure 2-52 : Schéma des processus cinétiques par lesquels un bombardement ionique influence la microstructure. Un bombardement suffisamment intense peut effacer la structure colonnaire induite par les phénomènes d'ombrage en pulvérisant le haut des colonnes, comme suggéré en allant de gauche à droite sur la figure [132].

Les mécanismes responsables de l'apparition des contraintes de compression sont représentés sur la figure 2-52. Lors de la croissance du revêtement, la surface est bombardée par des espèces énergétiques. Celles-ci possèdent une énergie comprise, en fonction des conditions de dépôt, entre plusieurs eV jusqu'à 100 eV. Elles peuvent ainsi affecter non seulement la surface qu'elles bombardent, mais aussi l'intérieur du revêtement.

Ces particules vont entraîner une densification de la structure par érosion de la surface des pics et remplissage des zones vides (lié à la présence de phénomène d'ombrage) [133]. Cette densification se produit suite à plusieurs types d'interactions entre les particules incidentes et la surface du revêtement. Les deux principaux sont la repulvérisation et la diffusion assistée par l'énergie cinétique incidente des particules [134].

Celles-ci vont aussi entraîner l'incorporation de défauts par des séquences de collision avec d'autres particules ou suite à des collisions en cascade vers l'intérieur du revêtement (« knock-on mechanisms »). Le terme de « recoil implantation » est utilisé pour exprimer le déplacement d'atomes de la surface vers l'intérieur du revêtement et des sites plus favorables, tels que des sites vacants (défaut de type lacune) [135]. Cela contribue également à la création d'autres défauts de type interstitiel ou substitution, si l'énergie dépasse un certain seuil. En début de croissance, ce mécanisme d'implantation peut également se produire avec le substrat, entraînant la formation d'une interface moins abrupte avec le matériau déposé (appelée « mixing interface »).

La densité atomique du matériau augmente donc sous l'action du bombardement et de la création de défauts, ce qui engendre une dilatation du revêtement (augmentation du paramètre de

maille). Cette dilatation pourrait être amplifiée par l'incorporation d'atomes issus du gaz utilisé pour la pulvérisation [136]. Or, les dimensions latérales du film sont fixées par celles du substrat. La couche n'étant pas libre de se déformer, des contraintes de compression apparaissent dans le film. La distorsion volumique engendrée par le bombardement est proportionnelle au nombre d'atomes déplacés de leur état d'équilibre. Le modèle de Windischmann [132] prédit ainsi une dépendance d'ordre 2 entre l'énergie des particules incidentes et le niveau des contraintes résiduelles de compression (en s'appuyant sur le modèle de pulvérisation de Sigmund [137]).

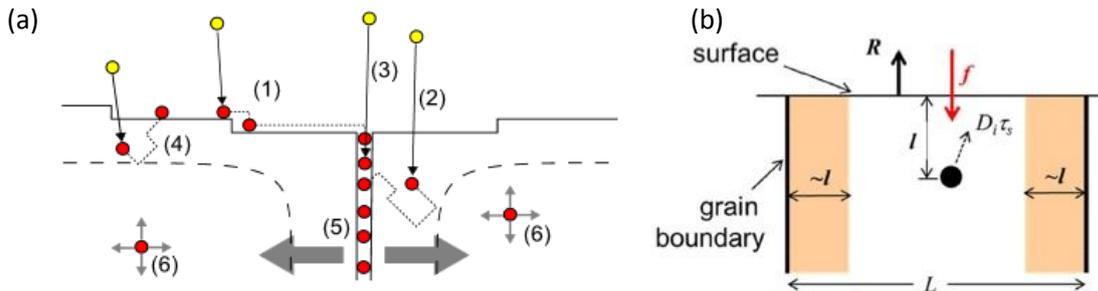


Figure 2-53 : Schéma des processus de création et d'annihilation de défauts dus au bombardement de particules énergétiques et menant à la formation de contraintes résiduelles compressives : (a) modèle de Magnfält [138] et (b) modèle retenu par Chason *et al.* [112], [139], avec  $R$  vitesse de croissance,  $f$  le flux de particules incidentes,  $L$  la taille de grain,  $D$  coefficient de diffusion du défaut considéré,  $\tau_s$  le temps caractéristique pour que le défaut diffuse vers la surface et  $l$  la distance entre défaut et surface. Dans la zone orange, les atomes se déplacent vers le joint de grain (site plus favorable, car moins dense).

Cependant, pour Magnfält *et al.* [138] (figure 2-53 (a)), la densification n'est pas liée à l'incorporation de défauts et à l'augmentation du paramètre de maille du matériau. En effet, cela devrait entraîner l'apparition d'un champ de contraintes triaxiales (figure 2-53 (a), mécanisme (6)), alors que pour les revêtements qu'ils ont étudiés, celui-ci n'est que biaxial (figure 2-53 (a), mécanisme (5)). Selon ces auteurs, l'origine des contraintes serait donc due à l'incorporation d'atomes au niveau des joints de grain (comme expliqué dans la partie II.1.2.6 et dans la figure 2-49, mécanismes (1) et (3)). En effet, les défauts (de types interstitiels et dans une moindre mesure substitution) sont en général instables et peuvent « disparaître » par diffusion vers des régions moins denses, lorsque suffisamment d'énergie est apportée (figure 2-53 (a), mécanismes (2) et (4)).

Pour synthétiser toutes ces informations, Chason *et al.* [139] et Abadias *et al.* [112] ont proposé un modèle qui retient deux contributions principales expliquant l'origine des contraintes de compression (figure 2-53 (b)) :

- (1) l'incorporation d'un excès d'atomes au joint de grain, comme proposé par Magnfält (mécanisme (2) figure 2-53 (a)). La seule différence est que le déplacement des atomes n'est pas considéré comme diffusionnel, mais lié à une succession de collisions (« knock-on mechanisms »).
- (2) La création d'un défaut situé à une profondeur qui dépend des conditions de dépôt. Cette profondeur augmente pour un dépôt énergétique ou lorsque la pression de travail augmente. Les auteurs ont considéré que le défaut pouvait ensuite diffuser vers la surface. L'équilibre entre la création de défauts et leur relaxation à la surface libre est défini par les paramètres  $dh/dt$  et  $\tau_s$ . Ils expriment respectivement, la vitesse de croissance et le temps nécessaire au défaut pour qu'il diffuse vers la surface.

L'apparition des contraintes résiduelles lors de la croissance d'une couche mince est donc un phénomène complexe et sujet à débat. Un revêtement peut passer successivement par des états de

compression, traction et compression. L'ensemble des théories exposées dans les précédents paragraphes doit permettre d'expliquer l'origine et le niveau de ces contraintes dans le revêtement déposé. Celui-ci est réalisé en trois étapes et il est composé de deux couches, une de nickel et une d'oxyde de nickel. La prochaine partie de l'étude bibliographique s'intéresse particulièrement à ce revêtement. Elle permet d'expliquer pourquoi il a été choisi et comment il est réalisé.

### II.1.3 Revêtements de Nickel

Les revêtements minces de nickel et d'oxyde de nickel ont fait l'objet d'une attention particulière au cours des dernières années. Les oxydes de nickel sont des matériaux utilisés dans des domaines d'activité variés tels que : les énergies renouvelables via des cellules photovoltaïques [140], des mémoires nouvelles générations non volatiles RRAM (Resistive Random Access Memory) [141], des détecteurs de gaz [142] ou encore des verres électrochromes [143]. De la même manière, les dépôts de nickel métallique suscitent un intérêt croissant, notamment grâce à leur large domaine d'application. Ils peuvent être utilisés aussi bien, en revêtement protecteur anticorrosion [144], en couche de métallisation ou dans le domaine de la microélectronique grâce à une faible résistivité électronique [145] ou encore pour remplacer l'argent afin obtenir des miroirs domestiques moins chers [146]. Ces revêtements peuvent être déposés par différentes techniques comme : la pulvérisation [147], l'évaporation [145], le dépôt sol-gel [148], la pyrolyse par pulvérisation [149], le dépôt par ablation laser [150], [151]...

#### II.1.3.1 Revêtement retenu

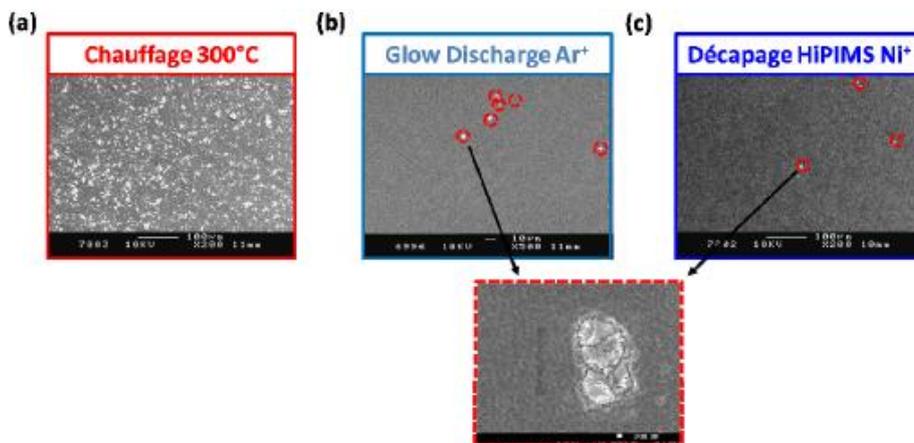


Figure 2-54 : Clichés MEB de l'état de surface d'acier traité en fonction de trois opérations de nettoyage *in situ*, (a) chauffage du substrat à 300°C, (b) décapage ionique par bombardement d'argon et (c) décapage ionique par HiPIMS. [2]

Le processus de réalisation du revêtement retenu se décompose en trois étapes [2][152] (une synthèse des principaux résultats amenant au développement de celui-ci est présentée dans l'annexe 10). La première phase est une préparation de surface *in situ* réalisée par décapage ionique métallique obtenue par HiPIMS. Cette phase permet une diminution des défauts de surface grâce au bombardement des ions métalliques (figure 2-54) et une amélioration de l'adhérence du futur

revêtement par implantation d'ions dans le substrat (figure 2-55). Cette implantation entraîne la formation d'une interface moins franche entre le dépôt et le revêtement, comme expliqué dans le paragraphe précédent (« mixing interface »).

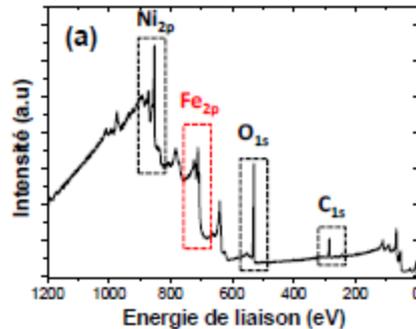


Figure 2-55 : Analyse XPS : spectre large d'une surface d'acier traitée par HiPIMS indiquant la présence de nickel implanté [2].

La deuxième étape est le dépôt d'un revêtement dense de nickel. Cette couche se destine à empêcher l'oxydation du fer en empêchant la propagation des agents corrosifs à travers le revêtement (étape 1, figure 2-56). Enfin, la troisième étape est le dépôt d'une couche d'oxyde de nickel. Ce matériau isolant a pour but de limiter la diffusion des électrons après initiation du phénomène de corrosion afin de réduire la vitesse de réduction du gaz dissous (étape 2, figure 2-56).

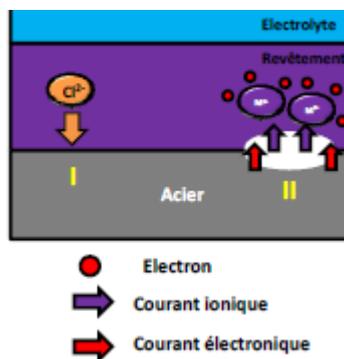


Figure 2-56 : illustration des deux étapes. [2]

Pour obtenir un revêtement anticorrosion efficace, un des paramètres est la réalisation d'un film continu. En effet, si un manque de recouvrement apparaît, la corrosion peut se développer très rapidement, en raison du couplage galvanique créé entre fer et nickel. Ainsi, la figure 2-57 montre un échantillon presque totalement corrodé après 24 heures de vieillissement au brouillard salin (figure (a)), car celui-ci n'est que partiellement recouvert de nickel (figure (b)). Ce résultat a été attribué à un état de surface avant dépôt très rugueux et à la présence de défauts. Il met aussi en évidence l'importance d'obtenir un revêtement homogène pour obtenir une protection anticorrosion efficace sur toute la surface de l'échantillon.

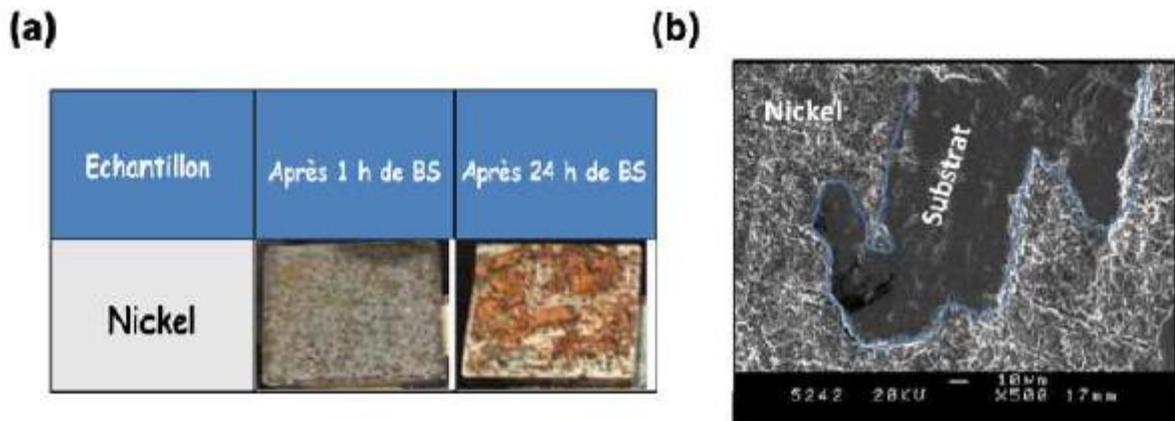


Figure 2-57 : (a) Photographies de l'état de surface d'une plaque traitée avec un revêtement de nickel après 1 et 24 h en brouillard salin et (b) image MEB de la surface d'une plaque traitée par un revêtement de nickel avant insertion dans un brouillard salin. [2]

Des tests préliminaires ont permis d'observer que le plasma n'est pas complètement centré sur le porte échantillon dans la chambre de dépôt. La figure 2-58 (a) montre l'intérieur de cette chambre, une fois le plasma allumé, mais avec un cache pour empêcher le dépôt sur l'échantillon. Ce dépôt commence lorsque ce cache s'ouvre. Sur la figure 2-58 (b) le décalage du plasma vers la gauche de la photo est alors bien visible. La vanne de pompage permettant de régler la pression de travail se situe dans cette direction. Ce décalage du plasma pourrait entraîner une inhomogénéité de l'épaisseur du dépôt et donc des contraintes résiduelles et plus généralement des performances du revêtement. Cette problématique de la répartition des propriétés du film a fait l'objet de plusieurs recherches.

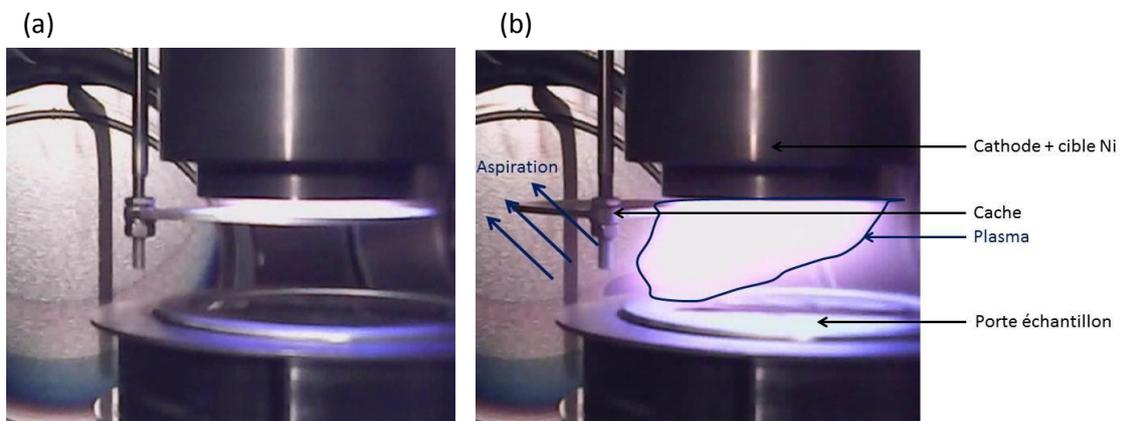


Figure 2-58 : Photos de l'intérieur de la chambre de dépôt : (a) avant dépôt avec le cache et (b) pendant dépôt sans cache montrant le décalage du plasma vers la gauche de l'image (vers le cache et l'aspiration).

### II.1.3.2 Homogénéité des dépôts

Les recherches ont notamment porté sur : les débits de gaz réactifs [147], les puissances de dépôts [153], [154], la pression de travail [155], la tension de polarisation du substrat [156], [157] et la température du substrat [158].

Cependant, l'homogénéité des propriétés des revêtements de Ni ou NiO vis-à-vis de la localisation du substrat sur le porte échantillon n'est pas clairement démontrée. En effet, aucune étude n'a été trouvée sur la relation entre les propriétés de revêtement de nickel ou d'oxyde de nickel et la position du substrat. Pourtant, cette information semble importante et même de plus en plus importante à mesure que l'on augmente la taille du substrat ou que l'on augmente le nombre d'échantillons dans la chambre de dépôt. De plus, l'obtention d'un revêtement efficace passe par un dépôt continu et dense sur toute la surface du matériau (comme expliqué précédemment).

Si aucune étude n'a pu être trouvée concernant le dépôt de nickel, des auteurs ont pu mettre en relation propriété et localisation de l'échantillon par rapport à la source plasma. Costa et Teixeira [159] ont par exemple étudié la répartition des contraintes résiduelles de revêtements transparents de  $\text{WO}_3$  déposés par plasma. Pour cela, ils ont utilisé une méthode optique de détermination du rayon de courbure d'un système substrat revêtement. Les contraintes calculées grâce à l'équation de Stoney dans la zone centrale d'échantillons de dimensions de  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  se sont révélées équivalentes (1,5% de variation). Les auteurs ont conclu que la répartition des contraintes était essentiellement isotrope. Cependant, sur un autre substrat avec une courbure plus importante, ils ont trouvé une différence de 9% entre deux zones séparées par moins de 10 mm.

Cette distribution spatiale des propriétés a fait l'objet de recherches plus poussées sur d'autres types de revêtements, notamment de ZnO:Al (AZO = Aluminum-doped ZnO) déposés par pulvérisation magnétron. Les résultats montrent une inhomogénéité de la résistivité [160]–[165], de la stœchiométrie du film [160], [165], de l'épaisseur déposée [160], [163], [165] et des contraintes résiduelles [165] en fonction de la position par rapport au centre du porte-substrat (figure 2-59).

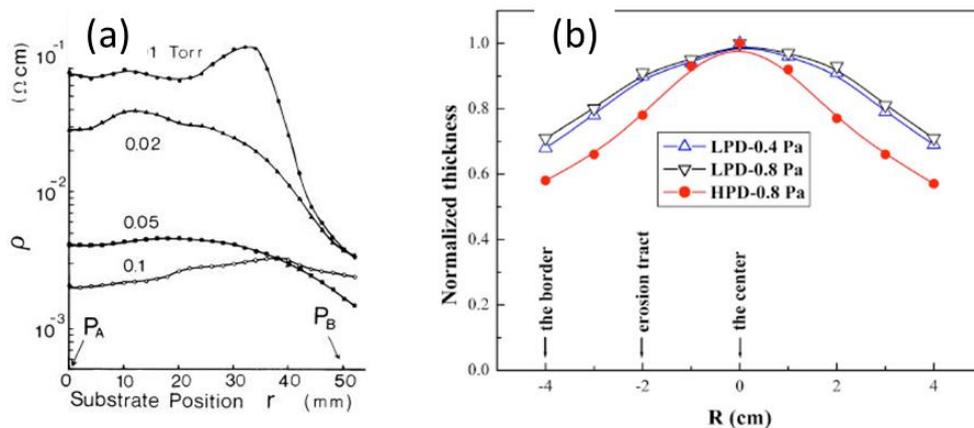


Figure 2-59 : Évolution des propriétés de revêtements déposés par PVD magnétron en fonction de la position par rapport au centre du porte-substrat, (a) résistivité d'un film de ZnO dopé Al déposé avec une alimentation radio fréquence [160], [165], (b) épaisseurs normalisées de films AZO (Aluminium-doped ZnO) déposés à  $90^\circ\text{C}$  avec une alimentation en courant continu, LPD = Low Plasma Density, HPD = High Plasma Density (obtenu en appliquant un champ magnétique externe supplémentaire de 100 Gauss) [165].

Les évolutions sont toujours représentées de la même façon, en deux dimensions, avec la position par rapport au centre de l'échantillon en abscisse. Ceci suggère une distribution axisymétrique des propriétés qui s'explique par la géométrie des installations et des cibles de pulvérisation (source du dépôt) en forme de disque. L'épaisseur du revêtement est presque toujours maximale au centre de l'échantillon et minimale à l'extérieur (figure 2-59 (b)). Ce résultat est lié aux

lignes de champs générées par les aimants du magnétron [166]. Elles entraînent une usure non homogène de la cible (race track), induisant une répartition non homogène, des épaisseurs du revêtement. De nombreuses études ont ainsi trouvé une relation directe entre la forme de l'usure de la cible et la répartition spatiale des propriétés des films [162], [163], [166]–[168].

Minami *et al.* [167] ont démontré qu'il était possible d'augmenter l'homogénéité d'un film en appliquant un champ magnétique externe. Le même résultat a été obtenu par Tominaga *et al.* en augmentant la pression de travail donc les collisions (figure 2-59 (a)) [164] et par Sato *et al.* en augmentant la température donc la mobilité de surface. De la même manière Zhang *et al.* [165] ont montré qu'une augmentation du ratio ions sur neutres dans le plasma permettait d'augmenter l'uniformité du revêtement. La méthode de dépôt HiPIMS, envisagée dans cette étude, permet justement d'augmenter ce ratio. Kouznetsov *et al.* ont montré que les dépôts étaient effectivement plus homogènes avec une alimentation HiPIMS comparée à une alimentation DC classique [93]. Un des objectifs du suivi de procédé PVD HiPIMS est donc d'évaluer l'homogénéité du dépôt en fonction de la position de l'échantillon sur le porte substrat et de vérifier l'influence que peut avoir le décalage du plasma observé sur la figure 2-59.

### II.1.4 Conclusion

Cette étude bibliographique a permis d'apporter un certain nombre d'informations nécessaires à la compréhension du procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Celui-ci permet de déposer un matériau en couche mince sur un substrat, grâce à la pulvérisation d'un matériau cible en général métallique en présence ou non d'un gaz réactif.

Dans le cadre de l'étude, le matériau cible est du nickel et le gaz de décharge est soit de l'argon pur pour le dépôt de Ni, soit un mélange argon-oxygène pour le dépôt d'oxyde de nickel. L'alimentation électrique utilisée fonctionne en régime d'impulsions de haute puissance (HiPIMS). Ce procédé est une technique énergétique appartenant à la famille des procédés de dépôt physique en phase vapeur. Elle présente l'avantage d'obtenir des revêtements plus denses et plus adhérents.

Cette différence est liée au mécanisme d'« atomic peening ». Lors de la croissance du film, la surface est bombardée par des espèces énergétiques. Celles-ci affectent non seulement cette surface qu'elles bombardent, mais aussi l'intérieur du revêtement. La microstructure du revêtement est étroitement liée aux contraintes résiduelles. Les revêtements denses sont le plus souvent en compression, alors que les structures colonnaires sont en traction. Cependant, au cours de la croissance des changements peuvent intervenir, notamment au moment de la coalescence. C'est pourquoi l'épaisseur du revêtement joue un rôle important sur le niveau des contraintes résiduelles. En effet, la formation de joints de grain en cours de dépôt entraîne l'apparition de contraintes de traction. Puis, l'insertion d'atomes dans cette zone et la création de défauts liés au bombardement d'espèces énergétiques peuvent générer des contraintes de compression. Le suivi des contraintes et l'évaluation de leur niveau est une problématique importante. En effet, dans certains cas, elles peuvent engendrer la formation de défauts (fissures) ou le décollement du film. Par ailleurs, à notre connaissance, cette étude n'a pas été réalisée sur le type de revêtement bicouche envisagé lors de cette étude.

Ce revêtement est constitué de deux dépôts, de nickel et d'oxyde de nickel précédé d'une préparation de surface par implantation. Il est destiné à une application anticorrosion. La préparation

de surface permet d'améliorer l'adhérence de la couche de nickel. Cette dernière permet de protéger le substrat en acier en formant une couche barrière. Enfin, l'oxyde de nickel permet d'empêcher le transfert électronique et donc les réactions d'oxydation. L'obtention d'un film continu est primordiale pour que ce revêtement soit efficace. Or, une étude préliminaire a permis de mettre en évidence un décalage du plasma dans la chambre de dépôt par rapport à l'axe du porte échantillon. Cela pourrait signifier une certaine inhomogénéité du dépôt.

Le travail d'analyse bibliographique permet donc de mettre en évidence deux axes de recherche particulièrement intéressants : l'évaluation de l'homogénéité du dépôt en fonction de la position de l'échantillon par rapport à la cible et le suivi du développement des contraintes pendant le procédé. Les méthodes de caractérisation utilisées pour y répondre sont développées dans la prochaine partie.

## II.2 Matériels et méthodes

### II.2.1 Paramètres de dépôt

Le revêtement choisi est déposé en trois étapes de 20 minutes, grâce au procédé HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) et au réacteur de la figure 2-60.

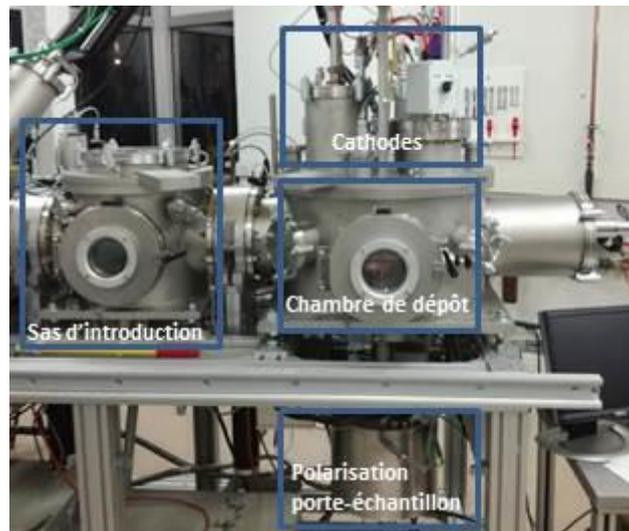


Figure 2-60 : Réacteur utilisé pour réaliser les dépôts HiPIMS.

La première étape est une préparation de surface réalisée grâce à l'application d'une forte tension de polarisation (- 600 V) au porte-échantillon. Cette étape permet l'implantation d'ions dans le substrat, ce qui améliore l'adhérence du revêtement en formant une « mixing interface ». Cette forte polarisation permet aussi de supprimer certains défauts de surface du substrat. Les autres paramètres sont identiques à ceux utilisés pour les dépôts de nickel et d'oxyde de nickel. Ils sont rassemblés dans le tableau 2-6. Pour rappel, la première couche de nickel est dense. Elle permet de minimiser l'oxydation du fer en empêchant la diffusion d'espèces corrosives. La deuxième est une couche d'oxyde de nickel, électriquement isolante.

Le débit d'argon et la puissance de pulvérisation sont maintenus constants pendant tout le procédé à 10 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute = débit volumique de gaz en  $\text{cm}^3/\text{min}$  en condition standard de température et de pression) et à  $6,8 \text{ W}/\text{cm}^2$  respectivement. La couche de nickel est déposée pendant 20 minutes. Puis, la couche d'oxyde de nickel est réalisée pendant 20 minutes avec un débit d'oxygène de 5 sccm, ce qui augmente la pression de travail de 0,4 à 0,6 Pa.

Finalement, le revêtement est refroidi dans des conditions ambiantes du laboratoire pendant au moins une heure avant mesures. Les épaisseurs obtenues sont mesurées par profilométrie (mode opératoire expliqué dans la partie II.2.2). Les calculs permettant de remonter aux niveaux de contrainte dans le revêtement sont réalisés après mesure du rayon de courbure d'échantillons (mode opératoire expliqué dans la partie II.2.3).

Tableau 2-6 : Paramètres de dépôt HiPIMS.

N° Étape	1	2	3
Nom de l'étape	Implantation	Dépôt Ni	Dépôt NiO
Durée de l'étape	20 min	20 min	20 min

Distance cible substrat		80 mm
Diamètre / épaisseur de la cible		75 / 3 mm
Pureté de la cible		Ni 99,9 %
Pression résiduelle		< 1,10 <sup>-5</sup> Pa
Température		T amb
Alimentation HiPIMS	Fréquence	1 kHz
	Largeur du pulse	30 µs
	Puissance d'alimentation	300 W
Polarisation du porte-substrat pour les dépôts de Ni et NiO		- 50 V
Débit d'argon		10 sccm*
Débit d'oxygène		0 ou 5 sccm
Pression de travail		0,4 ou 0,6 Pa

\*sccm = Standard Cubic Centimeters per Minute (débit volumique de gaz en cm<sup>3</sup>/min en condition standard de température et de pression).

### II.2.2 Contrôle de l'homogénéité du dépôt

Pour contrôler l'homogénéité du dépôt, deux essais sont réalisés.

Premièrement, un substrat de silicium et d'oxyde de silicium est utilisé comme substrat. Des lignes droites sont dessinées à sa surface, avant dépôt, grâce à un marqueur. Une fois le revêtement réalisé, il est retiré au niveau de ces marques, en utilisant de l'alcool et un coton-tige. Cette opération permet de réaliser des « marches » qui rendent possible la mesure d'épaisseur du revêtement par profilométrie (figure 2-61). Le principe de fonctionnement de cette technique est expliqué plus précisément dans l'annexe 11.

Le substrat possède un état de surface très peu rugueux. Cela facilite la mesure, tout en renseignant sur la distribution spatiale en épaisseur du revêtement. Cependant, ce substrat n'est pas en acier, ce qui modifie les conditions de dépôt. Il s'agit donc d'une étude plus qualitative que quantitative.

Pour simplifier davantage l'essai, seul le dépôt d'oxyde de nickel est réalisé. En effet, en plus de diminuer le temps de manipulation, cette couche à l'avantage d'être transparente. Une irisation est donc visible, en raison de l'existence d'interférences lumineuses, constructives et destructives. Une simple observation du revêtement permet ainsi de juger de son épaisseur. Un dépôt homogène en épaisseur est unicolore. Or, comme le montre la figure 2-61, la couleur passe du vert au centre du porte-substrat, au rouge, puis au jaune, puis de nouveau au vert lorsque l'on s'éloigne du centre. Ceci confirme que l'épaisseur du dépôt n'est pas homogène (résultats d'épaisseur détaillés dans la partie II.3.), ce qui justifie la réalisation d'un nouveau test sur substrat acier (pour effectuer une étude quantitative).

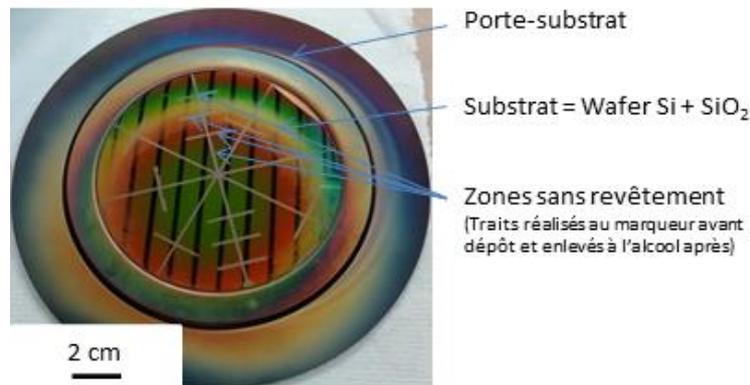


Figure 2-61 : Photo du dispositif permettant de mesurer la répartition de l'épaisseur d'un dépôt d'oxyde de nickel sur un substrat Si + SiO<sub>2</sub>. Les zones non recouvertes forment des marches qui permettent de mesurer l'épaisseur du film par profilométrie. Les lignes noires sont dues au reflet du plafond sur la surface réfléchissante du dépôt.

Pour cette étude quantitative, un clinquant en acier de 30 µm d'épaisseur est découpé aux dimensions du porte-échantillons. Puis des caches en acier maintenus par des rubans adhésifs sont disposés à des endroits choisis sur ce substrat (figure 2-62). Quatre caches sont disposés pour former une croix avec le centre du porte-substrat comme origine. Deux autres caches rectangulaires sont disposés aléatoirement sur la surface de substrat non recouverte. Cette disposition permet d'obtenir des informations sur la répartition de l'épaisseur depuis le centre du porte-substrat vers l'extérieur.

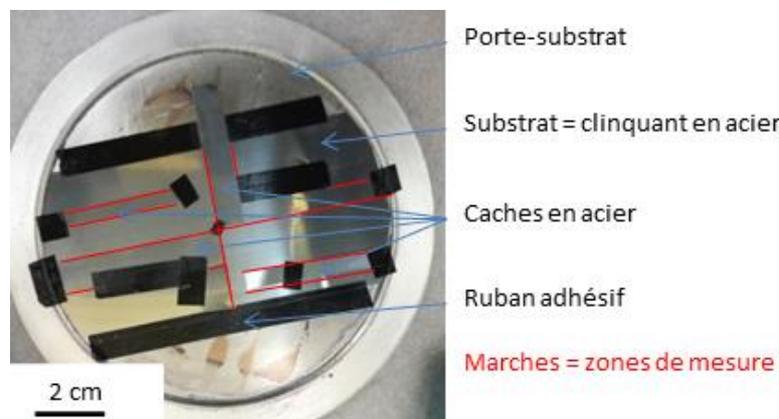


Figure 2-62 : Photo du montage permettant de mesurer l'épaisseur du revêtement à différents endroits d'un substrat acier.

Une fois le dépôt réalisé, les caches sont enlevés laissant le substrat à nu et formant des marches (figure 2-63). Les mesures d'épaisseurs se font par profilométrie en caractérisant la hauteur de ces marches, le long des lignes sur la figure 2-63. Les résultats sont présentés dans la partie II.3.

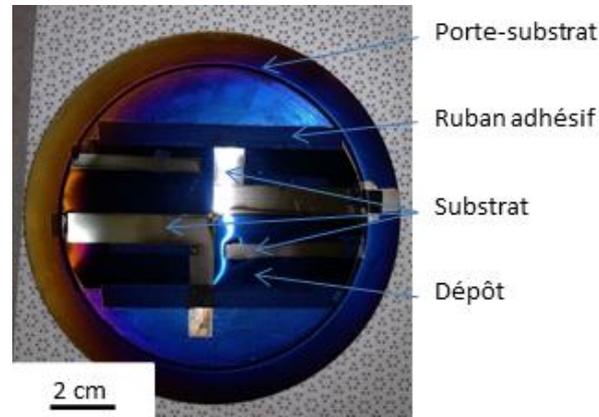


Figure 2-63 : Photo du porte-substrat et de l'échantillon après dépôt. Les zones non recouvertes forment des marches qui permettent de mesurer l'épaisseur du film par profilométrie.

### II.2.3 Développement des contraintes en cours de dépôt

L'évolution des contraintes est évaluée par mesure du rayon de courbure de clinquants de  $30\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, de 40 mm de longueur et de 2 mm de largeur. Ceux-ci sont maintenus en position par deux cales en acier pour éviter un déplacement involontaire lié au procédé ou pendant l'introduction dans la chambre de dépôt. Ces cales recouvrent l'échantillon sur 10 mm de chaque côté, laissant une longueur à revêtir de 20 mm. Le substrat est toujours positionné au même endroit vis-à-vis de la cible, pour minimiser l'influence de l'inhomogénéité d'épaisseur du revêtement. Une photo du dispositif expérimental est visible sur la figure 2-64.



Figure 2-64 : Photo du montage utilisé lors du dépôt PVD HiPIMS sur clinquant acier de  $30\ \mu\text{m}$  d'épaisseur.

Le calcul des contraintes résiduelles est réalisé en utilisant le modèle analytique de Zhang *et al.* [165] expliqué dans le chapitre 1. Celui-ci nécessite de connaître la courbure engendrée par le processus. Cette dernière est déterminée suite à des traitements d'images réalisés grâce au logiciel ImageJ [169] (résumé de la méthode sur la figure 2-65). Une image de la tranche de l'échantillon est

réalisée avant dépôt, afin de connaître la courbure initiale du clinquant. Pour cela, un nuage de points permet d'obtenir la position du clinquant dans un repère en deux dimensions de type  $y = f(x)$ . Ces données expérimentales sont ensuite représentées par un polynôme d'ordre 2. La même démarche est appliquée sur l'échantillon après dépôt, ce qui permet d'obtenir un deuxième polynôme d'ordre 2. La soustraction de valeurs calculées à partir de ces 2 polynômes permet ensuite de remonter à la courbure liée au procédé.

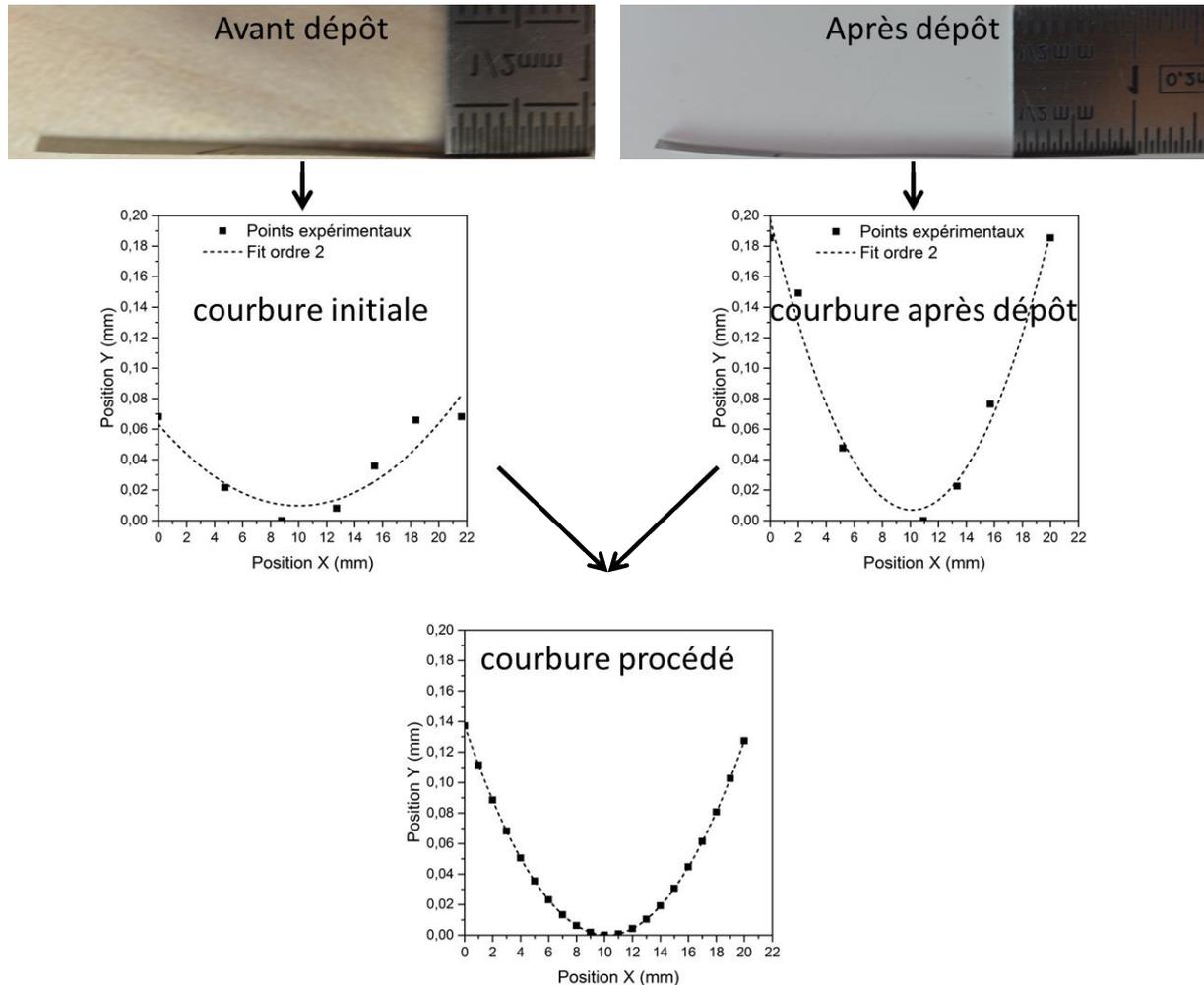


Figure 2-65 : Schéma explicatif de la méthode de détermination de la courbure engendrée par le procédé de dépôt PVD HiPIMS. Une image de la tranche de l'échantillon avant et après dépôt est réalisée. Une représentation des courbures de ces échantillons est obtenue grâce à des nuages de points et des régressions polynomiales d'ordre 2. La soustraction de la courbure après dépôt, par la courbure initiale, permet d'obtenir la courbure engendrée par le procédé de dépôt.

Le modèle de Zhang *et al.* nécessite aussi de connaître les paramètres mécaniques du substrat et des couches déposées. Pour le clinquant acier, le module élastique utilisé est celui déterminé grâce aux essais de traction développés dans l'annexe 6. Ces essais ont été réalisés sur un acier S355 légèrement différent. Cependant, en première approximation, les paramètres de ces deux matériaux sont considérés comme similaires. Les coefficients d'expansion thermique des matériaux ainsi que les coefficients de Poisson sont issus de la littérature. Les modules d'élasticité des couches de nickel et d'oxyde de nickel ont été obtenus par micro-indentation instrumentée. Le module d'Young du nickel est cohérent avec celui de Dubos [170] mesuré sur des tôles de Nickel (33.1 GPa

dans cette étude). De plus, Dominguez-Rodriguez et Castaing [171] reportent un module d'élasticité pour des monocristaux d'oxyde de nickel identique à celui trouvé par micro-indentation (31,2 GPa). Par ailleurs, le module élastique de l'acier mesuré par traction uni-axiale est identique à celui mesuré par micro-indentation (182 GPa). Le tableau 2-7 synthétise l'ensemble des paramètres utilisés. Ceux-ci sont considérés comme constants au cours du procédé. De la même manière que pour le dépôt réalisé par sol-gel, la méthode de calcul des contraintes pourrait être améliorée par une étude *in situ* des paramètres thermomécaniques du revêtement.

**Tableau 2-7 : Paramètres matériaux pour le substrat et les couches déposées par PVD HiPIMS, (\*) valeurs couramment utilisées.**

			Acier	Ni [170] [172], [173]	NiO [171] [172], [174]
<b>Module de Young</b>	E	[GPa]	182	33,5	31,2
<b>Coefficient de Poisson</b>	$\nu$	[-]	0,3(*)	0,3	0,3
<b>Coefficient d'expansion thermique</b>	$\alpha$	[1/K]	$1,1 \times 10^{-5} (*)$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$

Connaissant la courbure globale générée par le dépôt et les paramètres matériaux des différentes couches constituant l'échantillon, il est ainsi possible de déterminer l'état de contrainte dans l'épaisseur, suivant les équations développées dans le chapitre 1 et rappelées ici :

Dans la couche  $i$  (de nickel :  $i = 1$  ou d'oxyde de nickel :  $i = 2$ ) :

$$\sigma_i(z) = \frac{E_i}{1 - \nu_i} (\varepsilon_i^T + K(z + \delta)) \text{ avec } (1 \leq i \leq n, h_{i-1} \leq z \leq h_i) \quad (32)$$

Dans le substrat  $s$  :

$$\sigma_s(z) = \frac{E_s}{1 - \nu_s} (\varepsilon_s^T + K(z + \delta)) \text{ avec } -t_s \leq z \leq 0 \quad (33)$$

Avec  $\varepsilon^T$  la déformation thermique,  $K$  la courbure de l'échantillon,  $z$  la distance par rapport à l'interface entre l'acier et la première couche et  $\delta$  la position par rapport à l'axe neutre. Ces paramètres sont calculés suivant les équations (9), (10), (11) et (14) du chapitre 1, directement à partir des caractéristiques mécaniques ( $E$ ,  $\nu$ ), de l'épaisseur des couches et de la différence de température  $\Delta T$ . Ce dernier paramètre est la variable d'ajustement permettant de reproduire numériquement la courbure expérimentale. L'épaisseur du substrat est fixée et égale à 30  $\mu\text{m}$ , alors que les épaisseurs des couches sont mesurées par profilométrie.

Pour suivre l'évolution des contraintes résiduelles du revêtement pendant le dépôt, plusieurs échantillons sont réalisés pour des temps de dépôt différents. Ils sont répertoriés dans le tableau 2-8.

Tableau 2-8 : Synthèse de l'ensemble des échantillons réalisés pour l'étude du développement des contraintes résiduelles.

N° étape	Nom étape	Temps de dépôt (min)	Numéro échantillon
1	Implantation	5	1
		10	2
		15	3
		20	4
2	Dépôt Ni	25	5
		30	6
		35	7
		40	8
3	Dépôt NiO	45	9
		50	11
		55	12
		60	13

Pour des raisons techniques, l'échantillon 12 n'a pu être réalisé. Cependant, cela ne remet pas en cause l'étude, les résultats sont présentés dans la prochaine partie.

## II.3 Résultats et discussions

### II.3.1 Distribution spatiale de l'épaisseur du revêtement

La figure 2-66 représente la répartition de l'épaisseur du revêtement de NiO sur substrat Si. Pour rappel, cette étude préliminaire n'a été réalisée que sur l'étape 3 du procédé afin de faciliter l'interprétation. Les points noirs représentent les endroits où les mesures ont été réalisées (par profilométrie). La cartographie est tracée grâce à une interpolation linéaire entre points adjacents. Le substrat est schématisé par la surface hachurée et le rond gris indique la localisation de l'axe du cache. Ceci permet de connaître la position de l'échantillon dans la chambre de dépôt. Comme l'observation de l'irisation le laissait penser (figure 2-61), le revêtement déposé n'est pas homogène en épaisseur. Il est plus épais au centre et plus mince au bord de l'échantillon. Ce résultat est conforme à ceux présentés dans la partie bibliographique. Cependant, la répartition de l'épaisseur ne semble pas symétrique (voir les lignes d'isoépaisseurs en violet sur la figure). En effet, le revêtement est plus épais dans la région proche des pompes permettant de réguler la pression de travail (indiqué par les flèches sur la figure). Cette zone est située au niveau où le plasma est décalé (figure 2-58). Plusieurs explications pourraient être à l'origine de ce résultat.

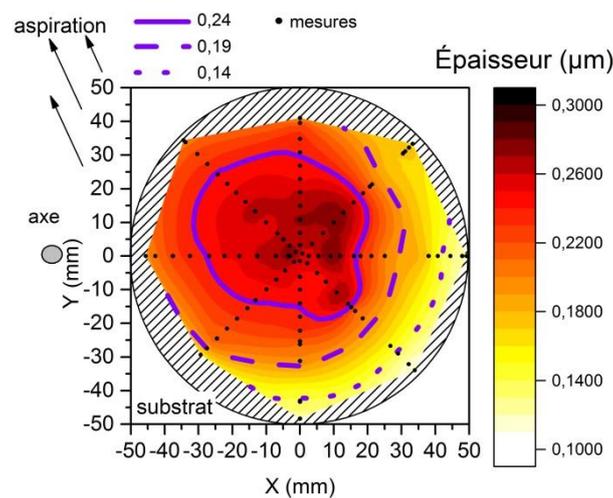


Figure 2-66 : Épaisseurs du revêtement de NiO sur un substrat SiO/SiO<sub>2</sub> (surface hachurée). Les points noirs représentent les endroits où les mesures d'épaisseur ont été réalisées, la ligne continue correspond à une valeur d'épaisseur de 0,24 µm, la ligne pointillée à une épaisseur de 0,19 µm et la ligne mixte point pointillée à une épaisseur de 0,14 µm.

Il est possible que la régulation de pression entraîne une aspiration de la vapeur métallique. Aucune étude n'a été trouvée pour appuyer cette hypothèse. Cependant, la représentation graphique, en deux dimensions, choisie par les auteurs, ne permet pas de juger de l'homogénéité spatiale globale des revêtements. Le plus souvent, seulement une direction est caractérisée depuis le centre de l'échantillon vers l'extérieur. De plus, le système de régulation est propre à chaque procédé et chaque réacteur. Les résultats sont dépendants de la géométrie de la chambre de dépôt et des endroits, où le gaz est introduit et où l'aspiration se fait. L'équipement utilisé pour cette étude possède plusieurs cathodes et cibles réparties dans une enceinte, mais un seul système de régulation de la pression. Celui-ci n'est pas centré sur la cible de nickel, ce qui pourrait entraîner la formation d'un flux d'argon excentrique, qui aurait pour conséquence la création d'un plasma et d'une vapeur métallique désaxés.

Une deuxième hypothèse serait que le magnétron soit à l'origine de ce déplacement. Les aimants pourraient être décalés ce qui entrainerait une modification du champ magnétique au voisinage de la cathode. Cela modifierait les zones de piégeage des électrons qui participent à l'érosion de la cible. Un tel phénomène devrait donc entrainer un décalage de la forme d'érosion de la cible. Or, comme le montre la figure 2-67, le motif d'érosion est axisymétrique. La zone principalement érodée est située à 23,5 mm du centre et l'incertitude de type A n'est que de 0,1 mm (10 mesures réalisées). Cette hypothèse est donc peu probable.



Figure 2-67 : Photo de la cible de nickel utilisée pendant les dépôts. La zone principalement érodée se situe à 23,55 mm du centre ( $R_{ze}$  = Rayon zone érodée,  $U_a$  = incertitude de type A pour le rayon mesuré).

Enfin, le plasma et le revêtement sont déplacés dans la direction du cache. Celui-ci est recouvert de nickel. Ce matériau étant magnétique, il est probable qu'il entraine un déplacement de la vapeur métallique pendant le dépôt. Une étude complémentaire pourrait être réalisée en enlevant ce cache. Celle-ci permettrait de savoir s'il a une influence sur la distribution spatiale en épaisseur du revêtement.

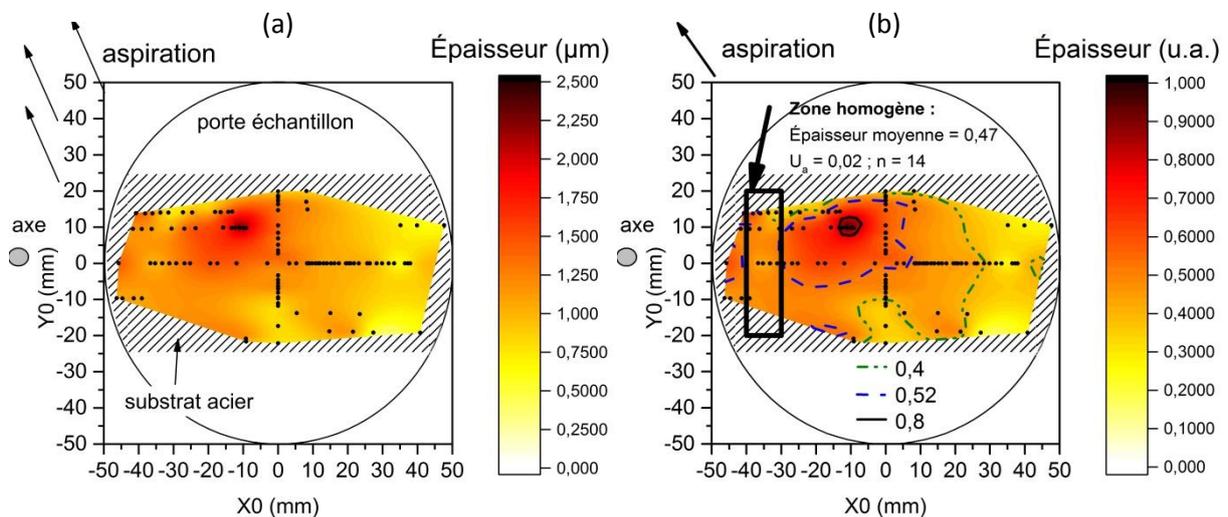


Figure 2-68 : Épaisseurs du revêtement bicouche Ni et NiO sur substrat acier (surface hachurée). Les points noirs représentent les endroits où les mesures d'épaisseur ont été réalisées ; (a) représentation de l'épaisseur ( $\mu\text{m}$ ), (b) représentation de l'épaisseur normalisée (unité arbitraire) et de la zone choisie pour l'étude des contraintes.

Les résultats concernant le revêtement bicouche Ni et NiO sur substrat acier sont présentés sur la figure 2-68. La figure (a) est une illustration de la distribution en épaisseur du revêtement en micromètre. Comme pour la figure 2-66, l'épaisseur de dépôt est plus importante au centre que sur les côtés. La zone la plus épaisse est aussi décalée du centre vers l'aspiration et l'axe du cache et les variations vont de 2,35  $\mu\text{m}$  (pour  $x_0 = -10$  mm et  $y_0 = 10$  mm) à 0,46  $\mu\text{m}$  (pour  $x_0 = 27$  mm et  $y_0 = -20$

mm). La figure (b) est une représentation de l'épaisseur normalisée par le maximum. Des lignes d'isovaleurs sont représentées. Elles mettent en évidence deux zones, de fortes et faibles épaisseurs, situées respectivement à l'intérieur de la ligne pointillée bleue (épaisseur normalisée de 0,52) et à droite de la ligne pointillée verte (épaisseur normalisée de 0,4). En fonction de la position par rapport à la source, l'épaisseur du revêtement varie. Pour diminuer la dispersion, la pression de travail pourrait être augmentée. L'enceinte de dépôt ne le permet pas dans sa configuration actuelle, mais le substrat pourrait aussi être chauffé. De la même manière, un dispositif permettant d'appliquer un champ magnétique externe pourrait être créé. Cette idée a été appliquée récemment par Tiron *et al.* [175]. Les résultats ont montré qu'un champ magnétique auxiliaire permettait d'augmenter le volume érodé (C, Al, Ti, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Ta et W) pendant la pulvérisation, ce qui augmente la vitesse de dépôt et devrait logiquement entraîner une répartition plus homogène de l'épaisseur du revêtement. De plus, une étude pourrait être menée pour savoir quelle(s) étape(s) du procédé entraîne(nt) ces différences d'épaisseurs en fonction de la position de l'échantillon. En effet, il est possible qu'une des trois étapes soit majoritairement responsable. Si tel était le cas, un travail d'optimisation sur cette étape permettrait d'améliorer l'homogénéité en épaisseur du revêtement final.

Pour une application anti-corrosion, l'épaisseur déposée semble trop faible pour assurer la fonction barrière, surtout lorsque l'on s'éloigne du centre et de la zone en bleue sur la figure 2-68 (b). En effet, un revêtement de 10  $\mu\text{m}$  est généralement préconisé pour protéger les surfaces rugueuses ou présentant des défauts [2], [176]. L'influence de cette répartition non homogène couplée à une faible épaisseur est discutée dans le chapitre 3. Pour accélérer la vitesse de dépôt, les étapes 2 et 3 du procédé pourraient être réalisées en mode continu. Pour un temps de dépôt équivalent, les épaisseurs seraient ainsi plus importantes.

En conclusion, cette étude a permis de déterminer la distribution en épaisseur du revêtement en fonction de la position du substrat par rapport à la cible. Des préconisations ont été formulées pour permettre d'obtenir une répartition plus homogène. Par ailleurs, l'étude bibliographique a permis de mettre en évidence que l'épaisseur du revêtement et le niveau des contraintes résiduelles sont intimement liés. C'est pourquoi une zone d'épaisseur homogène a été choisie. À l'intérieur de celle-ci, un nombre important de points de mesure a pu être réalisé (14) et l'incertitude de type A (0,05  $\mu\text{m}$ ) associée à la valeur moyenne (1,10  $\mu\text{m}$ ) est relativement faible. Cette zone est représentée en noir sur la figure 2-68 (b). Tous les résultats présentés dans la prochaine partie sont issus d'échantillons réalisés à l'intérieur de celle-ci.

### II.3.2 Suivi de l'épaisseur en cours de dépôt

La figure 2-69 illustre l'évolution de l'épaisseur du revêtement en fonction du temps de dépôt pendant les trois étapes du procédé. L'étape 1 d'implantation de nickel est représentée en bleu. L'étape 2 de dépôt de nickel métallique est représentée en vert et la dernière étape correspondant au dépôt d'oxyde de nickel est représentée en rose. Les incertitudes de type A associées sont indiquées par des barres d'erreur rouges. Elles sont calculées à partir de 5 mesures réalisées sur un échantillon témoin, placé à côté du clinquant servant au calcul des contraintes. Un revêtement différent est réalisé toutes les 5 minutes pendant l'intégralité du procédé. Les vitesses de dépôt sont calculées à partir des pentes des courbes pointillées de la figure 2-69

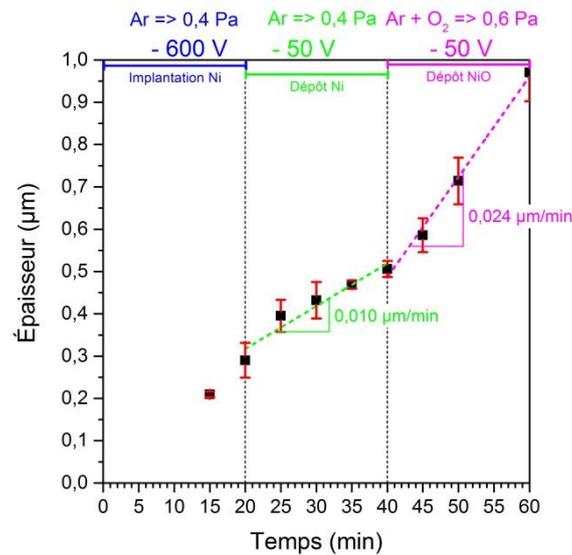


Figure 2-69 : Évolution de l'épaisseur du revêtement en cours de croissance et représentation de la vitesse de dépôt pendant les 2 étapes de dépôt du procédé.

### II.3.2.1 Étape 1 : implantation de nickel

La première étape du procédé doit permettre de préparer la surface du substrat par implantation d'ions. Pendant cette étape quelques difficultés ont été rencontrées pour réaliser les mesures par profilométrie.

En effet, pour des durées d'implantation inférieures à 15 minutes cette technique ne permet pas d'obtenir de valeur. Pour 15 et 20 minutes, des épaisseurs de respectivement 0,22 et 0,29  $\mu\text{m}$  ont été mesurées. Cela suggère que si au début de la première étape, le nickel est implanté dans le substrat, il commence à former une couche, d'épaisseur mesurable après 15 minutes de dépôt. Pour un temps de dépôt inférieur à 15 minutes, l'épaisseur ne serait pas suffisante pour être mesurée par profilométrie. En considérant une évolution linéaire, l'épaisseur du revêtement serait d'environ 140 nm après 10 minutes. Or la rugosité totale du substrat nu (correspondant à l'écart entre le pic le plus haut et le creux le plus profond) sur la plage de mesure (600 nm) est d'environ 64 nm. Dans ces conditions, il est difficile de discerner un dépôt éventuel de la rugosité du substrat.

De plus, pour des temps de dépôt de 15 et 20 minutes, il est possible que l'évolution de l'épaisseur ne soit pas homogène à la surface du substrat. En effet, la croissance pouvant démarrer sous forme d'îlots, au même moment, des zones peuvent être recouvertes et d'autres non. L'obtention d'une valeur moyenne nécessiterait la réalisation de nombreux essais. Les observations MEB réalisées sur les revêtements après 5 et 20 minutes (figure 2-70) appuient cette hypothèse. La figure 2-70 (a) est une image MEB de la surface de l'échantillon après 5 minutes de dépôt. Cette observation est réalisée au niveau de l'endroit où le cache était positionné pour la mesure d'épaisseur. Le contraste entre les deux zones est assez proche. Des analyses EDX (figure 2-70 (b)) ont été réalisées : du nickel est bien présent sur la surface à revêtir, mais en faible quantité. Ceci explique les difficultés rencontrées pour les mesures d'épaisseur. La figure 2-70 (c) est une image de la surface du revêtement après 20 minutes, réalisée dans la même région que la figure 2-70 (a). Le film de nickel est cette fois bien visible, sous forme de « grains » adjacents.

Finalement, le temps d'implantation pourrait être diminué. En effet, après 10 minutes le nickel n'est plus implanté dans le substrat (il commence à se déposer). L'étape 2 du procédé pourrait donc démarrer à ce moment-là.

Cette deuxième phase du procédé est réalisée sur un revêtement de nickel déjà constitué, ce qui permet de pouvoir mesurer l'épaisseur de dépôt par profilométrie de façon précise. Ces mesures rendent possible le calcul des vitesses de dépôt.

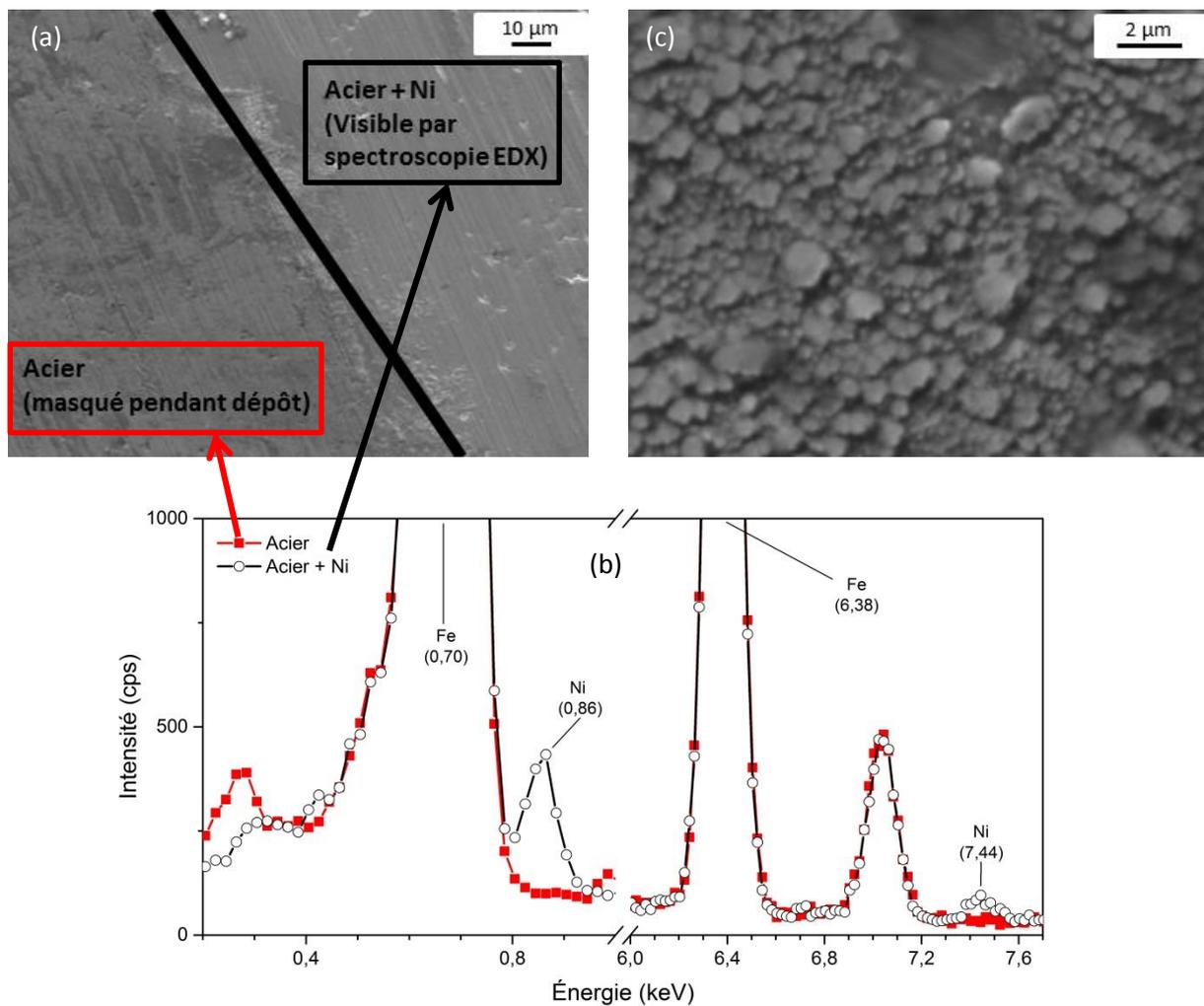


Figure 2-70 : (a) Images MEB de la surface de l'échantillon après 5 minutes de dépôt (image réalisée au niveau du cache permettant d'observer le substrat nu) (b) spectroscopies EDX des deux zones identifiées et (c) image MEB du revêtement après 20 minutes de dépôt.

### II.3.2.2 Étape 2 : dépôt de nickel

Lors de l'étape 2 du procédé, le revêtement croît à une vitesse de 0,010 μm/min. Cette vitesse calculée semble cohérente. En effet, Keraudy [2] a trouvé une vitesse de dépôt de nickel sur substrat silicium, pour des conditions de dépôt équivalentes par ailleurs, variant de 0,010 à

0,023  $\mu\text{m}/\text{min}$ , lorsque la polarisation passe de - 200 à 0 V. En considérant une évolution linéaire entre ces deux paramètres, la vitesse devrait donc être d'environ 0,020  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Cette valeur est deux fois plus grande que celle calculée dans notre étude. Cependant, notre analyse est réalisée dans la zone en noire sur la figure 2-68 (b). À l'intérieur de celle-ci, à la fin du procédé l'épaisseur moyenne du revêtement est d'environ 1,0  $\mu\text{m}$ , alors que l'épaisseur maximum, mesurée proche du centre du porte-substrat est d'environ 2,3  $\mu\text{m}$ . Les écarts entre notre étude et celle de Keraudy peuvent donc provenir d'une localisation différente du substrat sur le porte échantillon. De plus, le matériau à revêtir n'est pas équivalent, ce qui peut aussi modifier la vitesse de dépôt. En effet, aucune référence n'a pu être trouvée dans la littérature concernant le dépôt de nickel par PVD HiPIMS sur acier. Enfin, l'écart type associé à cette valeur est relativement important. En considérant une distribution normale et un intervalle de confiance de 95 %, la vitesse serait comprise entre 0,007 et 0,013  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

### II.3.2.3 Étape 3 : dépôt d'oxyde de nickel

La vitesse calculée pour l'étape 3 est plus élevée que pour l'étape 2. Ce résultat semble, a priori, surprenant. La proportion d'oxygène injectée dans la chambre de dépôt est de 33%, la cible de nickel est donc complètement oxydée pendant la pulvérisation [2], [147]. Ce pourcentage est calculé à partir des débits d'alimentation en argon et en oxygène ( $\%(\text{O}_2) = d(\text{O}_2)/(d(\text{O}_2)+d(\text{Ar}))$ , avec  $d\text{O}_2$  et  $d\text{Ar}$  les débits d'oxygène et d'argon et  $\% \text{O}_2$  le pourcentage en oxygène). Le procédé passe donc d'un régime métallique, à un régime totalement oxydé (appelé aussi régime d'empoisonnement) entre l'étape 2 et l'étape 3 du procédé. En alimentation conventionnelle et sans polarisation du porte-échantillon, ce changement de régime s'accompagne normalement d'une diminution de la vitesse de dépôt [2]. Celle-ci serait liée à une diminution de la tension de décharge, engendrée par une augmentation du rendement d'émission d'électrons secondaires [177]. Dans une publication récente [178], le même résultat a été obtenu avec une alimentation HiPIMS ; la vitesse de dépôt diminue lorsque la cible est empoisonnée (lorsque le pourcentage d'oxygène dépasse 30 %). Des résultats équivalents ont été obtenus par Molleja (tableau 2-9) [179]. En effet, cet auteur a montré que la vitesse de dépôt diminue toujours lorsque la pression partielle en oxygène augmente et ce indépendamment de la tension de polarisation (-100 V, -200 V et -300 V).

Cependant toutes ces études ont été réalisées à pression de travail constante. En effet, les auteurs ont à chaque fois modifié le débit d'alimentation en argon [180] ou la vanne de régulation [178] pour maintenir une pression équivalente dans la chambre de dépôt. Or cette pression joue un rôle important sur la vitesse de dépôt. Dans le cas présent, il est probable que son augmentation de 0,4 à 0,6 Pa ait entraîné un accroissement du nombre d'ions impactant la cible, favorisant la pulvérisation de l'oxyde de nickel et élevant la vitesse de dépôt [181]. Cette hypothèse est confortée par l'étude de Hàla et al. [182]. Ces auteurs ont fait varier le débit d'alimentation en oxygène de 0 à 15 sccm en maintenant le débit d'argon à 44 sccm, ce qui a entraîné une augmentation de la pression de 1 Pa à 1,25 Pa. Les évolutions de vitesse de dépôt sont visibles sur la figure 2-71. Dans leur étude, le passage d'un régime métallique à un régime empoisonné se fait pour un débit d'oxygène supérieur à 5 sccm. Cela entraîne une forte diminution de la vitesse de dépôt en alimentation continue. Cependant, en HiPIMS, la vitesse de dépôt reste supérieure à celle observée sans ajout d'oxygène, même lorsque la cible est totalement empoisonnée.

Tableau 2-9 : Vitesse de dépôt de revêtements d'oxyde de nickel déposés en alimentation continue, sur substrat silicium, en fonction de la tension de polarisation du porte-substrat et du pourcentage d'oxygène introduit dans la chambre de dépôt. Les valeurs indiquées sont des moyennes réalisées sur 8 échantillons par Molleja [179].

Polarisation (V)	Vitesse de dépôt (nm.min <sup>-1</sup> )			
	O <sub>2</sub> = 12 %	O <sub>2</sub> = 15 %	O <sub>2</sub> = 21 %	<u>O<sub>2</sub> = 28 %</u>
0	152	Non mesuré	Non mesuré	Non mesuré
- 50	170	169	Non mesuré	Non mesuré
- 100	163	161	Non mesuré	82
- 200	156	Surface irrégulière	83	81
- 300	157	Surface irrégulière	Surface irrégulière	83
- 400	Non mesuré	117	102	81
- 500	Non mesuré	89	86	82

L'augmentation de la vitesse de dépôt entre l'étape 2 et l'étape 3 pourrait donc s'expliquer, par l'accroissement de la pression de travail. Cette hypothèse devrait être vérifiée par des essais complémentaires. Des dépôts à différentes pressions de travail pourraient être réalisés afin de valider la théorie.

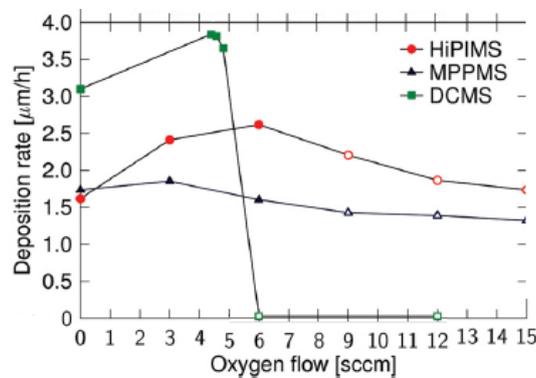


Figure 2-71 : Influence du débit d'oxygène et du type d'alimentation sur la vitesse de dépôt de revêtement de NbOx, selon Håla *et al.* [182], ronds rouges : HiPIMS, triangles noirs : Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering, carrés verts : Direct Current Magnetron Sputtering.

Ces vitesses de dépôt sont intimement liées à la microstructure du film et au développement des contraintes résiduelles. Ce dernier point est traité dans le prochain paragraphe.

### II.3.3 Développement des contraintes résiduelles

#### II.3.3.1 Développement des contraintes résiduelles au cours du procédé

Comme dans le chapitre 1, les résultats calculés à partir de l'équation de Zhang *et al.* [66] sont comparés à ceux issus de la formule de Stoney (carrés noirs) sur la figure 2-72 (a). Pour le modèle de Zhang, deux hypothèses ont été testées : un état de déformations planes (croix rouges) et un état de contraintes planes (croix bleues). Pour les premiers points correspondant à l'étape 1 du procédé (entre 0 et 20 minutes), l'évolution de l'épaisseur est considérée comme linéaire avec le temps.

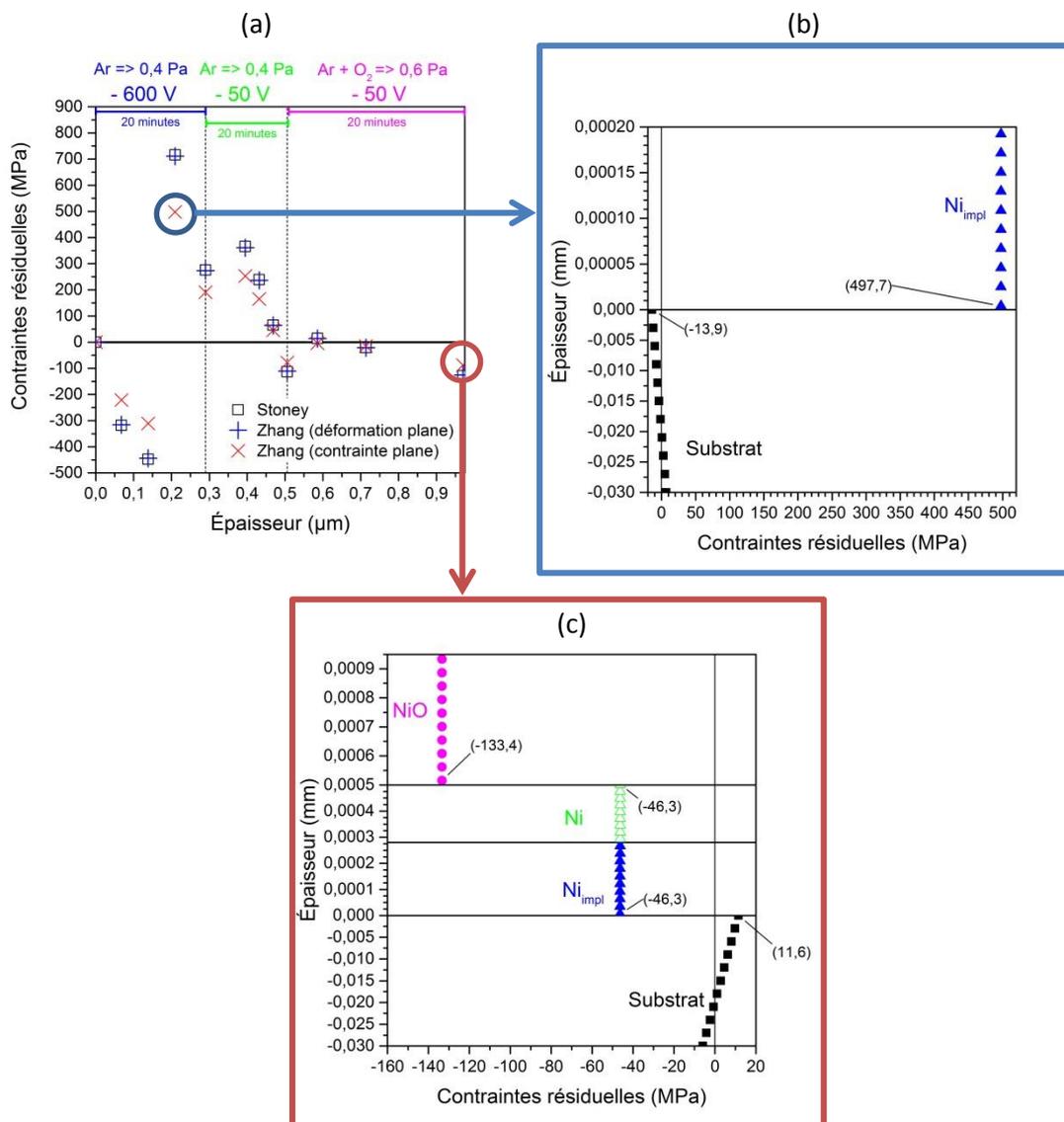


Figure 2-72 : (a) Évolution des contraintes résiduelles moyennes dans le revêtement à différents instants du procédé de dépôt, comparaison entre les valeurs calculées : à partir du modèle de Zhang *et al.*, en considérant un état de déformation plane (croix bleues) ou en considérant un état de contrainte plane (croix rouges) et de l'équation de Stoney (carrés noirs). (b) Représentation des contraintes (contraintes planes) dans l'ensemble de l'échantillon pour une épaisseur de dépôt de 0.2 μm (15 minutes de dépôt) (c) Représentation des contraintes (contraintes planes) dans l'ensemble de l'échantillon pour une épaisseur de dépôt de 0,97 μm (60 minutes de dépôt).

Les valeurs de contraintes résiduelles calculées suivant l'équation de Stoney et suivant le modèle de Zhang en considérant un état de déformations planes sont identiques. Une des hypothèses nécessaires pour appliquer la formule de Stoney est que la déformation du substrat s'effectue en accord avec la théorie des plaques de Kirchhoff. Par ailleurs, un état de déformations planes est une hypothèse adaptée à des systèmes possédant la même géométrie. Il n'est donc pas étonnant de retrouver le même résultat par ces deux méthodes de calcul. Cette correspondance permet de considérer nos résultats analytiques en toute confiance. Cependant, la géométrie des substrats utilisés se rapproche ici aussi de bandes ( $50 \times 5 \times 0,03 \text{ mm}^3$ ), ce qui correspond davantage à un état de contraintes planes. C'est pourquoi, dans la suite de l'étude, les résultats obtenus en considérant un état plan de contraintes sont présentés.

La figure 2-72 (b) représente le niveau des contraintes résiduelles dans l'ensemble de l'échantillon pour un temps de dépôt de 15 minutes correspondant à une épaisseur d'environ 200 nm. À ce moment, bien que les contraintes soient maximales dans le revêtement, elles restent relativement faibles dans le substrat. Elles ne dépassent pas 14 MPa au niveau de l'interface avec le nickel (soit moins de 3% de la contrainte du revêtement égal à 500 MPa). Pour connaître la différence de contraintes entre le substrat et le dépôt,  $\Delta\sigma = \sigma_{\text{revêtement}} - \sigma_{\text{substrat}}$ , il est donc possible de négliger  $\sigma_{\text{substrat}}$ . L'adhérence entre le revêtement et le substrat peut ainsi être évaluée directement à partir de la valeur de  $\sigma_{\text{revêtement}}$ .

Or, globalement ces contraintes calculées dans le revêtement sont relativement faibles, c'est pourquoi aucun décollement du revêtement n'est observable. En effet, elles ne dépassent pas 500 MPa en traction et 300 MPa en compression. À la fin, du procédé elles sont d'environ -100 MPa. À titre de comparaison, Zhuk *et al.* [183] ont mesuré une contrainte résiduelle d'environ 2 GPa pour du nickel décollé de son substrat. De plus, des contraintes en compression dépassant l'ordre du GPa pour des films d'oxyde de nickel sans défaut ont déjà été mesurées [2]. Cependant, notre résultat bien qu'encourageant, est obtenu pour un petit échantillon, dans une zone de dépôt homogène. Pour des substrats plus volumineux, des disparités en termes d'épaisseur et donc de niveau de contrainte sont à prévoir. Pour le vérifier, une étude complémentaire pourrait être réalisée afin d'évaluer l'influence de la position du substrat sur le développement des contraintes résiduelles.

À la fin du procédé de dépôt, le modèle de Zhang *et al.* permet d'obtenir la figure 2-72 (c). La contrainte moyenne dans l'ensemble du revêtement est ensuite calculée à partir des épaisseurs : de la couche de nickel  $E_{Ni}$ , de la couche d'oxyde de nickel  $E_{NiO}$  et des contraintes : dans la couche de nickel  $\sigma_{Ni}$  et dans la couche d'oxyde de nickel  $\sigma_{NiO}$ , suivant l'équation (34). L'utilisation de cette formule se justifie par le fait que les contraintes calculées sont homogènes au sein d'une couche. Les résultats obtenus par cette méthode en considérant un état de déformation plane sont d'ailleurs équivalents à ceux calculés à partir de l'équation de Stoney (figure 2-72 (a)). Cette concordance entre les deux méthodes de calcul valide l'utilisation de l'équation (34).

$$\sigma_{\text{revêtement}} = \frac{\sigma_{Ni} \times E_{Ni} + \sigma_{NiO} \times E_{NiO}}{E_{Ni} + E_{NiO}} \quad (34)$$

La figure 2-73 permet d'observer le développement des contraintes pendant le procédé de dépôt, en fonction du temps et de l'épaisseur du revêtement. Initialement en compression, le film passe par un état de traction avant de retourner à un état de compression. Ce comportement est classiquement rencontré pour des dépôts métalliques réalisés en conditions énergétiques [112],

[115], [116], [139], [184], [185]. Il peut être mis en relation avec l'évolution microstructurale du revêtement. Initialement le film est en compression, en raison du développement d'îlots indépendants à la surface du substrat. La contrainte augmente (en valeur absolue) à mesure que ces îlots grossissent, en raison de forces surfaciques similaires à la tension de Laplace sur des gouttes. Puis, lorsque ces îlots sont suffisamment proches, ils exercent les uns sur les autres une force d'attraction (« zipping process ») qui génère des contraintes de traction. À ce moment le film devient continu. Les conditions de dépôt énergétique entraînent, l'apparition de contraintes incrémentales de compression, en raison d'un bombardement ionique et de l'incorporation d'atomes aux joints de grain.

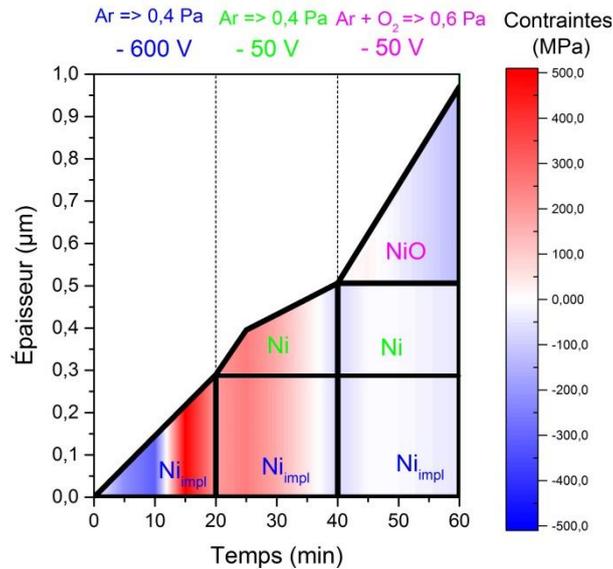


Figure 2-73 : Représentation de l'épaisseur et du niveau de contrainte moyen calculé à partir du modèle de Zhang *et al.* pour le film en cours de croissance. Le bleu et le rouge indiquent, respectivement, une contrainte en compression et en traction.

Cette interprétation permet de justifier les résultats des parties II.3.1 et II.3.2.1. En effet, au début du procédé la croissance se fait sous forme d'îlots, ce qui explique la complexité de la mesure par profilométrie avant que le film ne soit continu.

La coalescence intervient au moment où les contraintes passent de la compression à la traction. Ce phénomène intervient pour un temps compris entre 10 et 15 minutes ce qui correspond à une épaisseur comprise entre 130 et 200 nm. Cette valeur semble un peu élevée au regard de la littérature. Des épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres sont classiquement obtenues, pour des revêtements d'Ag sur SiO<sub>2</sub> [115] et de Cu sur Si [116], par exemple. Cependant, aucune valeur n'a pu être trouvée pour un revêtement de Ni déposé par HiPIMS sur substrat acier. De plus, pour des revêtements de Nickel déposés par électrodéposition, Chason *et al.* [186] ont obtenu une épaisseur de coalescence d'environ 10 µm. Pour cela, ils ont contrôlé le nombre et la taille des grains grâce à un substrat de base silicium et constitué de trois couches (Ti, Au et couche photorésistive). Cette étude permet de mettre en évidence la relation existante entre la taille des grains et l'épaisseur du film lors de la coalescence. Au début du procédé, les îlots croissent jusqu'à se toucher et former un film continu (géométrie représentée sur la figure 2-48). Au moment de la coalescence, la taille des îlots est donc équivalente à la taille des grains et à l'épaisseur du film. Connaître la dimension de ces cristallites permet donc de remonter à l'épaisseur du revêtement, si plusieurs hypothèses sont formulées. Premièrement, au moment de la coalescence, les grains sont considérés comme hémisphériques. Puis, lorsque le film devient continu, les dimensions latérales sont estimées

constantes. Le revêtement croît dans le sens de l'épaisseur, sans phénomènes de recristallisation ou de réarrangement. Cette hypothèse est souvent reprise dans la littérature [147], [195]. Elle se justifie par l'étude de Chason *et al.* [139] qui n'ont pas mesuré d'évolution de la taille des cristallites après coalescence pour leur revêtement de Mo déposé par PVD magnétron.

En partant de ces hypothèses, le rayon des grains observés sur la figure 2-70 (c) (correspondant à l'épaisseur du dépôt au moment de la coalescence) a été estimé grâce un traitement d'image (figure 2-74). En raison d'un contraste peu marqué entre les cristallites et les joints, l'analyse est compliquée. C'est pourquoi seuls les grains bien définis ont été conservés. Ceux-ci sont représentés en jaune sur la figure 2-74 (b). Finalement, un rayon moyen d'environ 125 nm est trouvé, (759 cristallites analysées avec un rayon variant de 25 nm à 500 nm et une incertitude de type A associée à la valeur moyenne de 2 nm, distribution visible sur la figure 2-74 (c)). Cette épaisseur est proche de celle trouvée par l'analyse des contraintes (entre 130 et 200 nm). L'ordre de grandeur de la taille des grains est donc compatible avec un début de coalescence pour une épaisseur de revêtement et un rayon proche de 130 nm.

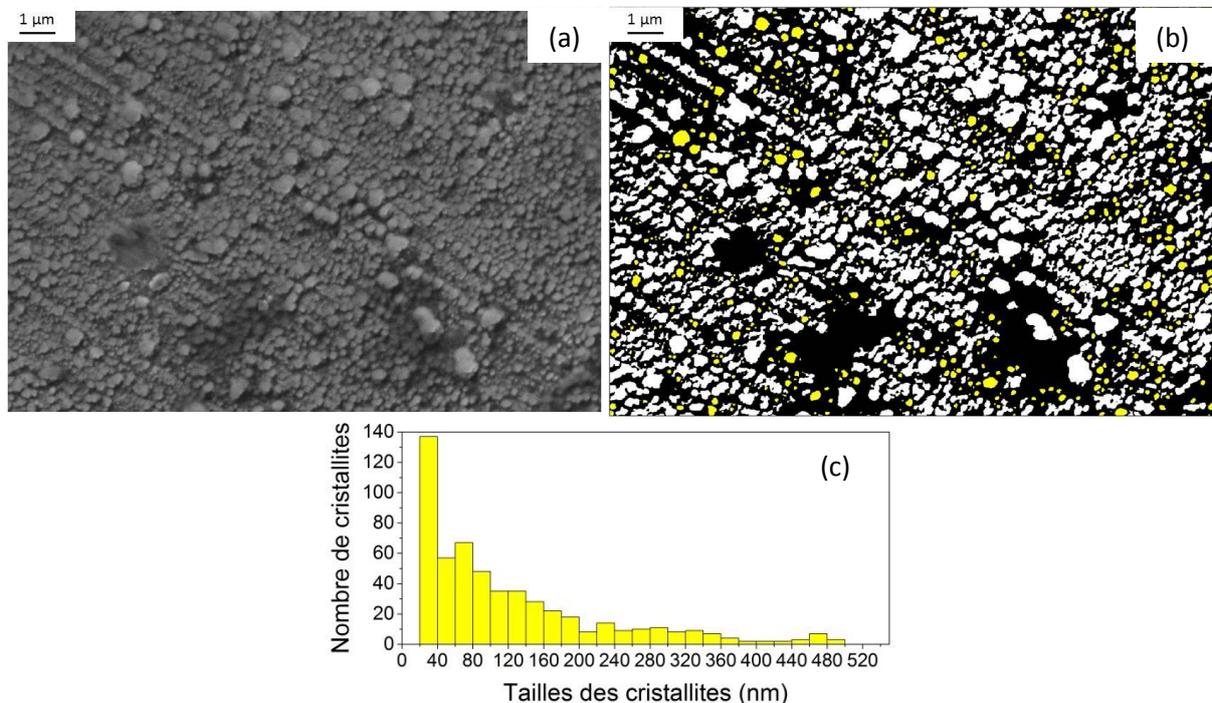


Figure 2-74 : Images MEB de la surface du revêtement après 20 minutes de dépôts, (a) image brute, (b) image après traitement d'image (les grains représentés en jaune ont été utilisés pour calculer la taille moyenne de grain) et (c) répartition de la taille des cristallites.

L'étude du développement des contraintes permet donc d'obtenir un certain nombre de résultats. L'état de déformation plane est l'hypothèse la plus adaptée pour calculer le niveau de contraintes résiduelles dans le film au cours de la croissance. Le niveau de contrainte ne semble pas suffisant pour générer des défauts dans le film. Le revêtement passe par un état de compression, puis de traction avant de retourner à un niveau de compression. Ceci peut s'expliquer par l'évolution de la microstructure du film et le changement que cela occasionne sur le signe de la contrainte incrémentale (figure 2-76). Afin de pouvoir évaluer le niveau de ces contraintes instantanées, la figure 2-75 a été réalisée.

II.3.3.2 Évolution de la contrainte incrémentale pendant le procédé

L'évolution du produit de la contrainte par l'épaisseur en fonction de l'épaisseur du dépôt est représentée sur la figure 2-75. Lors de l'étape 1, le revêtement n'étant pas dans un état stable, la contrainte incrémentale n'a pas été calculée. Lors des étapes 2 et 3, l'évolution du rapport est linéaire avec l'épaisseur, ce qui permet de calculer les contraintes incrémentales liées aux couches de nickel et d'oxyde de nickel. Pendant l'étape 2, la contrainte instantanée, liée au dépôt de nickel est en compression, elle vaut environ 1269 MPa. Pour l'étape 3, la contrainte incrémentale dans l'épaisseur totale du revêtement est d'environ 226 MPa (figure 2-75 (a)). Cette contrainte se divise en deux contributions : une liée aux contraintes présentes dans la couche d'oxyde de nickel et une deuxième liée à la couche de nickel sous-jacente. Ces deux contraintes sont en compression, elles valent respectivement 5 et 406 MPa pour la couche de nickel et la couche d'oxyde de nickel (figure 2-75 (b)).

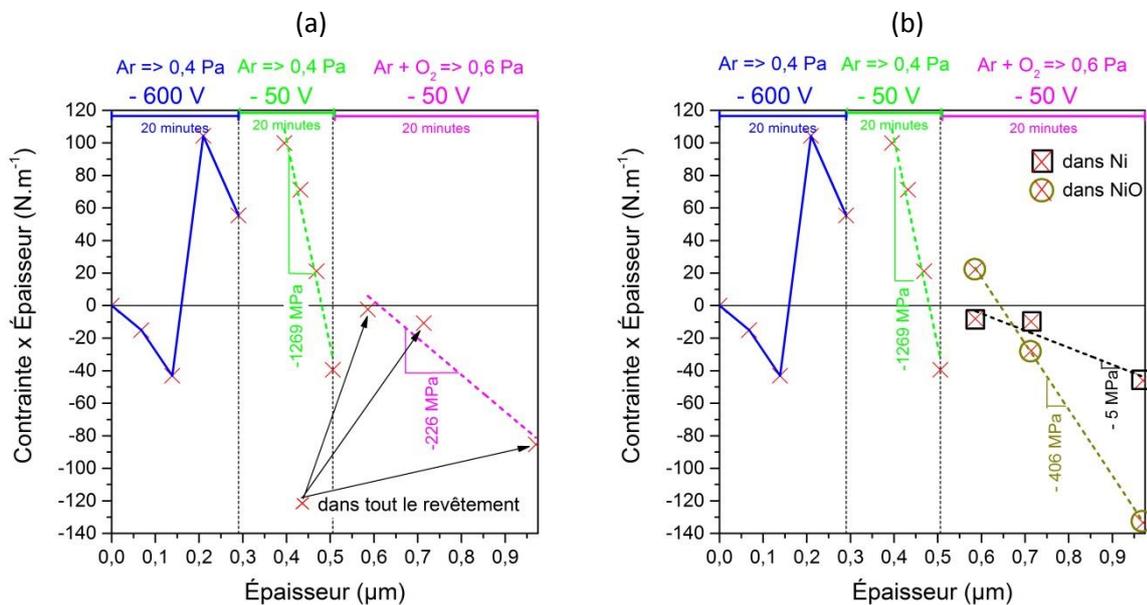


Figure 2-75 : Évolution du produit « stress-thickness » calculée à partir du modèle de Zhang *et al.* et des épaisseurs mesurées par profilométrie. La courbe bleue est donnée à titre indicatif. La pente des droites pointillées représente la contrainte instantanée (ou contrainte incrémentale) engendrée par le procédé. La droite verte correspond à la contrainte incrémentale pendant le dépôt de nickel. Sur la figure (a) la droite rose correspond à la contrainte incrémentale moyenne dans le film pendant le dépôt de NiO. Sur la figure (b) les droites noire et marron représentent respectivement les contraintes incrémentales liées au dépôt de NiO sur la couche de Ni et sur la couche de NiO.

Avant de discuter de ces valeurs, une première remarque peut être formulée sur l'allure générale des courbes. Des discontinuités sont visibles entre chaque étape. Celles-ci sont représentées par des droites verticales pointillées. Elles peuvent s'expliquer par une relaxation des contraintes incrémentales lorsque le procédé est interrompu. En effet, pour passer de l'étape 1 à l'étape 2 et de l'étape 2 à l'étape 3 l'obturateur est positionné entre la source et l'échantillon. Cette opération permet de fixer les nouveaux paramètres et d'avoir un plasma à l'état d'équilibre, avant de redémarrer le dépôt. Pendant ce temps, une partie des atomes insérés aux joints de grain ont le temps de diffuser vers la surface. Ces atomes sont responsables de l'apparition de la contrainte incrémentale en compression. Il est donc normal de voir les contraintes résiduelles « augmenter » lorsqu'ils diffusent vers l'extérieur du joint. Ce phénomène a été rencontré et expliqué à de nombreuses reprises dans la littérature [112], [113], [184], [188]–[190].

La contrainte incrémentale semble évoluer linéairement avec l'épaisseur du revêtement, comme cela a déjà été observé par Hearn et Floro [191] pour du nickel électro déposé. En faisant varier leurs conditions de dépôt, les auteurs ont trouvé des contraintes incrémentales allant de 131 MPa à -50 MPa. Par ailleurs, des contraintes allant jusqu'à 2 GPa ont pu être obtenues par Magnfält *et al.* pour des revêtements de Mo déposés en HiPIMS [187]. Enfin, Hoffman et Thornthorn [128] ont trouvé une valeur de 0,3 GPa pour du nickel déposé par PVD magnétron. Il n'est pas étonnant d'obtenir une valeur plus importante pour un dépôt de Ni réalisé en HiPIMS (environ 1,3 GPa).

Pour le dépôt d'oxyde de nickel, Keraudy *et al.* ont trouvé une contrainte incrémentale en traction pour leur dépôt. En effet, dans leur étude, lorsque le revêtement croît la contrainte résiduelle moyenne devient moins compressive. Ce résultat n'est pas en accord avec la figure 2-75. Cependant, leur étude est réalisée sur un substrat différent, sans polarisation du porte-échantillon et en alimentation continue. L'alimentation HiPIMS permettrait d'obtenir une couche d'oxyde de nickel plus dense qu'en alimentation continue. Ceci serait lié à la présence d'espèces énergétiques dans le plasma, comme cela a déjà été mis en évidence [178]. Ces espèces entraîneraient le développement de contraintes incrémentales en compression.

La contrainte incrémentale dans la couche d'oxyde de nickel serait d'environ -400 MPa. Cette couche impacterait la couche de nickel sous-jacente. La contrainte instantanée dans celle-ci serait de -5 MPa, ce qui entraînerait une contrainte incrémentale moyenne dans le film d'environ -226 MPa. Ces résultats découplés entre les deux couches ne peuvent être obtenus qu'en utilisant la relation de Zhang *et al.*. L'équation de Stoney ne permet en effet que d'obtenir la contrainte moyenne dans toute l'épaisseur du revêtement.

Pour conclure, cette étude sur l'évolution des contraintes incrémentales en cours de dépôt a permis de montrer que la contrainte est représentative du changement dû à la dernière couche de dépôt réalisée. Elle ne peut être déterminée pour la première étape du procédé, car le film n'est pas continu. Pour la deuxième étape, correspondant au dépôt de nickel, elle vaut environ -1269 MPa. Le dépôt d'oxyde de nickel (étape 3) entraîne le développement de contraintes incrémentales, dans la couche d'oxyde en croissance, mais aussi dans la couche métallique sous-jacente. Ces contraintes valent respectivement - 406 MPa et - 5 MPa, ce qui donne finalement une moyenne d'environ - 226 MPa dans l'ensemble du revêtement. Ces valeurs sont cohérentes au regard de la littérature et des précédents résultats. Entre chaque étape, le procédé est interrompu pour modifier les conditions. Pendant ce temps, le revêtement relaxe une partie des contraintes incrémentales de compression ce qui augmente la contrainte moyenne dans le film (qui retourne à un état de traction plus important).

D'une manière plus générale, les résultats obtenus dans ce chapitre sont synthétisés dans le graphique bilan de la figure 2-76 et expliqués dans la prochaine partie.

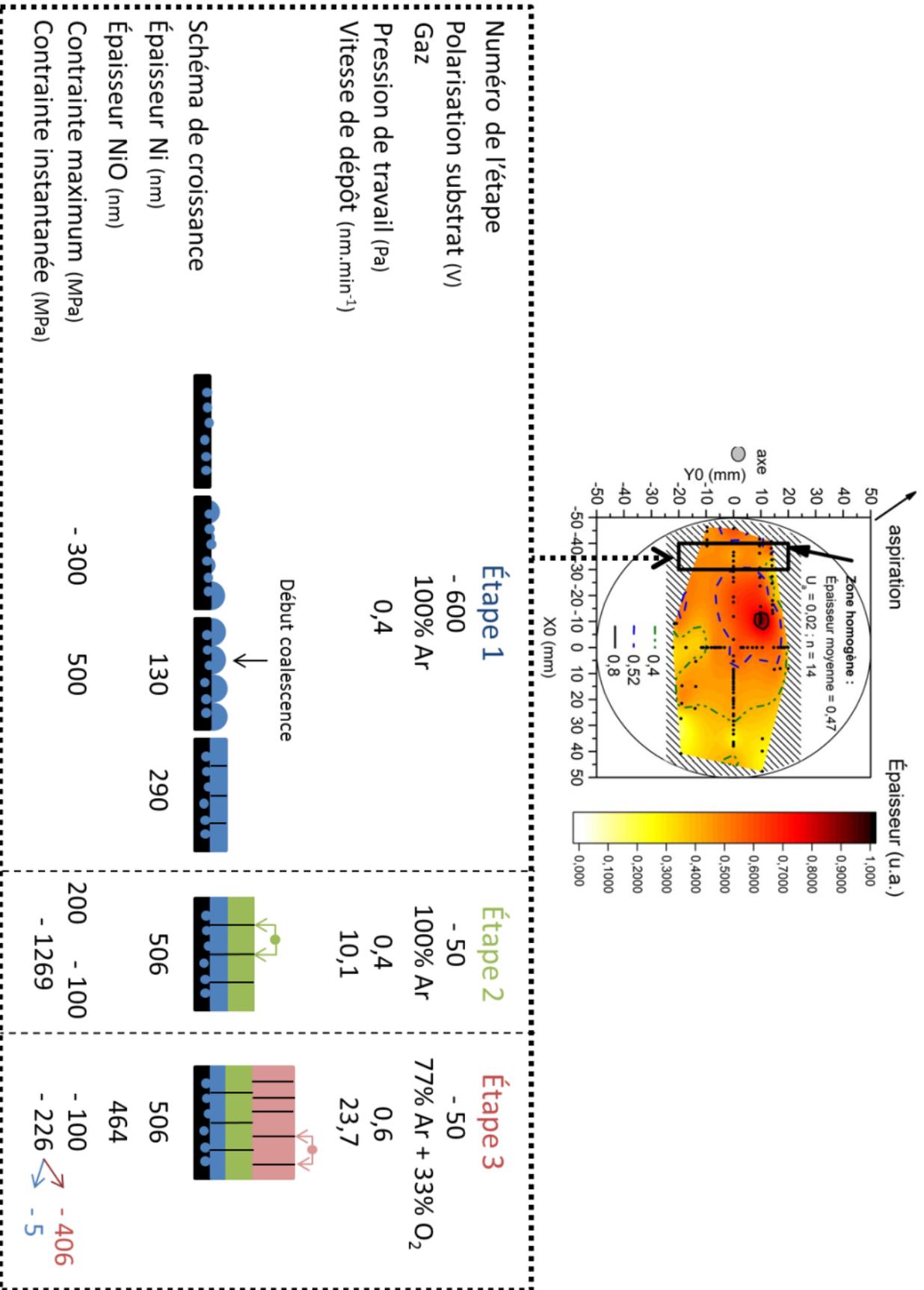


Figure 2-76 : Schéma bilan des résultats obtenus dans le chapitre 2.

## Conclusion chapitre II

Le revêtement qui fait l'objet de l'étude est réalisé en trois étapes grâce au procédé de pulvérisation cathodique magnétron pulsé à haute puissance (PVD HiPIMS). Cette technique énergétique permet d'obtenir des films minces plus denses avec des contraintes résiduelles majoritairement en compression. Les mécanismes responsables ont été développés dans la partie bibliographique. Cette synthèse et l'observation d'une dérive du plasma lors d'essais préliminaires ont permis de mettre en évidence deux axes de recherche :

- premièrement, l'évaluation de la distribution spatiale en épaisseur du revêtement par rapport à la position du substrat sur le porte échantillon,
- deuxièmement, le suivi du procédé et notamment de l'évolution des contraintes résiduelles en cours de croissance.

Pour y répondre, de nombreux essais ont été réalisés.

Tout d'abord, l'épaisseur du revêtement varie en fonction de la position du substrat. Ce résultat pouvait être attendu au regard de la littérature, même si l'utilisation d'une alimentation HiPIMS devrait limiter ces variations. La répartition de l'épaisseur en fonction de la position est d'une géométrie similaire à celle de la cible. Le revêtement est globalement plus épais au centre et plus mince vers l'extérieur du porte-échantillon (en forme de disque). Cependant, en regardant plus précisément, il est possible d'observer que la zone de plus forte épaisseur n'est pas située directement en face du centre de la cible. Un décalage existe. Il pourrait être lié à l'aspiration nécessaire à la régulation de pression dans la chambre ou à l'obturateur recouvert de nickel (et donc magnétique). Le niveau de contrainte étant étroitement lié à l'épaisseur du revêtement, la suite de l'étude a été réalisée dans une zone homogène.

Ensuite, le modèle de Zhang *et al.* est particulièrement adapté au calcul des contraintes dans ce revêtement bicouche (en considérant un état de déformation plane). Les valeurs obtenues sont relativement faibles, ce qui explique qu'aucun défaut (fissure, décohésion) ne soit observable. Au cours de la croissance, les contraintes passent par un état de compression, puis de traction avant de retourner à un état de compression. Cette évolution est conforme à la littérature et peut s'expliquer par l'évolution de la microstructure du revêtement.

Lors de l'étape 1, du nickel est implanté dans le substrat ce qui permet d'améliorer l'adhérence du revêtement (mixing interface). Une couche de nickel commence à croître, premièrement sous forme d'îlots, ce qui entraîne l'apparition de contrainte de compression. Ces îlots finissent par se rejoindre pour former un film continu lorsqu'ils atteignent une taille d'environ 130 nm. L'influence que produisent ces cristallites les unes sur les autres entraîne l'apparition de contraintes de traction (zipping process). Le film se déforme et à partir de ce moment, une partie des particules s'insère au niveau des joints de grains. La contrainte incrémentale (liée au changement dû à la dernière couche déposée) est en compression, ce qui tend à diminuer la contrainte moyenne.

En passant de l'étape 1 à l'étape 2, le procédé est arrêté pour modifier les paramètres de dépôt. Cela laisse le temps au film de relaxer une partie des contraintes incrémentales en compression. La contrainte moyenne retourne alors à un niveau de traction plus important. Puis, le dépôt de nickel se fait à une vitesse d'environ 10,1 nm/min et la contrainte incrémentale est d'environ -1269 MPa.

Finalement, le passage de l'étape 2 à l'étape 3 entraîne une relaxation des contraintes suivant le même principe que celle observée entre les étapes 1 et 2. Le dépôt de l'oxyde de nickel croît à une vitesse d'environ 23,7 nm/min. La vitesse pourrait augmenter entre les étapes 2 et 3 en raison de l'augmentation de la pression de travail. Ce dépôt entraînerait le développement de contraintes incrémentales de compression d'environ 226 MPa dans tout le revêtement. Celles-ci peuvent être séparées en deux contributions : dans la couche de nickel (- 5 MPa) et dans la couche d'oxyde de nickel (- 406 MPa).

L'ensemble des résultats semble cohérent au regard de la littérature. Cependant, certaines hypothèses devraient être vérifiées. L'influence du cache sur l'homogénéité spatiale en épaisseur du dépôt pourrait être évaluée. L'influence de la pression de travail sur la couche d'oxyde de nickel pourrait être estimée. Le modèle de Zhang *et al.* pourrait aussi être amélioré en prenant en compte l'évolution des propriétés mécaniques du revêtement en cours de croissance. Enfin, une étude pourrait être réalisée sur la répartition spatiale des contraintes.

Pour augmenter la performance anticorrosion de ce revêtement sur les substrats du projet, un travail de développement devrait être réalisé. Premièrement, le dépôt n'est pas homogène en épaisseur, ce qui peut engendrer une protection moins efficace localement. Pour tenter d'améliorer cela et dans l'optique de déposer sur de plus grandes surfaces, plusieurs voies sont possibles. L'influence de la pression de travail devrait être évaluée. Logiquement, l'homogénéité spatiale du revêtement devrait augmenter lorsque la pression augmente. Le porte substrat pourrait aussi être chauffé et enfin, un champ magnétique externe pourrait être appliqué. Deuxièmement, l'épaisseur globale du revêtement semble trop faible pour apporter une protection suffisante sur substrats rugueux. Pour augmenter la vitesse de dépôt, les étapes 2 et 3 pourraient être réalisées en alimentation continue. Par ailleurs l'étape 1 du procédé pourrait être raccourcie au profit des deux autres étapes. En effet, après 10 minutes d'implantation le revêtement commence à croître ce qui n'est pas l'objectif de cette préparation de surface.

Ce dépôt a été utilisé comme couche protectrice dans des systèmes peintures anticorrosion. Le prochain chapitre présente, entre autres, les résultats obtenus pour ce revêtement utilisé comme traitement de surface. Plus généralement, ce chapitre aborde la protection de l'acier par des systèmes peinture et les techniques adaptés à leur caractérisation.



**CHAPITRE III :**  
**CARACTERISATION DES**  
**SYSTEMES PEINTURES**

# Sommaire chapitre III

<i>Introduction chapitre III</i> .....	115
<i>III.1 Bibliographie</i> .....	116
III.1.1 Introduction.....	116
III.1.2 Mécanismes de corrosion de l'acier [194].....	117
III.1.3 Protection de l'acier par système peinture .....	118
III.1.3.1 Introduction à l'anticorrosion .....	118
III.1.3.2 Les revêtements .....	118
III.1.3.3 Modes d'action.....	120
III.1.3.3.a Effet barrière.....	120
III.1.3.3.b Peintures sacrificielles – riches en zinc.....	121
III.1.3.3.c Étude de la dégradation des revêtements organiques .....	122
III.1.3.4 Caractérisation des systèmes peintures.....	123
III.1.3.4.a Vieillissement accéléré.....	124
III.1.3.4.b Suivi du vieillissement – tests de caractérisation .....	125
III.1.3.4.c Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	126
III.1.3.4.d Potentiel de circuit ouvert .....	127
III.1.3.4.e Caractérisation de l'adhérence .....	129
III.1.4 Conclusion .....	130
<i>III.2 Matériels et méthodes</i> .....	132
III.2.1 Matériaux .....	132
III.2.1.1 Substrat .....	132
III.2.1.2 Préparation de surface par sablage.....	133
III.2.1.3 Peintures .....	134
III.2.2 Vieillissement.....	135
III.2.2.1 Brouillard salin.....	135
III.2.2.2 Immersion .....	136
III.2.3 Caractérisation de l'adhérence.....	137
III.2.3.1 Cross-cut.....	137
III.2.3.2 Adhérence plot.....	137
III.2.3.3 Flexion 4 points sous MEB.....	138
III.2.4 Spectroscopie d'Impédance électrochimique .....	141
III.2.5 Potentiel de circuit ouvert .....	142
III.2.6 Scarification – suivi du développement de la corrosion .....	143
<i>III.3 Résultats</i> .....	145
III.3.1 Système peinture barrière.....	145
III.3.1.1 Adhérence .....	145
III.3.1.1.a Cross-cut et adhérence plot.....	145
III.3.1.1.b Contraintes résiduelles et flexion 4 points sous MEB.....	146
III.3.1.2 Brouillard salin.....	150
III.3.1.3 Électrochimie.....	151
III.3.1.3.a Système barrière avec traitement de surface par sablage .....	151
III.3.1.3.b Traitements de surface chimiques.....	156
III.3.1.3.c Traitement de surface par PVD .....	158
III.3.1.3.d Comparaison des niveaux de performance .....	159
III.3.1.4 Première approche de modélisation par des CEE .....	161
III.3.1.4.a Réponse du substrat .....	161
III.3.1.4.b Système peinture avec traitement de surface par sablage .....	163

III.3.1.4.c	Système peinture avec traitement de surface déposé par voie sol-gel .....	164
III.3.1.4.d	Système peinture avec traitement de surface déposé par PVD .....	166
III.3.1.4.e	Cinétique de sorption grâce à l'équation de Brasher et Kingsburry [227].....	168
III.3.2	Système peinture avec PRZ .....	172
III.3.2.1	Adhérence .....	172
III.3.2.1.a	Cross-cut et adhérence plot.....	172
III.3.2.1.b	Contraintes résiduelles et flexion 4 points sous MEB.....	173
III.3.2.2	Brouillard salin.....	175
III.3.2.3	Électrochimie.....	178
III.4	Discussion .....	181
	Conclusion chapitre III .....	184

## Introduction chapitre III

Les revêtements étudiés dans les chapitres précédents sont destinés à une application comme traitement de surface avant peintures. Ces dernières sont utilisées pour protéger les infrastructures EMR en acier de la corrosion. Pour combattre l'usure engendrée, il est primordial de connaître ses modes d'action. C'est pourquoi, dans la première partie de ce chapitre, une étude bibliographique des mécanismes de corrosion est réalisée.

Afin de protéger l'acier, différentes méthodes existent en fonction de l'application choisie. GE, membre du projet OPTISURF, a opté pour deux systèmes peintures différents pour leurs applications en immersion et en atmosphère. En immersion, un système de type barrière est utilisé, alors qu'en atmosphère un système peinture comportant un primaire riche en zinc est préféré. La deuxième partie de l'étude bibliographique s'intéresse aux principes de fonctionnement de ces revêtements.

Pour juger de l'efficacité des traitements de surface développés, des tests de caractérisations adaptés à chaque système doivent être réalisés. La dernière partie de l'étude bibliographique s'intéresse à ceux-ci, avant de dresser un bilan. Celui-ci permet d'expliquer les raisons qui ont motivé le choix des essais de caractérisation utilisés.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les matériaux et méthodes utilisés pour caractériser les systèmes peintures sont décrits et expliqués. Les préparations de surface par voie sol-gel et PVD ne sont pas détaillées, puisqu'elles sont l'objet des chapitres 1 et 2. Au contraire, le traitement par sablage est présenté de manière approfondie. En effet, il s'agit de la préparation de surface utilisée actuellement par GE. Il constitue donc l'état de référence de l'étude. Deux types de vieillissement ont été choisis. Ils sont décrits dans cette partie, avant que les différentes techniques de caractérisation des systèmes peintures ne soient exposées.

Finalement, les résultats pour les deux systèmes peintures sont présentés dans la dernière partie. Plusieurs configurations ont été testées. Les dépôts réalisés par voie sol-gel (amenant à la formation d'un gel hybride), par PVD et l'étape de sablage ont été utilisés comme traitement de surface. Des systèmes mixtes, tels que sablage et gel ou PVD et gel ont aussi été testés. Les résultats sont présentés pour chaque système peintures, puis une synthèse est réalisée dans la partie discussion. Dans celle-ci, le niveau de performance relatif des différents traitements de surface est donné avant d'exposer quelques préconisations à destination des industriels. Ce chapitre se termine par une conclusion sur les méthodes d'essais développées. Quelques recommandations et axes de développement y sont aussi énoncés.

### III.1 Bibliographie

#### III.1.1 Introduction

L'acier au carbone est largement utilisé depuis de nombreuses années pour les applications marines, sur structures fixes (terminaux pétroliers, plateformes, ports commerciaux...) et structures mobiles (navires), en raison de ses propriétés mécaniques et de l'abondance de ses minerais. Cependant, cet alliage provenant du fer est sensible à la corrosion. Selon la norme ISO 8044 [192] : « la corrosion est l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. Cette interaction est généralement de nature électrochimique ». En effet, lorsqu'il est en présence d'humidité, l'acier au carbone se corrode et tend à retourner à son état naturel, d'oxydes et d'hydroxydes de fer. Les réactions électrochimiques impliquées contrôlent la dissolution anodique du fer. Ces réactions ont lieu lorsqu'une solution d'électrolytes, du dioxygène, une anode et une cathode sont en présence.

Dans leurs conditions usuelles d'emploi, les aciers au carbone subissent, le plus souvent, une corrosion qui réduit uniformément leur épaisseur. On parle alors de corrosion uniforme ou de corrosion généralisée. Cependant, dans certaines conditions, ces aciers peuvent souffrir de corrosion localisée. Cette forme est la plus insidieuse, car elle est difficile à détecter en service et dangereuse pour l'intégrité des structures. Des vitesses de corrosion très élevées peuvent en effet être rencontrées et conduire à des avaries majeures.

La corrosion dépend aussi du milieu dans lequel l'acier est en service. Ainsi, il est possible de classer l'environnement corrosif en trois zones [193] : une zone immergée, une zone atmosphérique et une zone intermédiaire, dite de marnage, où le substrat n'est immergé que partiellement (localement ou par moment). Les mécanismes de corrosion intervenants dans ces trois zones sont détaillés dans l'annexe 12. Les problématiques de corrosion sèche, aussi appelées corrosion à haute température, ne sont pas traitées. En effet, la dégradation des métaux dans ce cas nécessite une température supérieure à 100 °C qui n'est pas rencontrée en conditions normales de service des EMR.

Pour lutter contre les processus de corrosion aqueuse, un des moyens les plus simples consiste à isoler le métal de son milieu environnant par l'application de couches de protection. Ces couches peuvent être métalliques, inorganiques ou organiques, appliquées seules ou à la suite, constituant alors un système « composite ». La deuxième partie de l'étude bibliographique s'intéresse en particulier à la protection de l'acier par des systèmes peintures. En effet, cette méthode est classiquement utilisée dans la protection de structure acier EMR et notamment par GE.

Enfin, avant de terminer par une conclusion, les différentes méthodes de caractérisation des systèmes peintures seront détaillées, en insistant particulièrement sur les tests et essais retenus pour la caractérisation des échantillons de cette étude.

### III.1.2 Mécanismes de corrosion de l'acier [194]

Si les conséquences des phénomènes de corrosion peuvent différer en fonction du milieu, les mécanismes réactionnels de base restent identiques. En effet, la corrosion aqueuse de l'acier est un ensemble de réactions d'oxydo-réduction. Les plus courantes susceptibles de provoquer la corrosion de l'acier sont les suivantes :

- au niveau des zones anodiques, la réaction d'oxydation du fer est:



- au niveau des zones cathodiques, les réactions de réduction sont:

- o en milieu acide :



- o en milieux neutres ou alcalins :



- o en milieux oxydants (exemple, électrolyte avec des ions  $Cu^{2+}$  dissous) :



Pour que la réaction de dissolution anodique du fer se produise (équation (35)), un oxydant présent en solution doit être réduit (équations (36), (37) ou (38)). Les produits des demi-réactions impliquées réagissent ensemble dans l'électrolyte pour former des produits de corrosion (exemple de réaction chimique globale (39)).



Lorsque le métal se corrode, des zones anodiques (zones d'oxydation) et cathodiques (zone de réduction) apparaissent à la surface du métal. Ces zones peuvent être fixes dans le temps ou évoluer, de telle sorte qu'un point de la surface puisse être alternativement une zone anodique et cathodique [195]. Pour que la réaction soit entretenue, le transfert d'électron doit pouvoir avoir lieu entre les zones, c'est pourquoi un électrolyte est nécessaire. Celui-ci peut être de l'eau de mer (corrosion en immersion) ou une pellicule d'eau adsorbée (corrosion atmosphérique).

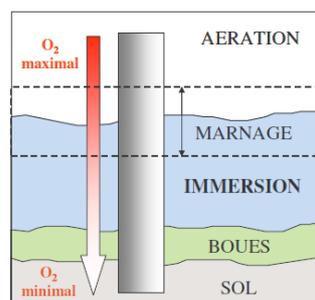


Figure 3-77 : Schéma des différentes zones de corrosion [196].

En fonction de la manière dont est exposé l'acier, des mécanismes de corrosion particuliers peuvent être observés. Les différentes zones étudiées dans la littérature sont reportées sur la figure 3-77. Les mécanismes de corrosion appliqués aux milieux marins sont présentés dans l'annexe 12.

### **III.1.3 Protection de l'acier par système peinture**

#### *III.1.3.1 Introduction à l'anticorrosion*

Tableau 3-10 : Actions anticorrosion spécifiques sur les éléments du système matériau-surface-milieu [197].

Élément	Action
Matériau	Choix approprié, Traitements thermomécaniques ou thermochimiques, élaboration...
Surface	Traitement de surface, préparation, nettoyage, revêtement...
Milieu	Inhibiteurs, Contrôle des paramètres physico-chimiques (température, pH, teneur en gaz dissous...)
Ensemble du système	Protection cathodique, passivation anodique

La corrosion n'est pas une propriété intrinsèque d'un métal donné. Elle dépend aussi du milieu environnant qui est, lui, défini par un ensemble de paramètres. Le comportement en corrosion dépend de l'état de surface et plus précisément de l'interface matériau-milieu, soumis à des sollicitations diverses, physico-chimiques, thermiques et mécaniques. Tout moyen d'action pour prévenir ou lutter contre la corrosion concernera un des trois éléments du système : le matériau, sa surface et/ou le milieu environnant. Les actions à prendre en fonction de la voie choisie sont exposées dans le tableau 3-10.

La méthode choisie est l'utilisation de revêtements protecteurs. Il s'agit d'un des moyens les plus simples pour protéger l'acier de son milieu environnant, en l'isolant par application de couches de protections. Cette technique est utilisée actuellement par GE. Les systèmes peintures utilisés dans le cadre de l'étude correspondent à leurs standards. Il n'est pas prévu dans ce projet de modifier les peintures utilisées et le mode d'action de la protection anticorrosion. L'objectif est plutôt d'améliorer l'efficacité de cette protection par l'apport d'un traitement de surface efficace. Dans la suite de la partie bibliographique, une étude sur les revêtements et systèmes peintures utilisés en anticorrosion est présentée, afin de mieux comprendre les systèmes étudiés pendant cette étude.

#### *III.1.3.2 Les revêtements*

L'utilisation de vernis et peinture est l'un des moyens de protection les plus efficaces. Une peinture est un matériau destiné à être appliqué sous forme de couche sur différents matériaux, appelés « substrats » ou « subjectiles ». Initialement sous forme liquide, la peinture se transforme en pellicule après séchage, pour former un « film » ou un « feuillet ». Ce revêtement doit être solide et adhérent pour offrir une bonne protection anticorrosion. Si le constituant du film est transparent, on

parle de vernis, s'il est opaque, on parle de peinture. Dans les deux cas, la substance de base est une espèce macromoléculaire (polymère) appelée liant, dont la fluidité peut être ajustée par l'ajout de solvant ou de diluant. Généralement, lorsque l'épaisseur dépasse 500 µm on parle de revêtement organique, dans le cas contraire on utilise le terme de peinture.

Avant séchage une peinture est constituée : d'une phase liquide comprenant un liant et des solvants et d'une phase solide sous forme de particules avec notamment des pigments et des charges.

Les liants sont des composés macromoléculaires de type résine : époxy, alkyde, polyacrylates... Ils ont un grand pouvoir d'étalement ce qui leur permet de servir de support aux pigments. L'interaction entre pigment et liant doit être la plus fine possible pour que l'ensemble soit homogène. La nature des liants détermine généralement la famille de la peinture et le choix des solvants.

Les solvants permettent de dissoudre totalement le liant avant séchage, même à forte concentration. Ils sont volatils dans les conditions normales de séchage, ce qui permet à la peinture de passer de l'état fluide à l'état solide après évaporation. Le choix du solvant dépend du liant ainsi que des règles d'hygiène et sécurité. En effet, ces composés peuvent contenir un certain nombre de composés organiques volatiles (COV) sujets à réglementation. Pour cette raison, l'eau est souvent le solvant recherché. Cependant, elle ne permet pas toujours la solubilisation des polymères et elle peut créer des interactions avec le substrat.

Les pigments sont des composés insolubles dans le solvant que l'on retrouve sous forme de particules. La concentration pigmentaire volumique (CPV) permet d'exprimer le taux de pigments dans la formulation de la peinture. Ces pigments sont utilisés pour apporter des propriétés optiques, protectrices ou décoratives. Dans le traitement anticorrosion, ce sont donc eux qui assurent le rôle protecteur. Le tableau 3-11 issu de l'article de Laout [198] permet de recenser les principaux pigments anticorrosion utilisés dans l'industrie ainsi que leur mode d'action associé.

Tableau 3-11 : Principaux pigments anticorrosion et leur mode d'action [198].

Dénomination	Couleur	Mode d'action
Phosphate de zinc	Blanche	Passivation
Métaborate de baryum	Blanche	Passivation anodique et alcalinité
Tétraoxychromate de zinc	Jaune	Passivation
Borate de zinc	Blanche	Passivation
Ferrite de calcium	Marron	Réduction de la perméabilité à l'eau
Poussière de zinc	Grise	Cathodique
Aluminium pelliculant	Métallique	Effet barrière

Ce tableau met en évidence les trois modes d'action possibles des pigments et donc des peintures associées : l'effet barrière, la passivation et la protection cathodique. Ces effets peuvent être combinés au sein d'un système peinture. En effet, un revêtement anticorrosion efficace se compose généralement de plusieurs couches ayant des propriétés et des rôles distincts. Un système anticorrosion typique pour les environnements marins très corrosifs se compose d'un primaire, d'une ou plusieurs couches intermédiaires et d'une couche de finition appelée « top coat ». Ce système est utilisé dans le cadre de cette étude. La fonction du primaire est de protéger le substrat contre la corrosion tout en assurant une bonne adhérence. Pour les structures situées dans la zone d'éclaboussures ou atmosphérique, le zinc métallique ou les pigments inhibiteurs de corrosion sont

souvent utilisés. La fonction de la couche intermédiaire est généralement d'augmenter l'épaisseur du système pour empêcher la migration des espèces agressives vers la surface de l'acier. Cette couche doit également assurer une bonne adhérence entre le primaire et le top coat. Cette couche de finition est exposée à l'environnement extérieur. Elle doit donc posséder une résistance suffisante à l'alternance des conditions de vieillissement et aux impacts d'objets. Elle doit également avoir une haute résistance aux rayons ultraviolets. En effet, la dégradation causée par l'humidité, la température et le rayonnement ultraviolet réduira la durée de vie du revêtement [199], [200].

### III.1.3.3 Modes d'action

#### III.1.3.3.a Effet barrière

L'application d'une peinture à faible perméabilité vis-à-vis des liquides, des gaz et des ions permet d'obtenir un effet barrière. Dans ce cas, le revêtement constitue un obstacle au transport des espèces agressives ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) vers la surface du substrat. Ces revêtements peuvent être utilisés comme primaire, couche intermédiaire ou top coat. Ils sont souvent appliqués sur des structures immergées [201]. Les pigments utilisés sont généralement : du dioxyde de titane, de l'oxyde de fer micacé ( $Fe_2O_3$  sous forme lamellaire), des paillettes de verre ou de l'aluminium sous forme de particules sphériques (figure 3-78 (a)) ou lamellaires (figure 3-78 (b)). La forme ainsi que la taille des pigments permettent d'ajuster la longueur du chemin de diffusion des espèces corrosives.

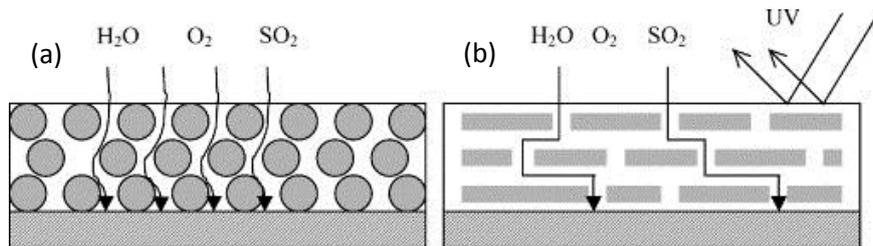


Figure 3-78 : Schéma expliquant l'influence de la forme et de la taille des pigments, sur la pénétration des agents corrosifs, (a) pigments sphériques (b) pigments lamellaires [202].

Il s'agit donc d'un paramètre très important qui peut permettre de ralentir la corrosion du substrat. Les performances des peintures barrières sont aussi très affectées par l'épaisseur et le type de liant utilisés. La délamination de revêtements sans défaut ou avec défaut initial artificiel est réduite dans le cas d'épaisseurs importantes [203]. Ceci est dû au fait que les peintures se comportent comme des membranes semi-perméables [204]. À épaisseurs équivalentes, les performances anticorrosion augmentent généralement avec le nombre de couches. En effet, la multiplication des interfaces permet d'augmenter la longueur de transport des espèces corrosives. Cette solution multicouche est cependant moins rentable économiquement et il existe une tendance actuelle à diminuer le nombre de couches au profit de systèmes plus épais [205].

Dans la bibliographie, deux théories existent pour expliquer le principe de fonctionnement des revêtements barrières. Tout d'abord, ils permettraient d'inhiber la corrosion en agissant comme une barrière à l'eau et à l'oxygène de l'environnement [201]. Cependant, d'autres études indiquent que le mécanisme s'appuie essentiellement sur l'imperméabilité ionique des revêtements [206]. Dans ce cas, un électrolyte composé essentiellement d'eau se formerait à l'interface substrat-revêtement, suite à la prise en eau de ce dernier. L'électrolyte, dépourvu d'ions, possède une forte résistance électrique, ce qui limite le transfert du courant de corrosion entre les zones anodiques et cathodiques du substrat.

Dans tous les cas, les revêtements à effet barrière bien formulés sont efficaces dans des conditions difficiles, que ce soit dans le cas : d'une immersion en eau douce ou salée, de l'enfouissement dans le sol et des utilisations dans des environnements chimiques très corrosifs. Les pigments utilisés sont généralement en forme de lamelles et orientés parallèlement à la surface du substrat (figure 3-78 (b)). De cette manière, ils protègent le substrat en fournissant un chemin de diffusion tortueux vers la surface de l'acier. Les pigments d'aluminium lamellaires peuvent, de plus, améliorer les performances de résistance à la délamination cathodique. En effet, l'aluminium peut agir comme un tampon en se corrodant et en consommant des ions hydroxyle lorsque le pH devient supérieur à 9 [207].

### III.1.3.3.b Peintures sacrificielles – riches en zinc

Les peintures sacrificielles reposent sur les mécanismes de la corrosion galvanique. Le substrat est protégé par un métal ou un alliage, électrochimiquement plus actif (moins noble). Ainsi, les peintures contenant de la poudre de zinc métallique ont été largement utilisées pour la protection anticorrosion des structures acier depuis plusieurs années [208]. Ces peintures doivent être en contact direct avec le substrat, afin d'assurer un contact électrique entre le substrat et le métal sacrificiel. C'est pourquoi elles ne sont utilisées qu'en tant que primaire. Dans le cas de peinture sacrificielle contenant des particules de zinc on parle de primaire riche en zinc (PRZ). Les revêtements sacrificiels doivent être appliqués avec le plus grand soin sur les structures immergées. En effet, la pénétration de l'eau peut entraîner la corrosion prématurée et un lessivage du métal sacrificiel [209].

Dans les PRZ, les particules de zinc se comportent comme des anodes. Elles se corrodent préférentiellement à l'acier, qui devient, dans ce cas, une cathode (figure 3-79 (a)). Tant que la conductivité dans le système est conservée, et tant qu'il y a suffisamment de zinc pour agir en tant qu'anode, le métal est protégé galvaniquement. L'activité électrochimique dans le revêtement de zinc pendant la pénétration de l'eau aboutit à la formation de produits de corrosion du zinc (figure 3-79 (b)). Ceux-ci ont tendance à colmater les pores entre les particules de zinc. Le système peut devenir électriquement non conducteur, comme cela est illustré dans la (figure 3-79 (c)). Après une phase de protection galvanique, le primaire se comporte de manière passive comme une peinture à effet barrière.

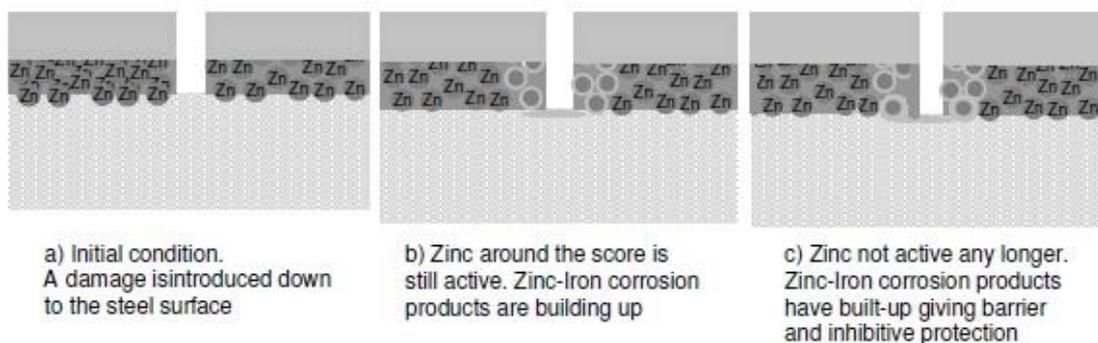


Figure 3-79 : Mode d'action des primaires riches en zinc [210].

Les performances des PRZ sont basées sur le transfert du courant galvanique. Il doit donc y avoir un bon contact métallique, d'une part entre les particules individuelles de zinc (percolation) et d'autre part, entre les particules et le substrat. Par conséquent, les revêtements sacrificiels sont généralement très fortement pigmentés. En effet, la conductivité électrique la plus élevée est en général atteinte à une concentration de particules de zinc comprise entre 92 et 95% en poids du film sec [211]. Comme un tel revêtement ne contient que 5 à 8% en poids de liants et de très faibles quantités d'autres éléments pour assurer les propriétés mécaniques, l'adhérence ainsi que sa résistance à l'impact sont considérablement réduites.

Ces peintures à effet barrière ou à protection cathodique sont soumises à des environnements contraignants, c'est pourquoi elles peuvent être amenées à se dégrader.

### *III.1.3.3.c Étude de la dégradation des revêtements organiques*

Les mécanismes impliqués dans la dégradation des revêtements organiques dépendent des environnements spécifiques rencontrés au cours du service. Dans les environnements atmosphériques, un système de revêtement peut être soumis à différents types de défauts cosmétiques, tels que la perte de brillance ou le changement de couleur. La majorité de ces défauts est causée par la décomposition du liant par un rayonnement ultraviolet. Cependant, les défauts les plus graves sont ceux qui concernent les défaillances dans le revêtement ou la perte d'adhérence. Bien que plusieurs facteurs soient impliqués dans la dégradation des revêtements organiques, les mécanismes responsables de la réduction de l'adhérence entre les revêtements organiques et des substrats métalliques sont d'une grande importance pour la plupart des ruptures de revêtement, car le défaut d'adhérence intervient avant le début de la corrosion. En effet, la connexion entre l'électrolyte et le substrat, qui est une condition préalable à la corrosion, ne peut être réalisée à proximité ou à l'interface entre le revêtement et l'acier, s'il n'y a pas eu au préalable un défaut d'adhérence. L'origine de ces défauts d'adhérence amenant à la corrosion du substrat peut être expliquée principalement par deux phénomènes [212].

Tout d'abord, elle peut être liée au phénomène de pression osmotique exercée par l'eau à travers le revêtement (figure 3-80 (a)). En effet, le film de peinture se comporte comme une membrane semi-perméable qui laisse passer l'eau, mais pas les ions. En présence d'eau, les contaminants ioniques situés à l'interface acier-peinture causent une pression osmotique. Il en résulte un flux d'eau à travers la peinture vers l'interface en raison du gradient de concentration en ions. Ce phénomène provoque la formation de cloques, qui après croissance peuvent se rompre et laisser le métal à nu. L'origine du cloquage est donc due à la présence de contaminants ioniques à l'interface peinture-acier. Ceux-ci proviennent généralement d'un nettoyage insuffisant de la surface du substrat avant application de la peinture.

Ensuite, un grand nombre de phénomènes de dégradation des systèmes peintures sur acier proviennent de défaut d'application (engendrant des porosités dans le film) ou d'endommagement mécanique (entraînant la formation de rayures). Ces défaillances provoquent des piles de corrosion entre les lieux protégés et les lieux mis à nu, ce qui est à l'origine du phénomène de décollement cathodique (figure 3-80 (b)). À l'endroit du défaut, l'acier se corrode, car il est en contact direct avec l'électrolyte. Les produits de corrosion formés diminuent progressivement l'accès en oxygène à la surface de l'acier. Le défaut devient alors un site anodique par rapport au reste de la surface, couverte par la peinture perméable à l'eau et à l'oxygène. La réduction de l'oxygène (selon l'équation

(37)) sous le revêtement provoque une augmentation du pH à l'interface métal-peinture et le décollement de celle-ci. Ce décollement peut être expliqué par l'hydrolyse de certains groupes fonctionnels du liant ou par dissolution alcaline de l'oxyde à l'interface métal peinture.

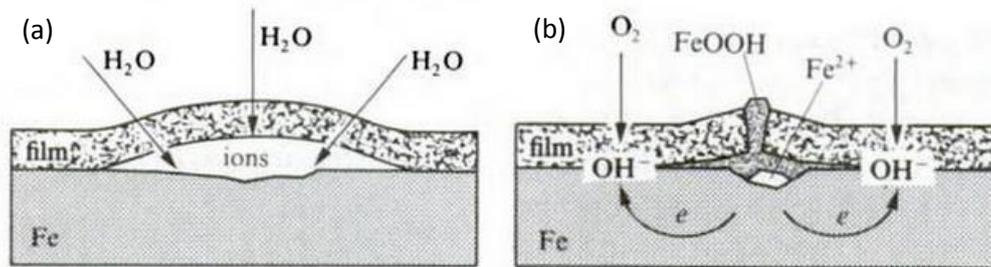


Figure 3-80 : Mécanismes de dégradation des films de peinture, (a) formation de bulles par osmose, (b) décollement cathodique dû à la formation de piles de corrosion [212].

L'influence du traitement de surface avant peinture est donc double. Il doit permettre de limiter le phénomène de cloquage en supprimant les contaminants ioniques. Il doit aussi assurer une bonne adhérence entre la peinture et l'acier pour limiter le phénomène de corrosion cathodique.

Comme expliqué précédemment, l'absence de défauts dans un revêtement est très importante. Elle permet d'atteindre des durées de vie de l'ordre de 20 ans. Les systèmes peintures défectueux sont, eux, rapidement dégradés, notamment en raison du phénomène de décollement cathodique. La perméabilité des revêtements anticorrosion pour les espèces agressives est aussi d'une grande importance, ainsi que la préparation de surface avant application. Enfin, l'existence de contraintes internes dans le revêtement, dues au séchage ou à l'exposition, peut affecter considérablement la durabilité des revêtements, en entraînant une perte d'adhérence, une fissuration ou une rupture cohésive [213], [214].

Les performances et la durabilité d'un système peintures sont très difficiles à évaluer. En effet, elles sont affectées par plusieurs facteurs à la fois internes et externes. Bon nombre des facteurs internes peuvent être modulés en fonction de la formulation grâce aux choix du liant, de la pigmentation, des solvants et additifs (caractéristiques chimiques, propriétés physiques et mécaniques). Cependant, plusieurs des facteurs externes tels que les propriétés de l'environnement sont en dehors de l'influence du formulateur. En conséquence, toute garantie de performances anticorrosion et de durabilité d'un système peinture devrait être fondée sur une exposition grandeur nature, en combinaison avec les tests de laboratoire accélérés avec le/les revêtement(s) et le/le(s) substrat(s) spécifique(s).

#### III.1.3.4 Caractérisation des systèmes peintures

Les tests de caractérisation des revêtements organiques peuvent être divisés en deux catégories.

1. Les campagnes d'essais de vieillissement. Ce sont les méthodes d'essais accélérés, y compris des tests simples, tels que le brouillard salin.

2. Les mesures de propriétés du revêtement avant, pendant et/ou après vieillissement. Ces tests permettent de mesurer des caractéristiques telles que l'adhérence, la brillance, les propriétés barrière (absorption d'eau) ou électrochimiques.

### *III.1.3.4.a Vieillessement accéléré*

Les systèmes peintures anticorrosion haute performance actuels sont si durables qu'ils peuvent rester quasiment intacts après plusieurs années d'exposition aux intempéries naturelles. Les méthodes de vieillissement accéléré sont donc devenues un outil important pour le développement de revêtements anticorrosion. Le but du test accéléré est double. Les formulateurs utilisent ces méthodes afin de développer de nouveaux revêtements hautes performances, tandis que les clients peuvent les utiliser pour comparer les performances de différents revêtements anticorrosion (par exemple pour des tests de préqualification).

Les tests de vieillissement accéléré en laboratoire cherchent à intensifier les effets de l'environnement extérieur pour que la défaillance des revêtements se produise plus rapidement. Cependant, beaucoup de ces tests ne permettent pas d'obtenir visuellement une dégradation du revêtement sur une période courte. Dans ce cas, un défaut artificiel initial peut être généré et l'intérêt se porte alors sur la zone du revêtement entourant le défaut.

Suivant l'application visée, le vieillissement peut être réalisé en immersion ou en enceinte climatique, pour simuler un air humide. Un certain nombre de normes existent pour fixer les paramètres de vieillissement, tels que les normes ISO 9227 ou ASTM B 117-02 [215], [216] pour le vieillissement en brouillard salin, la norme ISO 2812-2 [217] pour l'immersion ou encore la norme ISO 16701 [218] pour le vieillissement cyclique : air humide-immersion en solution saline.

Ces essais de vieillissement accéléré peuvent fournir une preuve directe de la rupture du revêtement, comme la présence de délamination à partir d'une rayure, de cloques et d'enroulement. Les résultats de ces observations peuvent être reportés de manière semi-quantitative, en s'appuyant notamment sur des normes. La norme ISO 4628 [219], par exemple, permet d'évaluer le degré de dégradation du revêtement à partir de la taille et de la quantité de défauts apparus (tableau 3-12). Si un revêtement possède un petit nombre de cloques, justes visibles à l'œil, le défaut sera reporté ainsi : « cloque : degré de cloquage 2(S2) » (le S pour size en anglais, faisant référence à la taille).

Avant que la dégradation du revêtement ne soit visible, il est aussi possible de caractériser l'endommagement par une mesure indirecte. En effet, une diminution importante de l'adhérence et l'absorption significative d'eau sont, par exemple, des signes de rupture imminente du revêtement. La mesure de l'évolution de certaines propriétés de la peinture peut permettre, dans ce cas, d'évaluer la durabilité du système.

Tableau 3-12: Évaluation de la dégradation du revêtement à partir de la quantité et de la taille de défauts présents selon la norme ISO 4628 [219].

Évaluation	Détérioration uniforme - Intensité du changement	Quantité de défauts (surface de 1 à 2 dm <sup>2</sup> )	Taille des défauts
0	Inchangé	Pas de défaut	Invisible sous grossissement x10
1	Très léger – juste perceptible	Très peu – quelques défauts	Visible seulement x10
2	Léger – clairement perceptible	Peu – petit nombre de défauts	Juste visible à l'œil nu
3	Modéré – très clairement perceptible	Modéré – nombre moyen de défauts	Clairement visible à l'œil nu (jusqu'à 0,5 mm)
4	Considérable – changement prononcé	Considérable – nombre sérieux de défauts	De 0,5 à 5 mm
5	Sévère – changement intense	Dense – motif dense de défauts	Plus large que 5 mm

#### III.1.3.4.b Suivi du vieillissement – tests de caractérisation

Traditionnellement, des essais gravimétriques sont utilisés afin d'étudier les propriétés de perméation des peintures [220]. Il s'agit alors d'immerger en solution saline ou dans l'eau pure, à températures contrôlées, des échantillons métalliques revêtus d'un système de peinture(s) et de procéder à des pesées rapides et régulières pour déterminer la prise en eau massique au cours du temps. La quantité d'eau à saturation, les coefficients de diffusion ou des phénomènes de lessivage peuvent alors être mis en évidence et mesurés [221].

En raison de la nature électrochimique des processus de corrosion, les mesures de propriétés électriques de l'interface métal-solution ont aussi été largement utilisées en science de la corrosion. Au cours des dernières décennies, les méthodes électrochimiques ont été très utilisées pour la caractérisation des revêtements anticorrosion. Elles sont désormais couramment employées pour évaluer en laboratoire les performances des revêtements. L'avantage de ces méthodes est de pouvoir mesurer à la fois la dégradation du revêtement et celle du substrat avant qu'elles ne soient visibles. Pour des systèmes peinture(s) barrières, la méthode repose en général sur l'estimation de la résistance du revêtement comme une mesure de performance [222]. Ainsi, les peintures qui maintiennent une résistance électrique élevée pendant plusieurs semaines d'immersion sont traditionnellement considérées comme excellentes. L'apparition de défauts (trous, cratères) qui permettent à l'oxygène, l'eau et aux ions de pénétrer à travers le polymère, sont des signaux détectables par les méthodes électrochimiques pour surveiller la dégradation des revêtements. En effet, ces défauts conduisent à des modifications des caractéristiques électrochimiques du système global peinture-substrat. Ces changements peuvent être suivis par un ensemble de méthodes électrochimiques appropriées.

III.1.3.4.c Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Parmi les méthodes électrochimiques les plus utilisées se trouve la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cette méthode, non destructive a été appliquée par un grand nombre d'auteurs pour étudier la dégradation de revêtement organique [223]–[225]. La SIE permet de distinguer les contributions individuelles des différents processus intervenant dans le système substrat-peinture-électrolyte. Ainsi des valeurs de résistance et de capacité de revêtement peuvent être déterminées par une modélisation des données électrochimiques via l'utilisation de circuits électriques équivalents (CEE). Ceux-ci sont construits à partir de composants électriques simples tels que des résistances et des condensateurs pour représenter le comportement électrochimique du revêtement et du substrat métallique. Les variations de valeurs de ces composants indiquent comment évolue le système peinture substrat pendant le vieillissement, ce qui permet d'évaluer la durabilité et l'efficacité de systèmes peintures [226].

Cette modélisation n'a d'intérêt que si l'attribution de chaque élément est associée à un phénomène physico-chimique existant. À l'aide de cette modélisation, des capacités de film peuvent être déterminées et des fractions volumiques d'eau calculées à l'aide de la formule de Brasher et Kingsbury [227]. En effet, la constante diélectrique de l'eau (80 à 20 °C) est beaucoup plus élevée que celles des peintures (entre 3 et 5). Par conséquent de faibles quantités d'eau absorbées par la peinture conduiront à d'importants changements des propriétés diélectriques de l'ensemble du système et, par conséquent, de sa capacité [228]. La relation empirique de Brasher et Kingsbury permet de relier ces deux paramètres suivant l'équation (40).

$$X_V (\%) = \frac{\log\left(\frac{C_f(t)}{C_f(0)}\right)}{\log \epsilon_{H_2O}} \times 100 \quad (40)$$

Avec :

$X_V$  : le pourcentage volumique d'eau absorbée par la peinture,  $C_f(t)$  : la capacité du revêtement mesurée,  $C_f(0)$  : la capacité du revêtement au début de l'immersion et  $\epsilon_{H_2O}$  est la constante diélectrique de l'eau (80 à 20°C).

D'autre part, lorsque l'interface métal/peinture est modifiée, il est possible de détecter des phénomènes interfaciaux en utilisant un CEE à deux constantes de temps. Ces phénomènes sont représentés par la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ).

Ainsi la modélisation à l'aide des circuits équivalents permet de déterminer les propriétés intrinsèques des peintures et détecter les phénomènes interfaciaux en fonction du temps d'immersion. De cette façon, il est possible d'étudier l'impact de l'eau sur les propriétés barrières des peintures.

La SIE peut aussi être utilisée pour caractériser des primaires à protection cathodique tels que les PRZ. Cependant, dans ce cas, la modélisation peut être plus compliquée. Abreu *et al.* [229] utilisent par exemple un CEE avec 7 éléments pour tenir compte d'un certain nombre de paramètres tels que l'impédance de contact entre particules, contre 3 à 5 pour un système barrière classique. De plus, lorsque le primaire est utilisé dans un système peinture comportant une couche intermédiaire

et/ou une couche de finition à effet barrière intact, l'ensemble du système se comporte comme un revêtement barrière [230]. Dans ce cas, la modélisation ne permet pas de remonter aux performances du primaire, mais plutôt à l'effet barrière du/des couche(s) supérieure(s). Enfin, d'autres méthodes de caractérisation plus spécifiques aux PRZ existent, notamment la mesure du potentiel de circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential), détaillée dans le prochain paragraphe.

#### III.1.3.4.d Potentiel de circuit ouvert

Plusieurs études ont utilisé la mesure du potentiel de circuit ouvert d'un système peinture sur revêtement acier pour mesurer l'effet électroactif du PRZ. Deux techniques peuvent être utilisées. La mesure peut se faire sur un système substrat PRZ intact [231] ou sur un système peinture complet (PRZ avec couches de peinture(s) intermédiaire(s) et top coat) entaillé jusqu'au substrat [232], [233]. Dans les deux cas, il est communément admis que les principales réactions électrochimiques du système, responsables de la mesure de potentiel, sont l'oxydation des particules de zinc et la réduction de l'oxygène dissout. Au début du test, les particules de zinc se corrodent préférentiellement à l'acier et la mesure de potentiel lue est proche du potentiel de corrosion du zinc.

Puis, lorsque la mesure est faite sur un PRZ intact, l'évolution du potentiel de corrosion en cours d'immersion est en relation étroite avec l'évolution du rapport entre, la surface des particules de zinc actives et la surface d'acier à protéger [229]. En d'autres termes, en cours d'immersion, le potentiel augmente (il devient moins négatif), en raison d'une baisse d'intensité de la protection cathodique liée à la corrosion des particules et à la baisse du rapport de surface. Dans ce cas, le temps de protection cathodique peut être donné. Il représente le temps pendant lequel l'échantillon est protégé cathodiquement par le primaire, c'est-à-dire lorsque le potentiel est inférieur à  $-0,85\text{V/ECS}$  (Électrode au Calomel Saturé) [229], [231], [234]. Passé ce temps de protection cathodique, le système offre une protection par effet barrière, lié à la formation d'oxyde de zinc [232]. Cette technique permet de discriminer l'efficacité de différents PRZ. Par exemple dans l'étude de Meroufel et Touzain, le revêtement D est le système peinture le plus efficace puisqu'il possède le temps de protection cathodique le plus important (figure 3-81).

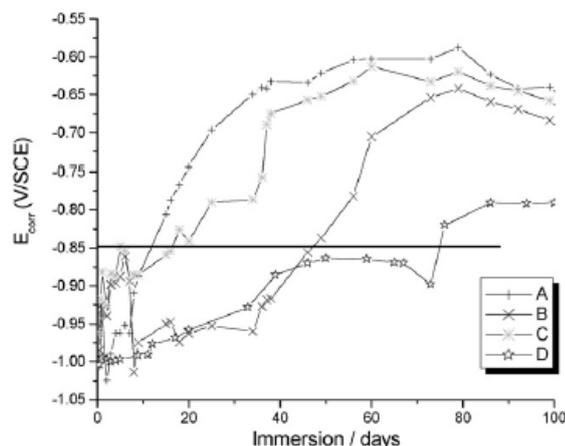


Figure 3-81 : Évolution du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps d'immersion pour 4 PRZ différents [231].

Dans le cas d'un système peinture complet entaillé, le principe de l'essai reste identique. Cependant, dans ce cas, le système tend à se rapprocher du potentiel de circuit ouvert du substrat. En effet, celui-ci est en contact direct avec l'électrolyte au niveau de l'entaille. Le temps critique de protection cathodique correspond donc au temps nécessaire pour atteindre le potentiel de corrosion de l'acier. Celui-ci est atteint après environ 180 heures pour le revêtement A de la figure 3-82.

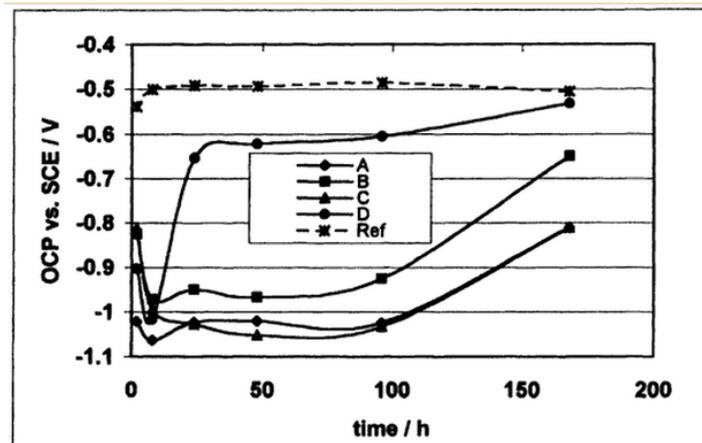


Figure 3-82 : Mesure du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 0,1M à 25°C, Ref : potentiel de corrosion du substrat acier, A, B, C, et D : 4 PRZ différents [233].

Pour cet essai avec scarification du système peinture, il est aussi possible de suivre visuellement l'évolution de la corrosion le long de l'entaille. Ainsi dans l'étude de Baczoni et Molnar seuls les échantillons possédant une concentration volumique en particules de zinc de 80% protègent l'acier (figure 3-83). Ces résultats sont en accord avec leurs mesures d'OCP (figure 3-84).

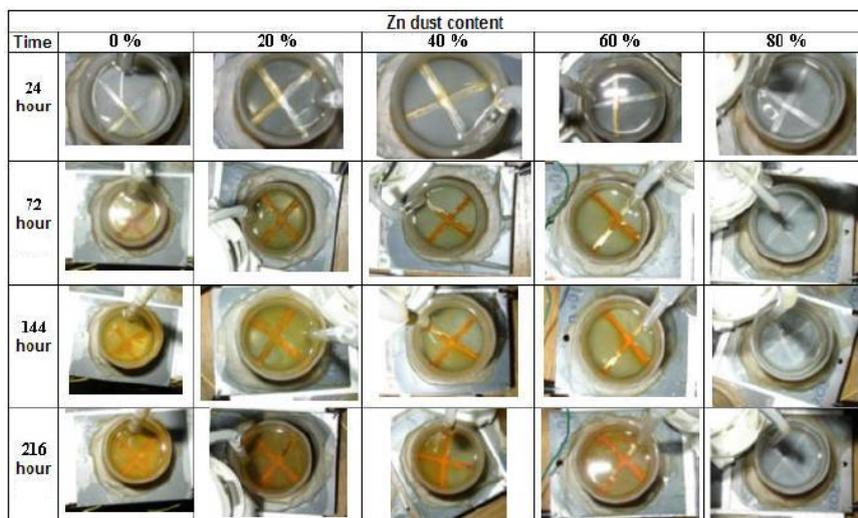


Figure 3-83 : Evolution de la corrosion le long d'entailles en fonction du temps d'immersion pour un PRZ, influence du pourcentage de particules de zinc [232].

Si les méthodes de SIE et d'OCP semblent efficaces pour caractériser les systèmes peintures anticorrosion, d'autres méthodes électrochimiques de suivi ont été développées dans la littérature. L'analyse du bruit électrochimique, notamment, a été l'une des premières méthodes appliquées aux revêtements anticorrosion. Cette méthode, ainsi que d'autres comme la SIE locale, ne seront pas détaillées dans la suite du manuscrit. En effet, d'une part le matériel nécessaire n'est pas disponible dans les locaux où l'étude a été réalisée et d'autre part ces essais ne semblent pas apporter suffisamment d'informations complémentaires pour justifier leur développement. Au contraire, la caractérisation de l'adhérence semble être un paramètre primordial.

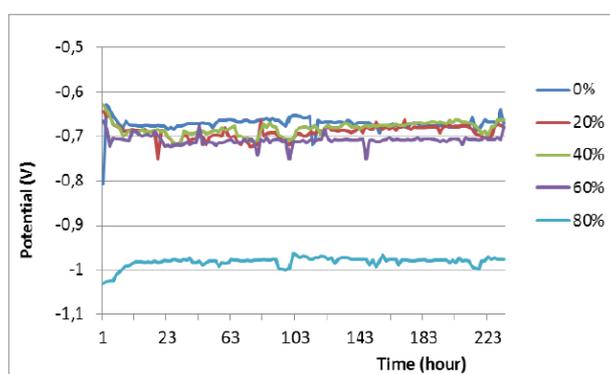


Figure 3-84 : Potentiel de circuit ouvert (vs ECS) en fonction du temps d'immersion pour un PRZ avec différents pourcentages de particules de zinc [232].

#### III.1.3.4.e Caractérisation de l'adhérence

Comme expliqué précédemment, l'adhérence est une qualité primordiale pour qualifier l'efficacité et la durabilité d'un système peinture. C'est pourquoi bon nombre d'études se sont concentrées sur la mesure de l'adhérence entre un revêtement et son substrat. Plusieurs types d'essais sont couramment rencontrés dans la littérature et dans l'industrie. Les plus utilisés sont : le test d'adhérence plot (pull-off test) [235], l'essai de quadrillage (cross-cut test) [235], [236] et la flexion 3 points [237], [238]. L'importance d'avoir des résultats de tests pouvant être comparés entre études a mené à l'élaboration de normes, telles que les normes ISO 2409, ISO 4624 et ISO 14679, respectivement pour les tests de quadrillage, d'adhérence plot et de flexion 3 points [239]–[241]. Cependant, celles-ci permettent le plus souvent de n'avoir que des résultats qualitatifs et non quantitatifs. En effet, même pour le cas du test de l'adhérence plot, qui donne une valeur de résistance à la traction d'un système substrat-peinture-colle-plot en MPa, la valeur est étroitement dépendante des conditions de réalisation. Elle ne peut alors être utilisée qu'à titre comparatif avec un autre système réalisé dans des conditions exactement similaires (même colle, même temps de séchage, même protocole de détournement du plot collé...) et en portant une attention particulière au mode de rupture associé [242].

L'essai de flexion 3 points présente l'avantage de pouvoir être couplé avec un deuxième test de caractérisation comme l'imagerie MEB ou la spectroscopie infrarouge [237], ce qui peut, par exemple, permettre d'associer des mécanismes de rupture observés au MEB à des niveaux d'effort.

Différents essais modifiés ont été proposés, dans la littérature, avec l'utilisation d'un raidisseur [243], de deux raidisseurs [244] ou avec la formation d'un défaut au centre de l'éprouvette [245]. L'idée est à chaque fois de remonter à une valeur quantitative (telle que l'énergie de propagation de fissure) permettant de caractériser l'adhérence du revêtement. Enfin, la flexion 4 points est privilégié dans certaines études [246], [247], afin de maintenir un effort homogène dans la zone centrale de l'échantillon (moment de flexion constant entre les deux appuis intérieurs du montage).

Ces trois types d'essais (flexion 4 points, cross-cut et adhérence plot) ont été réalisés, ils sont détaillés dans la partie méthode.

### **III.1.4 Conclusion**

La corrosion de l'acier est donc un mécanisme issu des réactions d'oxydoréduction entre l'acier et un oxydant (souvent du dioxygène dissout dans le cas de la corrosion aqueuse). Les structures utilisées dans le domaine des énergies marines renouvelables sont soumises à des environnements particuliers qui engendrent ces mécanismes de corrosion.

Pour se protéger de la corrosion, plusieurs méthodes ont été proposées. Les systèmes peintures sont un des systèmes les plus efficaces et les plus employés. Ils peuvent être composés d'une ou de plusieurs couches de peinture. Dans ce dernier cas, la première couche s'appelle primaire, la deuxième couche de transition et la dernière couche de finition ou top coat. Les peintures sont des multimatériaux qui se rapprochent des matériaux composites. En effet, elles possèdent une matrice appelée liant et des charges et pigments qui permettent d'ajuster les propriétés. Les pigments anticorrosion peuvent avoir plusieurs modes d'action. Dans le cadre de l'étude, deux types de systèmes peintures sont envisagés : à protection barrière et à protection cathodique.

Le système peinture à effet barrière se destine à une application en immersion. Il est constitué de couches de peintures qui forment un obstacle aux agents corrosifs présent dans l'eau ( $O_2$  dissout,  $Cl^-$ ,  $SO_2$  voir annexe 12), pour qu'ils n'arrivent pas à la surface de l'acier. Cette couche permet aussi de limiter le courant de corrosion entre les zones anodique et cathodique, grâce à sa propriété de barrière ionique. L'effet barrière et la protection sont d'autant plus importants que l'épaisseur de peinture déposée est grande.

Le système peinture possédant un primaire riche en zinc (PRZ), fonctionne par protection cathodique jusqu'à ce que les particules de zinc soient corrodées. Pendant ce temps de protection galvanique, les particules se corrodent préférentiellement à l'acier. Puis, les produits de corrosion rendent le PRZ isolant et l'ensemble du système se comporte comme un revêtement barrière. Ce système est très efficace, mais il n'est pas conseillé en immersion. En effet, un contact continu avec l'eau peut entraîner une corrosion prématurée et/ou un lessivage des particules de zinc.

Les principaux mécanismes d'usure de ces systèmes peintures sont le décollement cathodique et le cloquage. Ceux-ci proviennent généralement d'un défaut ou d'un mauvais nettoyage avant dépôt. Le traitement de surface joue donc un rôle prépondérant dans la durabilité du système. Il doit permettre de limiter la présence de polluants à l'interface acier-peinture tout en assurant une bonne adhérence pour limiter le décollement cathodique. L'apparition de contraintes lors du dépôt ou pendant le service joue aussi un rôle important dans la formation de défauts. Celles-ci peuvent même amener à la fissuration ou à la délamination des couches.

Enfin, différents tests de caractérisation sont utilisés pour juger de l'efficacité de revêtement anticorrosion. Les tests de vieillissement peuvent simuler une zone de corrosion atmosphérique (vieillissement en brouillard salin par exemple) ou d'immersion (eau douce ou eau salée) et il est possible de suivre l'évolution d'un certain nombre de paramètres caractéristiques du système par des techniques électrochimiques et d'adhérence. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est adaptée à la caractérisation des systèmes peintures barrières, alors que la méthode de potentiel de circuit ouvert est appropriée à la caractérisation de l'électroactivité des PRZ. L'épaisseur du/de(s) peinture(s) jouant un rôle important sur l'efficacité du revêtement, afin d'accélérer les essais, il est possible de la/les diminuer. L'adhérence est aussi un paramètre primordial, les essais de quadrillage, d'adhérence plot et de flexion 4 points semblent particulièrement pertinents. Tous ces essais ont été choisis pour juger de l'efficacité de différents traitements de surface. Les matériaux utilisés ainsi que protocoles d'essais sont détaillés dans la prochaine partie.

## III.2 Matériels et méthodes

### III.2.1 Matériaux

#### III.2.1.1 Substrat

Afin d'évaluer les performances des systèmes peintures, un substrat acier classiquement utilisé dans les infrastructures EMR, notamment par GE, a été choisi. Il s'agit d'un acier S355K2 selon la norme ISO 10025-2 [248]. Plusieurs substrats destinés à la réalisation d'échantillons ont été utilisés. Leur épaisseur a été fixée à 10 mm et 3 dimensions d'éprouvette ont été choisies pour obtenir des échantillons de taille adaptée aux tests envisagés : (1) 100 x 100 mm<sup>2</sup>, (2) 120 x 80 mm<sup>2</sup>, (3) 50 x 50 mm<sup>2</sup>.

L'acier est mis en forme par laminage à chaud. Initialement les échantillons possèdent donc des surfaces oxydées (couche de calamine) avec une rugosité hétérogène. Afin d'avoir une finition de surface homogène, une des deux surfaces a été usinée par fraisage. La rugosité totale a été fixée à 3,2 µm maximum. Après cette étape, les éprouvettes mesurent 9,8 mm d'épaisseur environ.

La composition chimique en masse donnée par le fournisseur (Société Métallurgique de Grenoble) est donnée dans le tableau 3-13.

Tableau 3-13 : Composition chimique massique des éléments minoritaires du substrat acier S355K2 (%).

Fe	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	V	Nb	Ti	N	H
bal.	0,16	1,44	0,01	0,014	0,014	0,04	0,03	0,03	0,01	0,03	0,057	0,005	0,005	0,007	0,4

L'acier S355 présente une microstructure classique pour un acier doux non allié. Il est constitué de ferrite et de perlite avec environ 6% massique de perlite (figure 3-85 [249]).

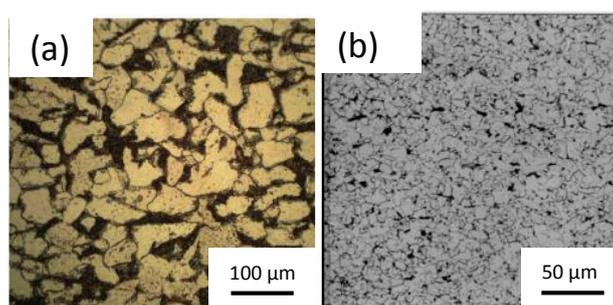


Figure 3-85 : Exemples de microstructure pour 2 aciers S355 : a) [250] et b) [249].

La rugosité a été contrôlée par le revendeur (Europe repoussage numérique), grâce à un rugosimètre Mitutoyo. Les mesures ont été effectuées au centre des éprouvettes. La longueur de mesure a été fixée à 3 mm. Les résultats obtenus sont disponibles en annexe 13.

### III.2.1.2 Préparation de surface par sablage

Industriellement, les surfaces sont classiquement préparées par décapage à l'abrasif. Le but de celui-ci est d'éliminer de la surface tous les solides peu adhérents au métal (oxydes anhydres formés pendant l'étape de laminage à chaud, oxydes hydratés issus de la corrosion naturelle ou sels solubles provenant d'une pollution atmosphérique) [251], [252]. En effet, ces solides sont des zones de faiblesse du revêtement en participant, par exemple, aux phénomènes de cloquage (polluants atmosphériques, voir partie III.1.3) ou en limitant l'adhérence entre le substrat et la peinture. Le décapage permet aussi d'augmenter la surface de contact entre la peinture et le substrat. Cela évite que l'interface ne coïncide avec un plan de rupture préférentiel ; ce qui augmente l'adhérence de la peinture. Pour cela, la rugosité de surface créée doit être choisie en fonction de l'épaisseur de peinture déposée. Généralement la rugosité totale (écart entre le pic le plus haut et le creux le plus bas du profil de rugosité) est 3 à 4 fois plus faible que l'épaisseur de peinture déposée [253].

Ce procédé est actuellement celui utilisé par GE. Il constitue l'état de référence de l'étude. Des échantillons ont donc été réalisés et préparés selon cette méthode standard. Le cahier des charges fourni par l'industriel apporte quelques précisions sur le protocole de réalisation des échantillons.

Tout d'abord, les conditions de température et d'humidité sont contrôlées. En effet, la préparation de surface ne doit pas avoir lieu si l'humidité dépasse 80% et si la température de la surface est moins de 3°C au-dessus du point de rosée. Certainement afin d'éviter la formation de films d'eau en surface de l'acier qui pourrait engendrer une corrosion du substrat, cette corrosion pouvant être très rapide (phénomène appelé « flash rust » [254]). De plus, l'application de peinture se fait juste après la préparation de surface et son application en ambiance humide n'est pas préconisée. La réaction de la peinture époxydique avec l'humidité ambiante peut entraîner un phénomène d'« amine blush ». En effet, l'absorption d'eau et de dioxyde de carbone provenant de l'atmosphère peut entraîner une polymérisation anormale du système époxy-amine, pouvant mener à des problèmes d'adhérence entre couches [255]. Enfin, la température ne doit pas être inférieure à 5°C. En effet, une température trop faible peut entraîner la formation du même type de défaut en limitant l'évaporation des solvants et en réduisant la vitesse de réticulation époxy-amine.

Ensuite, les surfaces sont dégraissées puis sablées uniformément par décapage à l'abrasif (corindon ou grenaille) dans le but d'atteindre un degré de propreté de Sa 2 ½ selon la norme ISO 8501-1 [256]. Autrement dit, la surface doit être exempte de polluants visibles à l'œil nu.

Enfin, le sablage permet d'obtenir une rugosité totale comprise entre 50 et 70 µm. Cela correspond à une rugosité moyenne (G) selon les normes ISO 8503-2 et 8503-1. Pour cela, plusieurs abrasifs peuvent être utilisés :

- grenaille en fonte hématite angulaire,
- grenaille acier angulaire / mélange rond et angulaire (avec 30% maximum de rond),
- grenaille minérale (corindon).

Dans le cadre de l'étude, l'appareil utilisé est une machine de sablage fonctionnant par effet venturi (cabine de sablage CSMD 100). Deux types d'abrasifs ont été utilisés : du corindon blanc 60 et du RUGOS 2000 20/30. Le corindon blanc 60 est constitué de particules d'alumine (99.9%) angulaires,

de taille comprise entre 210  $\mu\text{m}$  et 297  $\mu\text{m}$ . Le RUGOS 2000 20/30 est constitué d'un mélange de particules abrasives de silicates, d'alumine et d'oxyde de fer de taille comprise entre 400  $\mu\text{m}$  et 1600  $\mu\text{m}$ . Afin d'obtenir la rugosité cible du cahier des charges ( $50 \mu\text{m} < R_t < 70 \mu\text{m}$ ), les conditions de sablage suivantes ont été retenues pour l'abrasif RUGOS 2000 20/30 :

- pression d'alimentation = 5,5 bar (max),
- distance buse = 10 cm,
- angle à la normale = 0°.

La rugosité totale mesurée via ruban Testex Press-O-film est d'environ 60  $\mu\text{m}$ . Celle-ci a été vérifiée et validée par profilométrie. Avant sablage, les échantillons ont été dégraissés avec des lingettes « diestone DLS » préimprégnées, fournies par SOCOMORE. Après sablage, les échantillons ont été dépoussiérés avec un jet d'air sous pression, puis conservés dans une boîte hermétique avec du gel de silice. Le but de celui-ci est de maintenir les échantillons dans une atmosphère sèche pour éviter les phénomènes de réoxydation « flash rust » qui pourraient intervenir juste après le décapage.

Lors du projet d'autres préparations de surface ont été étudiées. Les technologies sol-gel et PVD HiPIMS sont envisagées. Plus d'informations sur ces techniques ont été données dans : le chapitre 1 paragraphe I.2.1, pour le revêtement déposé par voie sol-gel et dans le chapitre 2 paragraphe II.2.1, pour le dépôt PVD. Puis, après traitement de surface, la peinture est appliquée sur les échantillons.

### III.2.1.3 Peintures

Tableau 3-14 : Systèmes peintures envisagés dans le cadre du projet OPTISURF

Application		Immersion	Atmosphère
Fournisseur		International	
1 <sup>re</sup> couche	Référence	Interzone 954	Interzinc 52
	Épaisseur (sec)	250 $\mu\text{m}$	60 $\mu\text{m}$
	Couleur	Noir	Gris
2 <sup>e</sup> couche	Référence	Interzone 954	Interguard 475 HS
	Épaisseur (sec)	200 $\mu\text{m}$	160 $\mu\text{m}$
	Couleur	Noir	Blanc
3 <sup>e</sup> couche	Référence	/	Interthane 990
	Épaisseur (sec)	/	60 $\mu\text{m}$
	Couleur	/	RAL 7035 (gris)

Deux systèmes peintures ont été retenus : le premier est un revêtement barrière destiné aux infrastructures immergées (système Imm) ; le deuxième est prévu pour des infrastructures atmosphériques (système Atm). Il est constitué d'un primaire riche en zinc, offrant une protection cathodique (par anodes de zinc sacrificielles) et de deux couches barrières. Ces deux systèmes peintures sont présentés dans le tableau 3-14 avec leurs noms commerciaux. Dans l'optique d'accélérer le vieillissement, les épaisseurs ont été réduites. De plus, dans cette optique, pour le système destiné à l'immersion seule l'application du primaire a été réalisée.

Deux méthodes d'application ont été utilisées. Une partie des échantillons a été réalisée chez Socomore, par pulvérisation. Les échantillons destinés aux caractérisations électrochimiques ont, eux, été réalisés à l'IUT de Saint Nazaire, au GeM. Dans ce cas, les couches ont été appliquées grâce à un applicateur manuel, appelé « tire-film », possédant 4 ouvertures de : 300, 200, 100 et 10  $\mu\text{m}$  (figure 3-86).



Figure 3-86 : Applicateur manuel.

Pour contrôler l'épaisseur des couches de peinture sèche, une cartographie de mesures d'épaisseurs par courant de Foucault est réalisée sur chaque couche de peinture déposée. À partir de cette cartographie une épaisseur moyenne ainsi qu'une incertitude de type A sont calculées. Un exemple est donné en annexe 14.

Après réalisation des échantillons, différents essais de vieillissement et tests de caractérisation ont été réalisés.

### III.2.2 Vieillessement

#### III.2.2.1 Brouillard salin

Les essais au brouillard salin sont utilisés pour tester l'efficacité anticorrosion de systèmes peinture, par une analyse des discontinuités, des pores et des dommages de corrosion. Ce test de vieillissement accéléré permet de discriminer différents systèmes peintures. Cependant, il est souvent impossible d'exploiter les résultats obtenus au moyen d'essais au brouillard salin dans le but de comparer le comportement à long terme de différents systèmes de revêtement, car la contrainte due à la corrosion pendant ces essais diffère significativement des contraintes dues à la corrosion rencontrées dans la pratique. Les conditions de vieillissement sont fixées par la norme ISO 9227 [216]:

- angle d'inclinaison des échantillons : 20° par rapport à la verticale,
- pH : entre 6,5 et 7,2,
- concentration en NaCl de la solution : 50  $\pm$  5 g/L,

- température intérieure à la chambre :  $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,
- pression atmosphérique : de 0,7 à 1,4 Bar,
- quantité de solution aspergée : de 1 à 2 mL par heure.

Cet essai est souvent utilisé pour caractériser l'efficacité anticorrosion de revêtement destinée à des applications atmosphériques. Dans cette étude, il a été utilisé sur les deux systèmes peinture (Atm et Imm).

Pour le système barrière, les essais ont été réalisés chez Socomore à Vannes. Les observations de défauts ont été notées en fonction du temps de vieillissement.



Figure 3-87 : Enceinte de vieillissement utilisée pour réaliser les essais de vieillissement au brouillard salin sur le PRZ.

Pour le PRZ, par contre, les essais ont été réalisés au laboratoire du GeM à Saint-Nazaire, grâce à la chambre climatique visible sur la photo de la figure 3-87. Dans ce cas, une quantification de la surface de l'échantillon atteinte par la corrosion a pu être obtenue. Le pourcentage de surface corrodée a été obtenu par traitement d'image grâce au logiciel ImageJ [169]. Après avoir photographié l'échantillon, un seuillage sur la couleur est réalisé afin de détecter les points de corrosion. L'image est ensuite binarisée pour faire ressortir les points de corrosion en noir sur fond blanc. Enfin, un calcul du rapport d'aire permet de remonter à la surface de l'échantillon corrodé. Le mode opératoire de ce calcul est résumé sur la figure 3-88.

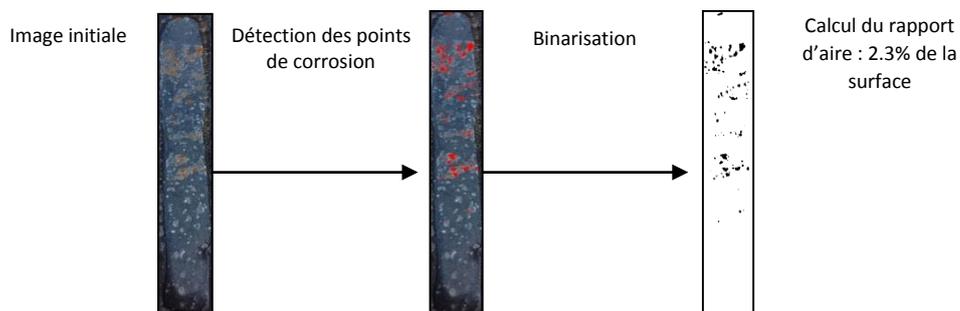


Figure 3-88 : Principe de calcul de la surface corrodée après 138h de vieillissement au brouillard salin pour un échantillon revêtu par une couche PVD et un PRZ.

### III.2.2.2 Immersion

Un deuxième type de vieillissement est utilisé. Des échantillons ont été immergés dans de l'eau distillée à température ambiante selon la norme ISO 2812 [217]. Ce vieillissement est suivi d'un essai de cross-cut. Le but est d'évaluer la perte d'adhérence du système suite à cette immersion. Des essais de flexion 4 points sous MEB ont aussi été réalisés suite à ce vieillissement.

Par ailleurs, pour vieillir des échantillons en eau salée, bon nombre d'études utilisent une concentration en NaCl à 30 g/L [221], [226], [257], [258]. En effet, cette concentration se rapproche de la concentration en sel de l'eau de mer [259], [260]. C'est pourquoi, compte tenu de l'application industrielle, des échantillons ont été vieillis dans ce milieu. Ceux-ci ont notamment été caractérisés par SIE pour le système Imm et par OCP pour le système Atm.

### III.2.3 Caractérisation de l'adhérence

#### III.2.3.1 Cross-cut

L'essai consiste à scarifier la peinture à tester sous forme de quadrillage, puis à appliquer une bande adhésive sur sa surface avant de la retirer. L'observation de la surface permet ensuite d'évaluer l'adhérence de la peinture suivant un grade allant de 0 à 5 (norme ISO 2409) (figure 3-89). Six incisions sont réalisées dans chaque direction. Leur espacement est proportionnel à l'épaisseur du revêtement : jusqu'à 60 µm il est de 1 mm, de 61 à 120 µm il est de 2 mm et au-delà il est de 3 mm.

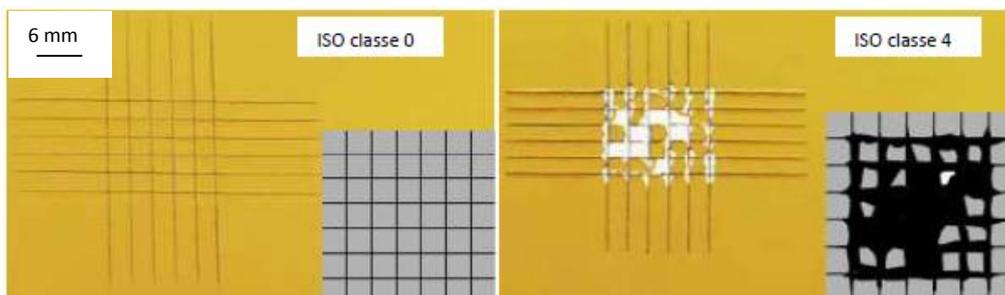


Figure 3-89 : Exemple de résultats d'essais de quadrillage selon la norme ISO 2409 [239].

Les incisions ont été réalisées avant et après immersion grâce à une machine automatisée, Scratch Hardness Tester. Le chargement est contrôlé, ce qui permet d'obtenir des motifs de scarification répétables. Il permet de mettre en évidence les différences d'adhérence entre les différents systèmes peintures avant et après vieillissement.

#### III.2.3.2 Adhérence plot

L'essai d'adhérence plot permet de mesurer la force nécessaire pour arracher un plot collé à la surface d'une peinture. Connaissant la section du plot, l'appareil de mesure donne la contrainte à la rupture. Cette contrainte est à relier au faciès de cette rupture. En effet, le décollement peut se

produire à l'interface entre le substrat et la peinture, on parle alors de rupture adhésive. Elle peut aussi se produire à l'intérieur de la peinture, on parle alors de rupture cohésive. La norme ISO 4624 propose une notation permettant de rassembler l'ensemble des informations. Ainsi, la notation suivante : 20MPa, 20%B, 80% B/C signifie que la rupture est apparue pour un effort moyen de 20 MPa, avec une rupture cohésive de la première couche représentant 20% de la surface totale et les 80% restant correspondent à une rupture adhésive entre la première et la deuxième couche (A représentant dans cette notation le substrat, Y la colle et Z le plot) [240].

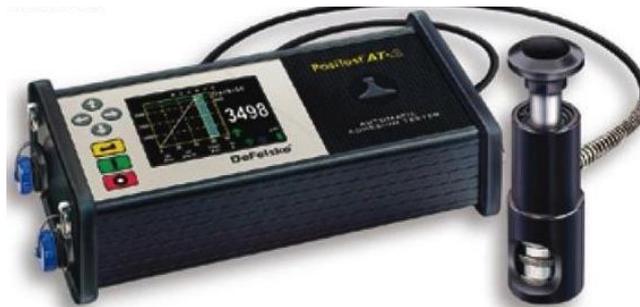


Figure 3-90 : Positest AT automatique.

Ces essais ont été réalisés grâce à un appareil Positest AT automatique (figure 3-90). Le plot mesure vingt millimètres de diamètre, la colle utilisée est de type époxydique bicomposant (Labomat – kit collage pull-off). Elle a séché à température ambiante pendant vingt-quatre heures et le tour du plot n'a pas été découpé avant arrachement. L'appareil mesure la force nécessaire pour arracher la peinture, connaissant la section du plot il donne la contrainte à la rupture.

### III.2.3.3 Flexion 4 points sous MEB

Cette technique a été développée dans le but d'évaluer la résistance mécanique des systèmes peintures, de caractériser leurs interfaces (phénomène de délamination) et de pouvoir les comparer. Pour cela, le système peinture est observé au niveau de la tranche par microscopie électronique à balayage, pendant qu'il est sollicité en flexion 4 points. Cette sollicitation a été préférée à la flexion 3 points, car elle présente l'avantage d'avoir une zone centrale homogène, avec un moment fléchissant constant et un effort tranchant nul (flexion pure). L'essai illustré par la figure 3-91 est réalisé sur des échantillons rectangulaires de dimensions (50 x 10 x 4 mm<sup>3</sup>). Plusieurs déplacements incrémentaux sont effectués. Pour chacun de ces déplacements, une image prise avec le MEB permet de vérifier l'intégrité des couches et des interfaces. Les essais ont été réalisés avec la micromachine de traction microtest 5 kN de la marque Deben. Cette dernière enregistre la force appliquée en fonction du déplacement avec une vitesse fixée à 1 mm/min. Afin d'obtenir une courbe effort-déformation, plusieurs étapes sont nécessaires.



Figure 3-91 : Photo illustrant un essai de flexion 4 points, mesure de la flèche pendant essai.

Tout d'abord, une calibration permet de relier le déplacement imposé par la machine, à la flèche de l'échantillon (figure 3-92).

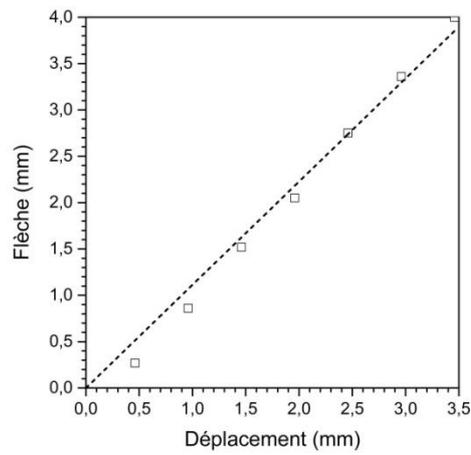


Figure 3-92 : Graphique permettant d'obtenir la relation entre flèche et déplacement, ligne pointillée : régression linéaire (coefficient de corrélation  $r^2 = 0,998$ ).

Dans un deuxième temps, la flèche permet de calculer la courbure suivant l'équation (64), à partir du théorème de Pythagore (figure 3-93).

$$\rho = \frac{f^2 + d^2}{2f} \tag{41}$$

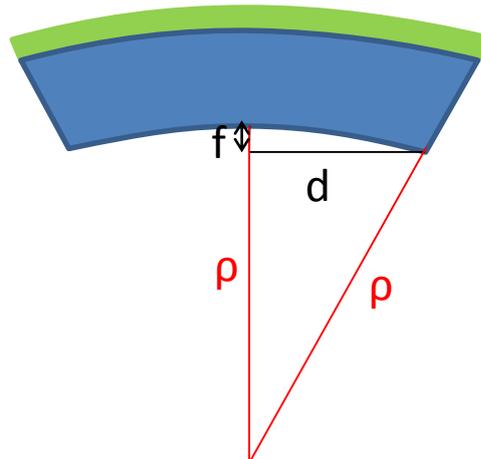


Figure 3-93 : Schéma d'une poutre soumise à un essai de flexion 4 points, vu de dessus : calcul du rayon de courbure à partir de la flèche.

Enfin, les contraintes ont été calculées à partir de cette courbure, en utilisant le modèle décrit dans le chapitre 1, sans apport de la contribution thermique. Les contraintes et les déformations engendrées par la flexion étant importantes, les équations de l'élasticité linéaire ne peuvent être utilisées seules. C'est pourquoi une loi de comportement élastoplastique de type Hockett-Sherby (H-S) est utilisée (équations (42) pour les couches et (43) pour le substrat).

$$\sigma_i(z) = \frac{E_i}{1 - \nu_i} (K(z + \delta)) + D \exp \left[ 1 - E (K(z + \delta) - \varepsilon_i^{el})^{nH-S} \right] \text{ pour } 0 \leq z \leq h_i \quad (42)$$

$$\sigma_s(z) = \frac{E_s}{1 - \nu_s} (K(z + \delta)) + D \exp \left[ 1 - E (K(z + \delta) - \varepsilon_s^{el})^{nH-S} \right] \text{ pour } -t_s \leq z \leq 0 \quad (43)$$

Celle-ci se décompose en deux parties : une première partie élastique (équation 18 et 19 du chapitre 1) et une deuxième élastoplastique. Elle permet de relier déformations liées à la courbure et contraintes équivalentes en traction après détermination des paramètres matériaux. Pour cela, des essais de traction uniaxiaux (voir annexe 6) ont été réalisés sur le substrat et sur des échantillons de peinture moulée en forme d'haltère. Pour les couches de nickel et d'oxyde de nickel, la même loi a été utilisée avec des données de la littérature. Pour le revêtement déposé par voie sol-gel, aucune donnée n'a pu être trouvée et les essais se sont révélés complexes, c'est pourquoi en première approximation, les paramètres H-S sont considérés comme similaires à ceux de la peinture. Ces paramètres ont aussi été utilisés pour la caractérisation du primaire riche en zinc. Cette peinture, chargée en poussières de zinc, possède certainement un comportement légèrement différent (module d'Young plus important et limite élastique plus faible). Cependant, pour simplifier l'étude, les paramètres de la peinture barrière ont été gardés. Le tableau 3-15 résume l'ensemble des paramètres utilisés pour calculer les contraintes de flexion.

Tableau 3-15 : Paramètres matériaux pour le substrat, la peinture et les revêtements intermédiaires [261]. (\*) valeurs couramment utilisées.

			Acier	Ni	NiO	Sol-gel	Peinture
Épaisseur	T	[ $\mu\text{m}$ ]	4000	3	1	2	450
Module de Young	E	[GPa]	182	33,5	31,2	4,7	8,8
Limite élastique	$\epsilon_{el}$	[ $\mu\epsilon$ ]	1300	200 <sup>[170]</sup>	2100 <sup>[171]</sup>		3200
Coefficient de Poisson	$\nu$	[-]	0,3 (*)	0,3 <sup>[172]</sup>	0,3 <sup>[172]</sup>	0,5 <sup>[69]</sup>	0,5 (*)
Paramètres H-S	D	[-]	250	775 <sup>[170]</sup>	15746 <sup>[171]</sup>		313
	E	[-]	265	2,5 <sup>[170]</sup>	0,19 <sup>[171]</sup>		0,72
	nH-S	[-]	0,88	0,8 <sup>[170]</sup>	1,1 <sup>[171]</sup>		0,69

Enfin, le protocole décrit dans le chapitre 1 a été appliqué aux systèmes peintures. Celui-ci permet de connaître le niveau des contraintes internes, des différentes couches des systèmes peintures, déposées sur un clinquant acier de faible épaisseur. Le résultat a ensuite été extrapolé pour connaître le niveau des contraintes avec un substrat épais ( $\geq 4\text{mm}$ ).

### III.2.4 Spectroscopie d'Impédance électrochimique

Comme expliqué dans la partie bibliographie, la SIE est fréquemment employée pour caractériser les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion et pour étudier le vieillissement de revêtements organiques. Le principe de fonctionnement de cette technique est expliqué dans l'annexe 15.

Plusieurs paramètres peuvent être suivis pour évaluer le degré de dégradation d'une peinture [226]. Murray *et al.* [262] ont redémontré que l'un des paramètres les plus en accord avec le niveau de dégradation d'une peinture est le module d'impédance à basse fréquence. Celui-ci permet d'estimer les propriétés barrières du système peinture. En effet, aux basses fréquences les phénomènes présentant de grands temps caractéristiques sont observables. Ici, ce sont les propriétés du film de peinture à résister au passage (diffusion) des agents corrosifs. Les résultats expérimentaux sont donc plus particulièrement focalisés sur l'évolution de ce paramètre en fonction du temps d'immersion. Le module d'impédance à 0,01 Hz est noté en fonction du temps d'immersion grâce au logiciel EC-Lab®. Pour comparer les mesures entre échantillons, il est nécessaire de passer par une normalisation. Les valeurs du module d'impédance et l'échelle de temps ont été divisées par l'épaisseur du revêtement sur la surface d'étude (d'environ  $14\text{ cm}^2$ ). Afin d'accélérer l'étude, seul le primaire a été appliqué. De plus, l'ouverture de  $100\ \mu\text{m}$  de l'applicateur manuel (figure 3-86) a été choisie, afin d'avoir un feuil de peinture sec de faible épaisseur (environ  $70\ \mu\text{m}$ ).

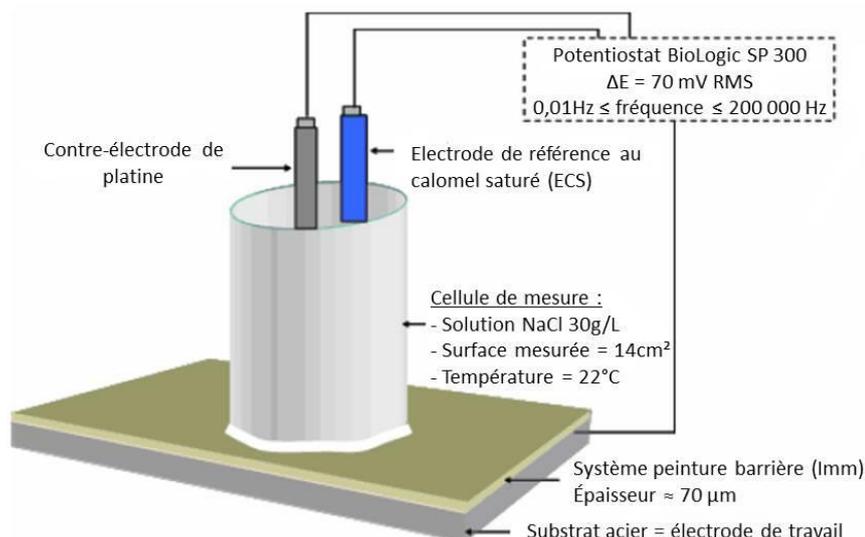


Figure 3-94 : Montage expérimental pour les mesures de SIE, figure adaptée de la référence [258].

Les essais de suivi de vieillissement en eau salée à 30 g/L ont été réalisés grâce à potentiomètre SP-300 de la marque BioLogic. La température du laboratoire est réglée à 22°C. Les essais de SIE ont été réalisés à intervalle de temps variable en fonction de la vitesse d'évolution du système. Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un montage constitué d'une électrode de travail (substrat acier), d'une électrode de référence au calomel saturée et d'une contre-électrode de platine. Le potentiel électrique est appliqué entre l'électrode de travail et la contre-électrode de manière sinusoïdale. Un schéma explicatif du montage expérimental synthétisant les paramètres de mesure est visible sur la figure 3-94 (figure adaptée de celle du manuscrit de Quach [258]).

Cet essai de caractérisation a été utilisé pour le système peinture barrière (Imm), pour le système à protection cathodique une autre technique électrochimique a été utilisée, la mesure du potentiel de circuit ouvert.

### III.2.5 Potentiel de circuit ouvert

Cet essai consiste en une mesure du potentiel de circuit ouvert (OCP) après scarification jusqu'au substrat et immersion d'un échantillon possédant un système peinture avec PRZ. Le substrat est alors en contact avec l'électrolyte au niveau de l'entaille et avec les particules de zinc du primaire à l'interface avec le système peinture. Une pile se crée et les particules de zinc (métal moins noble que l'acier) se corrodent préférentiellement. La mesure du potentiel de circuit ouvert est alors plus négative qu'elle ne l'aurait été sur un substrat acier nu. Au fur et à mesure, les particules de zinc se corrodent et le potentiel devient moins négatif jusqu'à atteindre le potentiel de l'acier (mesuré à -0,62 V pour les substrats de l'étude). Lorsqu'il devient égal à ce potentiel cela signifie que le primaire n'est plus actif et que toutes les particules de zinc ont été consommées. Le temps pour atteindre cette valeur est donc caractéristique de la durabilité du primaire et du système peinture.

Le montage expérimental ressemble à celui de la figure 3-94, cependant, dans ce cas, le potentiostat ne fait que mesurer le potentiel de circuit ouvert. De plus, une incision en forme de V

est réalisée sur les échantillons, conformément à la norme ISO 16276-2 [263]. Cette scarification mesure 35 mm de long, 1 mm de large et l'angle entre les deux segments est de 30°. Une photo du montage est visible sur la figure 3-95.

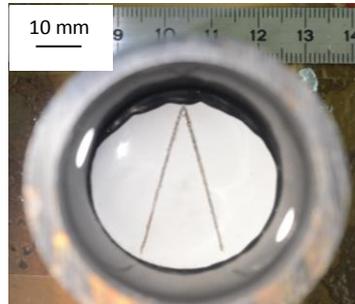


Figure 3-95 : Photo d'un échantillon comportant un système peinture à protection cathodique réalisé pour les essais de potentiel de circuit ouvert et d'évolution de la corrosion le long de la scarification.

Pour cette étude l'intégralité du système peinture a été déposée. Les valeurs cibles des épaisseurs des différentes couches de peinture sont visibles dans le tableau 3-14.

En parallèle de la mesure du courant de circuit ouvert, l'évolution de la corrosion le long de la scarification est suivie par traitement d'image.

### ***III.2.6 Scarification – suivi du développement de la corrosion***

Ce test est aussi réalisé sur un système peinture scarifié et immergé, cependant, la mesure se fait par traitement d'image. Le but est de mesurer la propagation de la corrosion le long de l'entaille. Logiquement, cette corrosion devrait être nulle lorsque le primaire joue son rôle protecteur avant de se développer de façon plus ou moins prononcée en fonction de l'efficacité du système peinture.

Pour réaliser une mesure, une photo est prise. Puis, une calibration est effectuée grâce à un réglet (figure 3-95). Cette calibration permet de convertir le nombre de pixels mesuré en distance. Ainsi, la largeur de la scarification et/ou des produits de corrosion peut être mesurée. Ce traitement est réalisé grâce au logiciel ImageJ [169]. Enfin, le degré de corrosion le long d'une scarification est quantifié grâce à l'équation (44), suivant la norme ISO 4628-8 (figure 3-96).

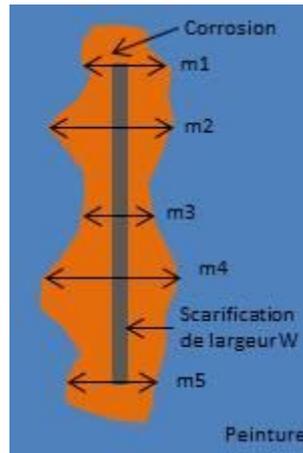


Figure 3-96 : Principe de la mesure du degré de corrosion suivant la norme ISO 4628-8, avec m1, m2, m3, m4 et m5 des mesures ponctuelles réalisées aléatoirement au niveau du défaut.

$$c = \frac{W_c - W}{2} \quad (44)$$

Avec :

- $W_c$ , la largeur totale moyenne de la corrosion en millimètres (sur la figure 3-96,  $W_c = (m1+m2+m3+m4+m5)/5$ ),
- $W$  la largeur de la rayure d'origine en millimètres.

Le degré de corrosion est calculé, à chaque instant et pour chaque échantillon, à partir de la moyenne de 10 mesures le long de la scarification (5 mesures par segments de la scarification en forme de « V »).

L'ensemble des résultats tirés de ces méthodes d'essais est présenté dans la prochaine partie.

### III.3 Résultats

La partie résultats se sépare en deux sections, une pour chaque système peinture étudié. Dans chaque section, l'ensemble des résultats obtenus est détaillé.

#### III.3.1 Système peinture barrière

##### III.3.1.1 Adhérence

##### III.3.1.1.a Cross-cut et adhérence plot

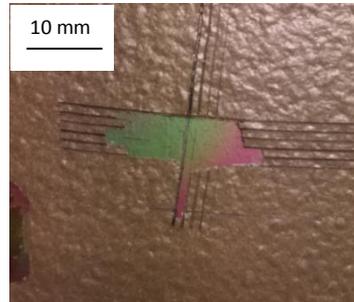
L'adhérence de la peinture barrière a été évaluée, dans un premier temps, grâce aux essais d'adhérence plot et de cross-cut. Ces essais ont été réalisés avant immersion, mais aussi après immersion pour l'essai de cross-cut (immersion 14 jours dans l'eau douce selon ISO 2812). Pour ce système peinture, 6 configurations ont été testées afin d'évaluer l'influence de plusieurs traitements de surface : (1) sans traitement, (2) sablage, (3) sablage + gel, (4) gel, (5) PVD, (6) PVD + gel. La synthèse des essais réalisés est présentée dans le tableau 3-16. Plusieurs résultats peuvent être tirés de celui-ci.

Tableau 3-16 : Résultats des essais de cross-cut avant et après immersion de 14 jours et d'adhérence plot pour la peinture barrière en fonction du traitement de surface (avec Y/Z : rupture adhésive à l'interface colle plot et B/C rupture adhésive à l'interface entre la deuxième et la troisième couche).

Echantillon N°	Type d'échantillons testés				Résultats		
	Sablage	PVD	Gel	Peinture barrière	Adhérence plot (MPa)	Cross-cut avant immersion (grade)	Cross-cut après immersion (grade)
1				X	13,4 (100% Y/Z)	1	1
2	X			X	18,6 (100% Y/Z)	0	0
3	X		X	X	19,7 (100% Y/Z)	0 - 1	1
4			X	X	15,9 (100% Y/Z)	0 - 1	1
5		X		X	11,8 (100% B/C)	5	5
6		X	X	X	7,3 (100% B/C)	5	5

Tout d'abord, les systèmes peintures avec traitement de surface PVD (échantillons 5 et 6) possèdent une faible adhérence. Les résultats d'adhérence plot et de cross-cut ne sont pas satisfaisants. Le décollement se produit à chaque fois à l'interface entre le revêtement PVD et la couche supérieure (gel ou peinture). Un exemple de résultat de cross-cut est donné sur la figure 3-97. Sur cette image, le revêtement PVD est observable et il ne semble pas avoir été affecté par l'essai. En effet, la couche d'oxyde de nickel est transparente, c'est pourquoi une irisation est visible à la surface (ce phénomène est lié à l'existence d'interférences constructives et destructives entre rayons lumineux). Les résultats sont similaires pour l'essai d'adhérence plot, avec une rupture

adhésive PVD/gel ou PVD/peinture. La zone de faiblesse se situe donc exclusivement à l'interface entre le revêtement PVD et la couche supérieure. L'amélioration de cette interface serait un axe de recherche intéressant.



**Figure 3-97 : Résultat type d'un essai de cross-cut réalisé sur un système peinture barrière avec traitements de surface PVD et gel.**

Ensuite, quatre systèmes ont des niveaux d'adhérence satisfaisants : avec préparation de surface par sablage, couplée ou non au gel, ainsi que le système 1 sans aucune préparation de surface. Pour ces quatre échantillons l'essai d'adhérence plot n'est pas discriminant, puisqu'à chaque fois la rupture est adhésive entre le plot et la colle. L'adhérence du plot, dans ce cas, n'est pas suffisante pour caractériser le système peinture. Les essais de cross-cut présentent quelques différences. L'échantillon sablé (n°2) semble posséder l'adhérence la plus importante, puisque le grade reste égal à 0 avant et après immersion. Comme attendu, le sablage a donc un effet bénéfique sur l'adhérence du système peinture barrière, que ce soit avec ou sans gel.

Enfin, l'influence du gel hybride n'est pas clairement démontrée. En effet, les résultats sur surface non sablée sont légèrement meilleurs avec ce traitement de surface. L'échantillon 1 possède un grade 1 avant immersion contre un grade compris entre 0 et 1 pour l'échantillon 4. Cependant, les résultats sont moins bons (mais toujours satisfaisants) sur surface sablée. Après immersion le grade passe de 0 à 1 pour une surface sans et avec gel, respectivement.

Pour approfondir ces résultats, une étude des contraintes résiduelles et des essais de flexion 4 points sous MEB a été réalisée.

### *III.3.1.1.b Contraintes résiduelles et flexion 4 points sous MEB*

L'étude des contraintes résiduelles a été réalisée sans sablage. En effet, l'épaisseur du clinquant ( $30\ \mu\text{m}$ ) n'est pas suffisante pour résister à cette étape. De plus, en utilisant une épaisseur de substrat plus importante, le rayon de courbure devient important et non mesurable par traitement d'image. Les résultats, issus de la résolution des équations (17) et (18) sont présentés sur la figure 3-98 [261]. Trois systèmes peintures sont comparés : (1) peinture barrière sans traitement de surface, (4) gel + peinture barrière, (3) PVD + gel + peinture barrière. Les contraintes résiduelles associées à ces trois systèmes sont représentées sur la figure 3-98 (a) et la figure 3-98 (b), alors que la figure 3-98 (c) représente la différence de contraintes entre couches adjacentes.

La figure (a) permet de visualiser le niveau de contraintes dans chaque couche, pour des échantillons possédant un substrat, de faible épaisseur (graphes du haut) ou massif (graphes du bas). Les contraintes ont été calculées expérimentalement dans le premier cas. Dans le deuxième cas, elles ont été extrapolées à partir des résultats sur clinquant.

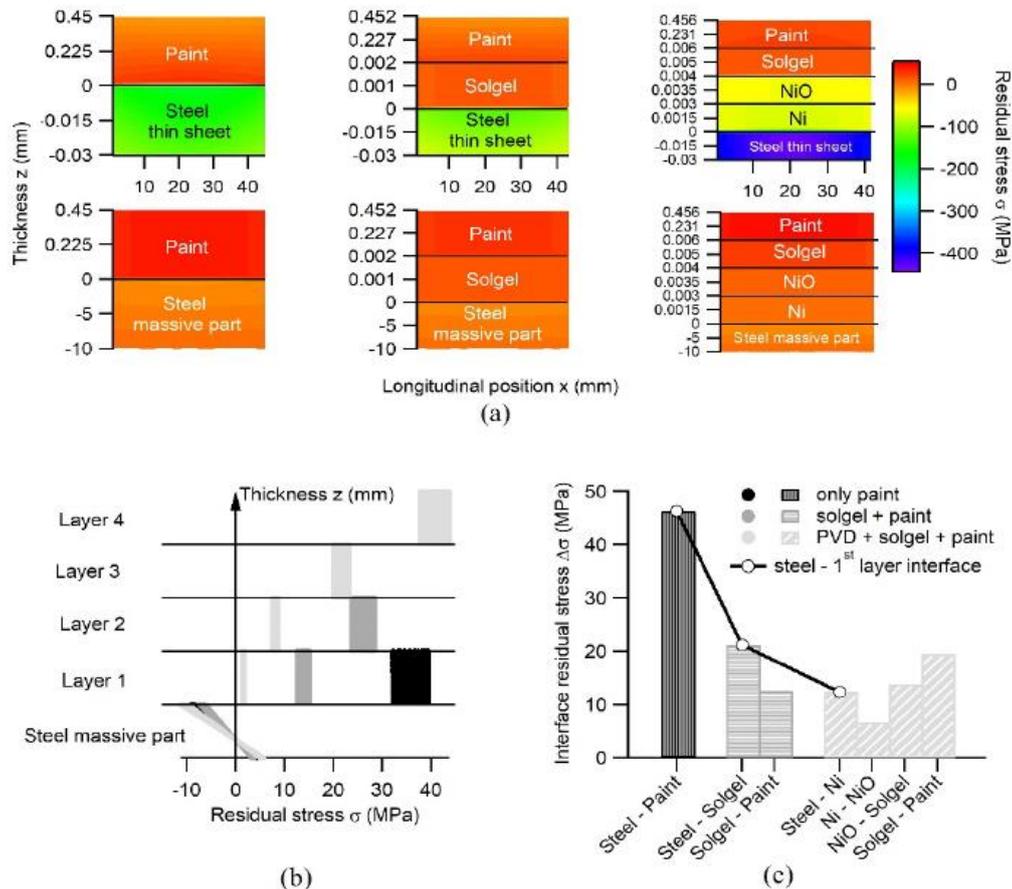


Figure 3-98 : Cartes des gradients de contraintes pour : (a) un clinquant (résultats expérimentaux graphes du bas) et un substrat massif après extrapolation (graphe du haut), (b) une pièce massive (résultats extrapolés), noir : peinture seule (1), gris : gel + peinture (4), gris clair : PVD+ gel + peinture (3). (c) Différence de contraintes aux interfaces entre chaque couche pour une pièce massive [261].

Les résultats des figures (b) et (c) montrent clairement que l'ajout de couches de transition entre l'acier et la peinture permet de lisser les contraintes dans l'épaisseur de l'échantillon. L'adhérence entre les couches peut être quantifiée par la contrainte résiduelle à l'interface  $\Delta\sigma$  ( $\Delta\sigma_{2-1} = \sigma_{\text{couche2}} - \sigma_{\text{couche1}}$ ). Cette différence de contrainte est comparable à une contrainte de cisaillement. La figure 3-98 (c) montre que  $\Delta\sigma_{\text{substrat} - 1^{\text{re}} \text{ couche}}$  a été réduit de plus de moitié par l'addition des couches PVD et gel. Ce système mixte semble donc intéressant pour améliorer l'adhérence du système peinture sur le substrat. De plus, en raison de la bonne adhérence entre le Ni et l'acier, si la peinture est dégradée, la structure sera toujours protégée contre la corrosion par les couches déposées par PVD [2], [264].

Par ailleurs, le gel pourrait améliorer la tenue mécanique du système peinture. En effet, s'il est pulvérisé entre l'acier et la peinture (sans PVD), cette dernière semble moins contrainte (couche 2

de la figure 3-98 (b)), ce qui pourrait améliorer son comportement mécanique en cas de sollicitation extérieure.

Pour vérifier cette hypothèse et pour tenter d'évaluer le niveau de résistance mécanique de différents systèmes peintures, des essais de flexion 4 points *in situ* dans un MEB ont été réalisés. Les résultats sont synthétisés dans la figure 3-99.

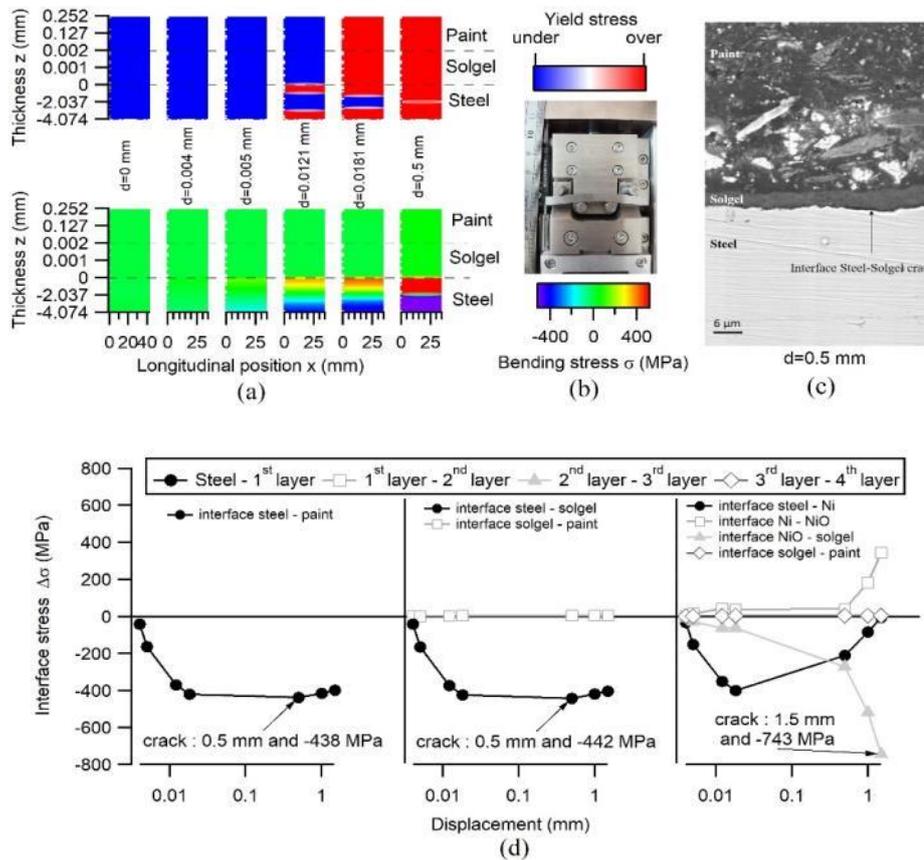


Figure 3-99 : Caractérisation en flexion *in situ* quatre points dans un MEB : (a) cartographie des contraintes pour le système gel + peinture barrière (4), (b) dispositif expérimental, (c) observation MEB de la fissure à l'interface et (d) comparaison entre les trois systèmes pour prédire l'interface défaillante et caractériser leurs adhérences [261].

Plusieurs déplacements incrémentaux sont effectués sur les trois configurations. Pour chaque déplacement, une image prise avec le MEB permet de vérifier l'intégrité des couches et des interfaces.

La figure 3-99 (a) est une cartographie des contraintes identifiées entre les points d'appui pour différents déplacements sur un système sol-gel et peinture. Dans la partie supérieure, la progression de la plasticité est représentée. Sur cette figure, il est clairement visible que l'interface la plus sollicitée se situe entre l'acier et le sol-gel. Ce résultat donne une bonne prédiction sur la défaillance de l'interface et est en accord avec le délaminage observé sur la figure 3-99 (c) pour un déplacement de 0,5 mm.

La figure 3-99 (d) représente la différence de contrainte calculée à chaque interface ( $\Delta\sigma$ ) en fonction du déplacement imposé. Cette figure révèle que l'acier reste protégé seulement pour l'échantillon avec le traitement mixte PVD et gel hybride. Pour cet échantillon, l'interface délaminée

est, comme pour les essais de cross-cut et d'adhérence plot, NiO/gel (figure 3-100). Cependant, cette délamination intervient pour un déplacement trois fois plus important que pour les deux autres systèmes (peinture seule et gel + peinture).

Pour ces deux configurations, la rupture intervient entre le substrat et la première couche pour un déplacement de 0,5 mm, laissant l'acier sans protection. Le gel ne semble donc pas améliorer la résistance mécanique de la peinture comme pouvait le laisser penser l'analyse des contraintes résiduelles. Il est probable que les différences de contraintes résiduelles, dans la peinture avant l'essai ne soient pas suffisantes, pour modifier les résultats de flexion 4 points.

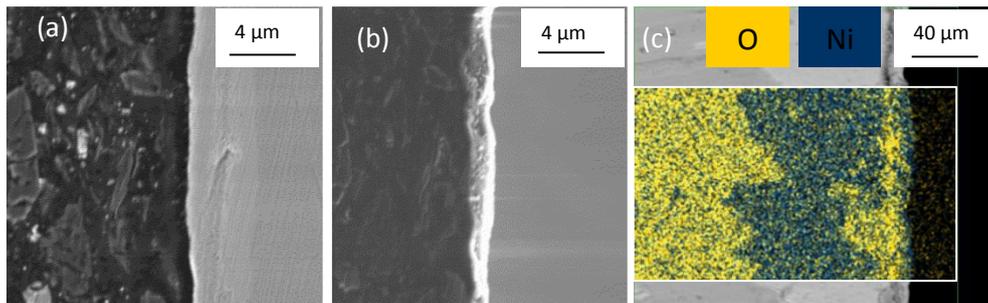


Figure 3-100 : Imagerie MEB pendant la flexion 4 points, échantillon PVD + gel + peinture : (a) avant délamination, (b) après délamination (1.5 mm et  $\Delta\sigma = -743$  MPa), (c) analyse EDX de la surface du substrat après délamination.

Finalement, les observations MEB sont à chaque fois concordantes avec les calculs de différence de contraintes. En effet, l'interface délaminée correspond toujours à la contrainte d'interface la plus importante. Le modèle de calcul des contraintes permet donc de prédire l'interface la plus sollicitée et susceptible de rompre durant l'essai. Celle-ci pouvant correspondre à un point de faiblesse mécanique du système peinture.

Pour la peinture barrière, plusieurs conclusions peuvent être tirées des essais de caractérisation de l'adhérence. Tout d'abord, le traitement PVD possède une bonne tenue au substrat. Cependant, l'interface avec la couche supérieure devrait être améliorée puisqu'il s'agit de la zone de rupture des essais de cross-cut, d'adhérence plot et de flexion 4 points. Le sablage semble avoir un rôle bénéfique sur l'adhérence du système peinture. Cependant, cette étape n'a pas été testée en flexion 4 points et compte tenu des contraintes qu'elle génère, il est probable qu'elle fragilise mécaniquement le système. Ces essais avec sablage ont été réalisés sur le PRZ, les résultats sont présentés dans la partie III.3.2.1. Enfin, l'effet bénéfique du gel, utilisé seul, n'a pas été clairement démontré. Les résultats de cross-cut, d'adhérence plot et de flexion 4 points ne sont pas sensiblement meilleurs. Par contre, lorsqu'il est utilisé en combinaison avec le dépôt PVD, cela permet d'obtenir un système mécaniquement plus résistant. Dans ce cas, une délamination se produit pour un déplacement 3 fois plus important que pour les autres systèmes. De plus, la couche de nickel reste intacte et le substrat est donc toujours protégé.

III.3.1.2 Brouillard salin

Les essais de vieillissement en brouillard salin ont été réalisés chez Socomore. Une observation régulière est réalisée sur deux échantillons minimum par système testé. Les résultats sont présentés dans le tableau 3-17.

Des bulles sont visibles après environ 1200 h de vieillissement pour l'échantillon sans aucune préparation de surface (système 1). Le dépôt sol-gel semble retarder l'apparition de celles-ci, puisque pour le système 4 elles ne sont visibles qu'à partir d'environ 1500 h. Les autres systèmes ne possèdent pas de défaut après plus de 2000 h de vieillissement.

Les bulles observées sur les systèmes 1 et 4 pourraient être dues à une pollution de surface du substrat. En effet, d'après l'étude bibliographique (partie III.1.3.3.c), ces défauts sont liés au phénomène de pression osmotique exercée par l'eau au travers du revêtement (figure 3-80 (a)), lorsque la surface du substrat est insuffisamment nettoyée. Dans le cas de l'échantillon 4, il est probable que l'étape de décapage à l'acide phosphorique n'ait éliminé que partiellement les polluants, ce qui expliquerait le retard dans la formation des bulles. L'étape de sablage permet d'atteindre une certaine rugosité par enlèvement de matière. Ce décapage pourrait avoir supprimé les polluants présents initialement à la surface du substrat. De plus, cette étape permet d'améliorer l'adhérence de la peinture (voire partie III.3.1.1) ce qui a un rôle bénéfique sur la durabilité du système. Pour le dépôt PVD, il a été démontré qu'en plus d'améliorer l'adhérence du revêtement, l'étape d'implantation ionique permet aussi de nettoyer la surface [2]. Une surface plus propre signifie un revêtement moins sujet à la formation de cloques. Il est aussi possible que des éventuels polluants aient été emprisonnés entre le substrat et le dépôt dense de Nickel. Dans ce cas la peinture (ou le gel) est ensuite déposée sur une surface d'oxyde de nickel « propre ». Comme le revêtement de nickel est dense, il empêche très certainement l'électrolyte d'arriver jusqu'au substrat pollué.

Tableau 3-17 : Résultats des essais de vieillissement au brouillard salin.

°	Type d'échantillons testés				Observations
	Sablage	PVD	Gel	Peinture barrière	
1				X	1200 h bulles
2	X			X	2000 h RAS
3	X		X	X	2000 h RAS
4			X	X	1500 h bulles
5		X		X	2000 h RAS
6		X	X	X	2000 h RAS

Un traitement de surface est donc nécessaire pour améliorer la durabilité du système peinture en atmosphère humide. Le sablage, le dépôt PVD, ainsi que les traitements mixtes PVD+gel et sablage+gel donnent les meilleurs résultats. Pour améliorer les performances du système avec le

gel, un axe de recherche serait d'améliorer la préparation de surface avant dépôt du sol. En effet, l'échantillon 3 décapé par l'étape de sablage reste intact après 2000 h de vieillissement.

Ces résultats permettent de donner une tendance sur les performances des traitements de surface. Cependant, le système barrière est destiné à une application en immersion ce qui est assez éloigné du test de vieillissement au brouillard salin (atmosphère humide saline). En effet, les mécanismes de corrosion, ainsi que les modes de protection diffèrent en fonction du milieu. Les essais électrochimiques et notamment la SIE, se rapprochent davantage des conditions d'application visées par le système barrière.

### III.3.1.3 Électrochimie

Pour ces essais un paragraphe est dédié à chaque traitement de surface : sablage, gel et PVD. Un quatrième traitement de surface, proposé par SOCOMORE a été testé. Il s'agit d'un traitement de surface déposé par voie chimique et développé par l'industriel. Les informations sur la composition de celui-ci ne seront pas données dans ce manuscrit pour des raisons de confidentialité. Les résultats sont joints à ceux obtenus pour le traitement de surface déposé par voie sol-gel. Comme évoqué dans la partie « matériels et méthodes », les épaisseurs de peinture sont toutes d'environ 70  $\mu\text{m}$ . Pour tenir compte des petites variations liées à la méthode d'application (quelques micromètres au plus), les valeurs de module d'impédance basse fréquence et le temps d'immersion ont été normalisés par les épaisseurs de revêtement.

#### III.3.1.3.a Système barrière avec traitement de surface par sablage

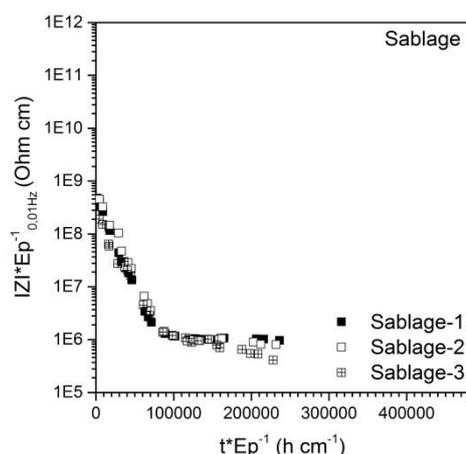


Figure 3-101 : Évolution du module d'impédance basse fréquence (à 0,01 Hz) pour trois échantillons sablés avec une peinture barrière en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22°C, avec  $E_p$  représentant l'épaisseur des revêtements caractérisés.

L'évolution du module d'impédance à 0,01 Hz en fonction du temps de vieillissement est représentée pour trois échantillons sablés et peinture barrière dans la figure 3-101. Comme expliqué dans la partie bibliographique, ce mode de représentation permet d'illustrer la dégradation du revêtement.

Deux phases sont observables. Initialement la valeur du module d'impédance chute rapidement, puis, après 100000 h/cm d'immersion elle se stabilise autour de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ . Par ailleurs, la répétabilité de la mesure est bonne puisque la dispersion entre les 3 échantillons est faible. Ce type de comportement a été observé par Nguyen [267] pour un revêtement époxydique d'environ  $120 \mu\text{m}$  d'épaisseur, déposé sur acier et vieilli à différente température dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C (figure 3-102). La première phase correspond à une étape où l'eau diffuse à travers le revêtement. Dans la deuxième étape, après vieillissement, le réseau de diffusion a percolé et l'eau passe à travers des chemins préférentiels [266]. Dans son étude, Nguyen a montré qu'une augmentation de la température entraîne une baisse des propriétés barrières du système. La première étape est d'autant plus importante que la température de vieillissement augmente. Dans la deuxième étape, la vitesse de décroissance est inversement proportionnelle à la température. Ces phénomènes seraient liés à une diminution de la propriété barrière du revêtement, car la température permettrait de faciliter le mouvement des chaînes de polymère. Cela entrainerait une accélération de la vitesse de sorption d'eau dans la peinture et diminuerait la durée de l'étape une.

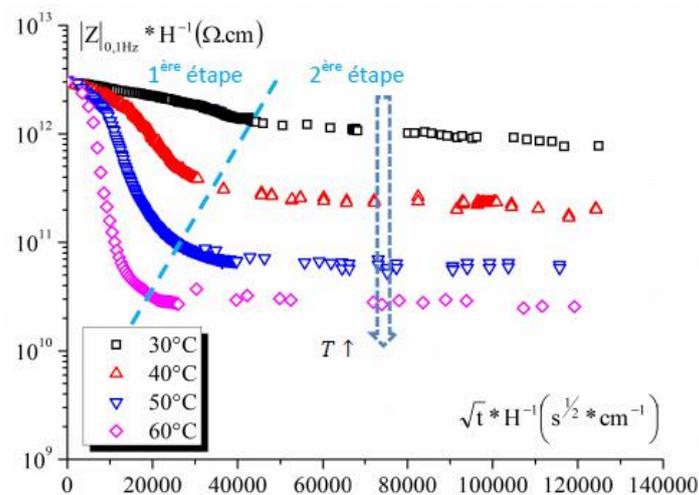
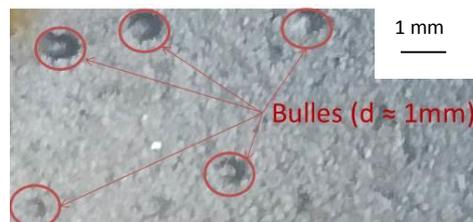


Figure 3-102 : Evolution des modules basse fréquence en fonction de la durée d'immersion en solution NaCl à 30 g/L à différentes températures [267].

Si les évolutions semblent cohérentes avec le travail de Nguyen, les valeurs brutes du module d'impédance basse fréquence semblent faibles au regard de la littérature. Des modules supérieurs à  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  ont été trouvés, après 450 jours de vieillissement en eau de mer naturelle [268], ou après 650 jours en eau salée à 30 g/L [267]. Cependant, des valeurs plus proches ont été atteintes dans une étude similaire réalisée sur des systèmes peintures avec différents traitements de surface [269].

Dans cette étude, l'hypothèse de poussières incluses entre le revêtement et la peinture a permis d'expliquer un module d'impédance chutant à des valeurs inférieures à  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  après 70 jours d'immersion. L'inclusion de particules serait liée au procédé de préparation de surface. Cette pollution entrainerait une dégradation rapide du système peinture en limitant l'adhérence du film de

peinture, tout en favorisant le phénomène d'osmose défini dans la partie bibliographique (figure 3-80). Cette explication est cohérente avec l'observation de bulles pour le revêtement après 1000 h d'immersion (correspondant à environ 140000 h/cm, figure 3-103), mais ce résultat semble en contradiction avec les résultats de brouillard salin. En effet, aucun défaut n'est apparu après 2000 h de vieillissement en atmosphère saline. Ceci pourrait s'expliquer par la nature différente du vieillissement. L'étape de sablage permettrait d'améliorer l'adhérence du revêtement en créant une rugosité et en supprimant une partie des polluants présents initialement à la surface de l'acier (oxydes natifs par exemple). Ceci améliorerait la durabilité du système en atmosphère saline. Si l'étape de sablage permet de supprimer une partie des polluants, elle pourrait aussi être la source d'une nouvelle pollution de celui-ci (dépôt de poussières ou de polluants atmosphériques) [269]. Ces polluants pourraient être la source d'une dégradation du revêtement liée à l'existence d'une pression osmotique. Cette pression étant plus importante en immersion qu'en milieu humide, la dégradation serait plus rapide que lors du vieillissement en brouillard salin.



**Figure 3-103 : Apparition de bulles d'environ 1 mm de diamètre après 1000 h d'immersion pour un système sablé avec peinture barrière en immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22°C.**

Une deuxième interprétation permettant d'expliquer les faibles valeurs des modules d'impédance serait l'existence de zone de faible recouvrement du substrat par la peinture. En effet, le feuillet de peinture possède une épaisseur moyenne de 70  $\mu\text{m}$  et le substrat sablé est très rugueux (rugosité totale d'environ 60  $\mu\text{m}$ ). Il est possible que localement l'épaisseur de peinture soit très faible et que le substrat ne soit que très peu protégé. Ce comportement a été observé par Santagata *et al.* [270] sur des peintures de faible épaisseur et avec un substrat sablé. Selon ces auteurs, la baisse rapide des propriétés barrières est due à l'existence de défauts et de zones non protégées par la peinture. Ces zones entraînent une pénétration rapide de l'électrolyte au travers du revêtement et l'apparition de processus de corrosion à l'interface métal/revêtement. Ces phénomènes ont été validés, dans leur étude, par des mesures de potentiel proche du potentiel de corrosion de l'acier. Pour les échantillons de la figure 3-101, cela est confirmé par l'apparition de points de corrosion, clairement visibles après 300 h d'immersion (figure 3-104).

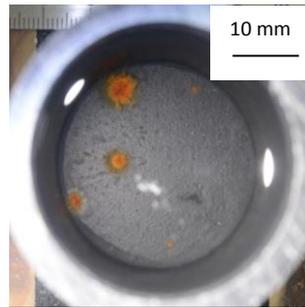


Figure 3-104 : Apparition de point de corrosion après 300 h d'immersion pour un système sablé avec peinture barrière en immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22°C.

De plus, les diagrammes de Nyquist et de Bode confortent cette hypothèse. En effet, les diagrammes de Nyquist visibles sur la figure 3-105 possèdent deux boucles qui entraînent l'existence d'au moins deux constantes de temps. La deuxième boucle qui apparaît pour des fréquences de sollicitations faibles (< à 10 Hz) est d'autant plus visible que le temps d'immersion augmente. Elle est habituellement attribuée aux phénomènes de corrosion à l'interface métal-peinture [221], [258], [265]. Les évolutions des digrammes de Bode au cours du vieillissement sont visibles sur la figure 3-106. Ces résultats sont cohérents avec un revêtement défectueux, poreux ou vieilli. La phase n'est pas proche des 90°, comme elle le serait avec un revêtement barrière capacitif, de plus le module d'impédance est relativement faible. Ces résultats rendent compte d'un revêtement aux propriétés barrières limitées (peinture vieillie ou poreuse).

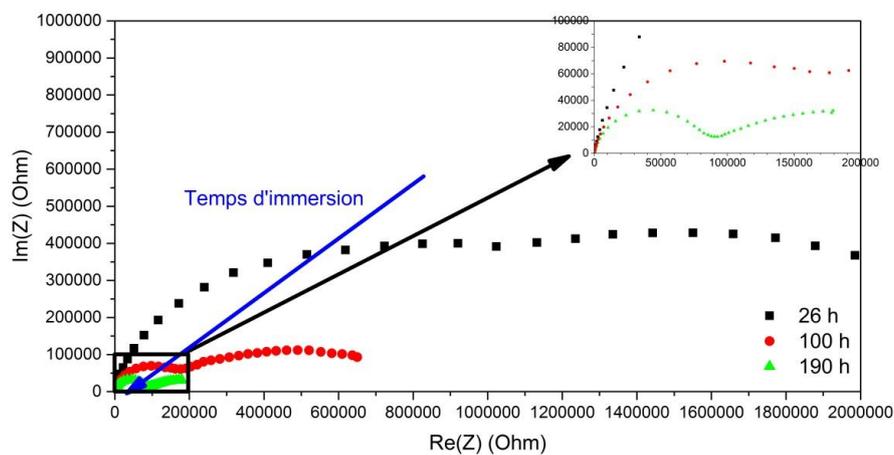


Figure 3-105 : Diagrammes de Nyquist pour un échantillon sablé en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C, carrés noirs : 26 heures, ronds rouges : 100 heures, triangles verts : 190 heures.

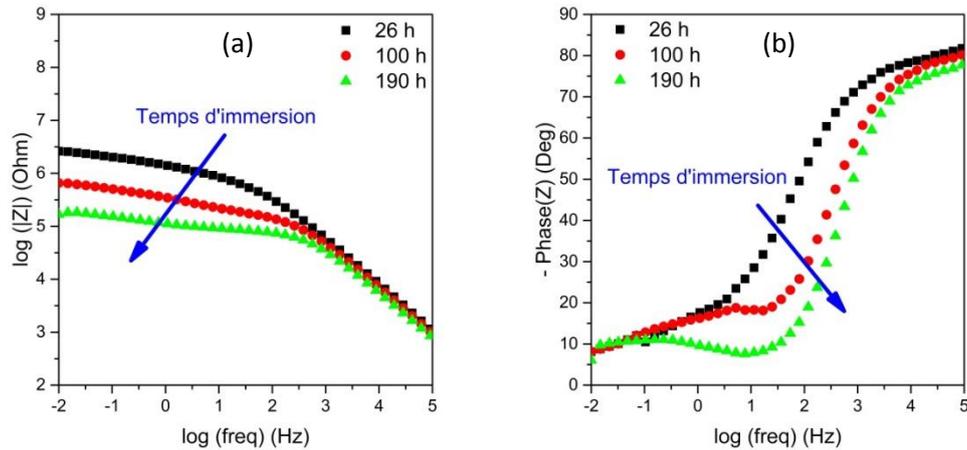


Figure 3-106 : Diagrammes de Bode d'un échantillon sablé en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C ; figure (a) évolution du module d'impédance et figure (b) évolution de la phase ; carrés noirs : 26 heures, ronds rouges : 100 heures, triangles verts : 190 heures.

Dans ce cas, la réponse de l'échantillon est communément modélisée par le circuit électrique équivalent (CEE) de Beaunier *et al.* [271] visible à la figure 3-107. Celui-ci comprend :

- Une résistance  $R_e$  représentant la résistance au passage du courant dans l'électrolyte.
- Une capacité  $C_p$  représentant le caractère isolant de la peinture.
- Une résistance  $R_e'$  représentant la résistance au passage du courant à travers des défauts de la peinture.
- Une capacité  $C_d$  représentant la capacité de la double couche électrochimique de l'interface métal-électrolyte.
- Une impédance  $Z_f$  liée notamment aux réactions chimiques se produisant à l'interface métal électrolyte.

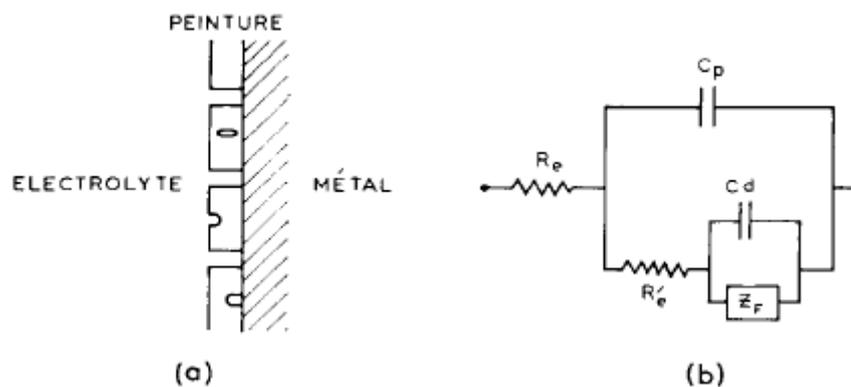


Figure 3-107 : (a) Schéma représentant une peinture poreuse ou défectueuse (b) CEE utilisé pour modéliser la réponse de ce type de peinture [271].

Pour améliorer la modélisation et pour rendre compte des hétérogénéités de surface du revêtement et de l'interface métallique, les capacités sont généralement remplacées par des éléments à phase constante (CPE) [272]. Ce type de CEE a été appliqué aux systèmes peintures barrière de cette étude. Les résultats sont présentés dans la partie III.3.1.4.

Le système peinture avec traitement de surface par sablage possède donc de faibles propriétés barrières. Comme expliqué, cela pourrait être lié à une pollution de surface et à l'application d'un revêtement de faible épaisseur.

Les résultats pour un système peinture plus épais pourraient donc être différents. Dans ce cas, les conclusions obtenues pour de faibles épaisseurs ne correspondraient pas aux problématiques industrielles. Ces derniers utilisent des revêtements généralement beaucoup plus épais. Or, Santagata *et al.* ont démontré que pour différents traitements de surface, le niveau de performance relatif n'est pas dépendant de l'épaisseur du revêtement [270]. Dans leur étude et pour leur peinture, les auteurs ont trouvé que le traitement de surface le plus performant était un traitement combiné à l'acide chlorhydrique, suivi d'une phosphatation. Au contraire, le moins performant était le sablage. Les résultats se sont révélés identiques entre une épaisseur de revêtement faible (30  $\mu\text{m}$ ) et plus épais (80  $\mu\text{m}$ ). Dans notre étude, la comparaison entre systèmes peintures est donc envisageable. Ces résultats sont présentés dans les prochaines parties.

### III.3.1.3.b Traitements de surface chimiques

Les résultats pour les traitements de surface déposés par voie chimique sont visibles sur la figure 3-108. La figure (a) représente l'évolution pour 3 échantillons avec le gel hybride et la figure (b) pour le traitement de surface chimique 2, développé et réalisé par SOCOMORE.

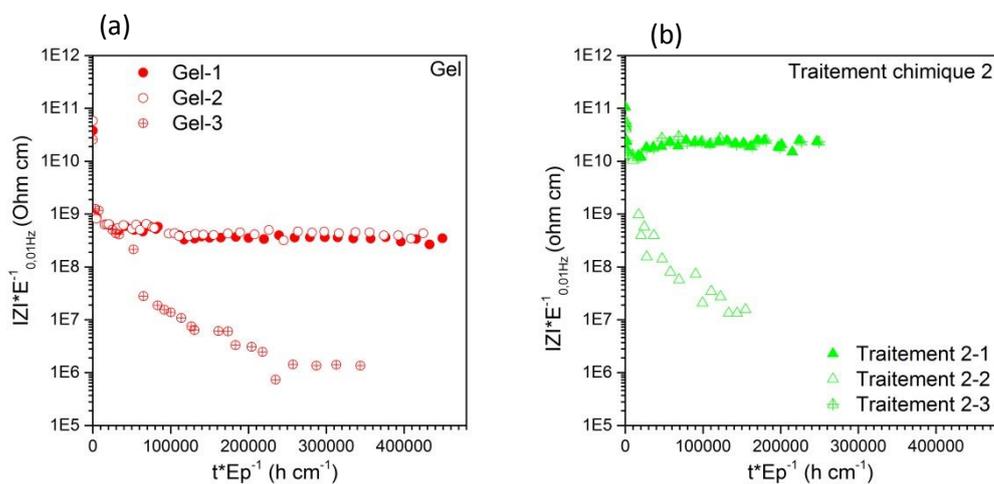
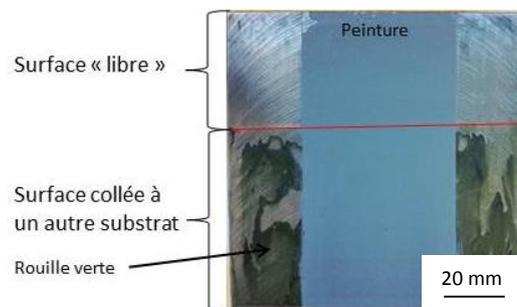


Figure 3-108 : Évolution du module d'impédance basse fréquence (à 0,01 Hz) en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C, pour : (a) 3 échantillons avec gel (b) 3 échantillons avec traitement de surface 2, avec  $E_p$  représentant l'épaisseur des revêtements caractérisés.

Les évolutions pour ces deux systèmes peintures sont similaires. Deux échantillons ont un module d'impédance assez stable pendant le vieillissement proche de  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  pour le gel et de  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  pour le traitement 2. Ces valeurs sont semblables à celles observées dans la littérature (discutées précédemment). Elles témoignent d'un bon comportement des revêtements vis-à-vis du vieillissement. Cependant, pour les deux systèmes, un échantillon possède un comportement totalement différent des deux autres. Pour celui-ci, le module d'impédance basse fréquence chute brusquement dès le début du vieillissement. Ce phénomène se rapproche de celui observé pour le système peinture avec sablage (figure 3-101). Il témoigne d'un revêtement aux propriétés barrières limitées.

Pour le traitement de surface déposé par voie sol-gel, ce comportement peut s'expliquer par une préparation anormale du substrat. En effet, pour cet échantillon un produit de corrosion vert est apparu juste après application du sol. Ce composé est très certainement de la rouille verte (RV). Cet oxyde apparaît souvent en immersion. En milieu marin, la RV sulfatée est principalement rencontrée, même si d'autres types existent (pour plus d'information sur ce composé, lire l'annexe 17).

Cette RV s'est formée après un décapage à l'acide phosphorique réalisé dans des conditions non maîtrisées. En effet, cet échantillon était placé sous un autre substrat et collé à celui-ci pendant l'immersion. De plus, ce traitement a été réalisé sans agitation, ce qui a certainement mené à la formation d'une zone « confinée » entre les deux substrats. Localement, la nature du bain s'est retrouvée modifiée, suite aux réactions d'oxydation du fer en milieu acide. En effet, dans ces zones le pH a augmenté plus rapidement par consommation des ions  $\text{H}^+$ , puis éventuellement par formation d'ion  $\text{HO}^-$  (réaction de réduction aux sites cathodique, équations (36) et (37) de la partie bibliographie). Ce changement de pH a perturbé le décapage du substrat et changé la nature chimique de sa surface. Finalement, cette surface a réagi avec le sol pour former de la RV. Ce phénomène est clairement visible sur la figure 3-109.



**Figure 3-109 : Apparition de rouille verte après application du sol sur une surface décapée à l'acide phosphorique dans des conditions d'immersion en zone confinée, image prise après dépôt de peinture.**

Les produits de corrosion ont ensuite entraîné une dégradation rapide du système peinture, en diminuant son effet barrière. En effet, après environ 52000 h/cm d'immersion (environ 350 h), le module d'impédance chute d'une décade en passant d'environ  $2 \cdot 10^8$  à  $2 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ . Ce phénomène s'accompagne par l'apparition d'une deuxième boucle sur le diagramme de Nyquist (figure 3-110). Comme expliqué précédemment avec l'échantillon sablé, celle-ci peut être attribuée à l'apparition de phénomène de corrosion à l'interface substrat/peinture.

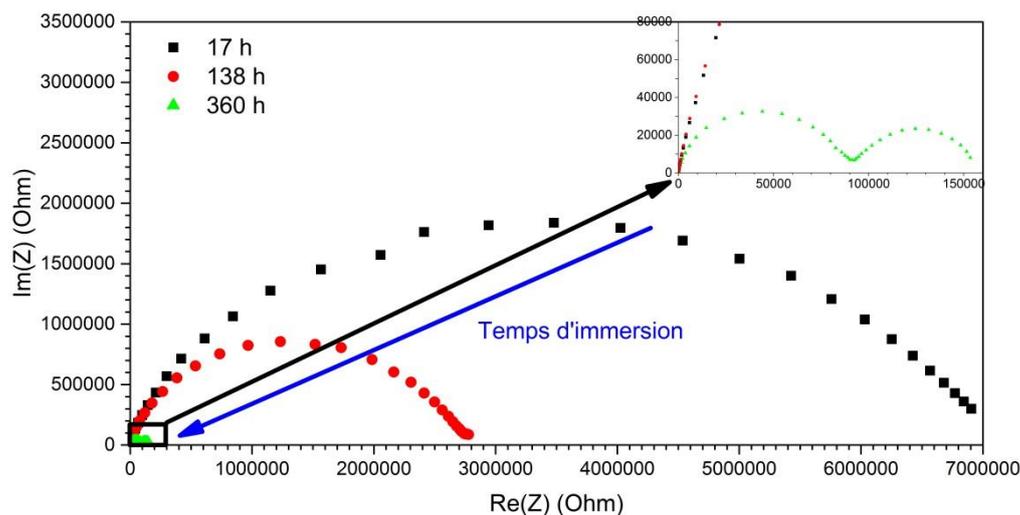


Figure 3-110 : Diagrammes de Nyquist pour un échantillon avec traitement de surface Wb9-5 (et mauvaise préparation de surface) en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C, carrés noirs : 17 heures, ronds rouges : 138 heures, triangles verts : 360 heures.

Après 350 h d'immersion ce système peinture ne serait donc plus efficace pour protéger le substrat, en raison d'une mauvaise préparation de surface. Ce résultat pourrait permettre d'expliquer la dégradation relativement rapide de ce système peinture dans l'enceinte de brouillard salin (tableau 3-17). Dans ce cas une mauvaise préparation de surface aurait entraîné la formation de bulles après 300 h de vieillissement.

Pour le système peinture avec traitement de surface 2, il est probable que la raison pour expliquer le comportement de l'échantillon différent (représenté par les triangles verts vides sur la figure 3-108 (b)) soit similaire. En effet, même si cet échantillon a été réalisé par l'industriel et que les informations relatives à sa préparation de surface ne sont pas connues, les résultats sont en tous points identiques à ceux obtenus sur le gel avec une préparation de surface en zone confinée. La chute rapide du module d'impédance serait donc à attribuer à une mauvaise préparation de surface.

### III.3.1.3.c Traitement de surface par PVD

Les résultats pour les traitements de surface déposés par PVD sont visibles sur la figure 3-111. Pendant l'immersion le module d'impédance basse fréquence diminue pour les trois échantillons. Comme pour les autres systèmes peintures, cette baisse peut être attribuée à une diminution des propriétés barrières des revêtements, liée à une absorption d'eau par la peinture. Cependant, la vitesse de diminution et les évolutions des modules diffèrent entre échantillons. Cette reproductibilité limitée peut être attribuée au dépôt PVD, puisque les échantillons et conditions de réalisation des tests sont identiques par ailleurs. De plus, le chapitre 2 a permis de mettre en évidence une certaine disparité des propriétés des couches de nickel et d'oxyde de nickel en fonction de la position du substrat par rapport à la source plasma (voir résultats de la partie II.3.1 et la conclusion du chapitre II). Les épaisseurs notamment se sont révélées assez inhomogènes. Or ce

paramètre est d'une importance capitale. En effet, le développement des contraintes et la microstructure du revêtement peuvent évoluer pendant la croissance de la couche, ce qui peut modifier l'effet barrière du système. De plus, pour deux revêtements équivalents par ailleurs, une épaisseur plus importante signifie un niveau de protection plus important. Cette disparité dans les résultats d'évolution du module d'impédance est donc cohérente avec les résultats du chapitre 2 et la figure 2-68. Les épaisseurs allant d'environ 2  $\mu\text{m}$  à moins de 1  $\mu\text{m}$  en fonction de la position de l'échantillon dans le réacteur, il n'est pas étonnant d'avoir des résultats anticorrosion variables.

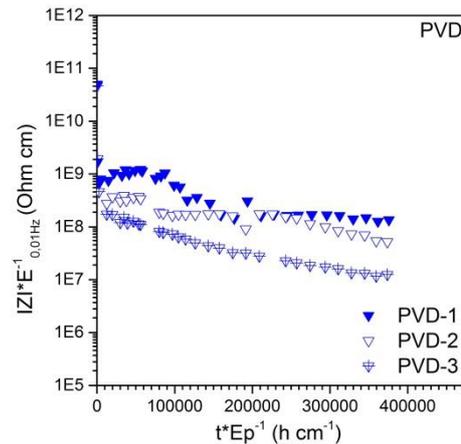


Figure 3-111 : Evolution du module d'impédance basse fréquence (à 0,01 Hz) en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C, pour 3 échantillons avec traitement de surface PVD, avec  $E_p$  représentant l'épaisseur des revêtements caractérisés.

Si les résultats semblent relativement inhomogènes, le niveau de performance moyen du système peinture barrière avec traitement de surface PVD semble correct, comparé au système avec sablage notamment. Dans le prochain paragraphe, une comparaison des niveaux de performance des systèmes peintures est réalisée.

#### III.3.1.3.d Comparaison des niveaux de performance

Pour cette étude, quatre traitements de surface différents ont donc été testés : (2) sablage, (4) gel, (6) PVD + gel et (9) traitement chimique 2. Tous les résultats sont résumés dans la figure 3-112. Les échantillons au comportement singulier, lié à une mauvaise préparation de surface n'ont été utilisés pour calculer les modules d'impédance moyens. Cette figure permet de conclure sur le niveau de performance relatif des systèmes peinture en immersion. Le traitement de surface le plus approprié serait le traitement chimique 2 développé par SOCOMORE et le moins performant serait le sablage. Les performances des deux autres systèmes peintures sont assez proches, même si le dépôt PVD semble légèrement moins efficace (surement en raison d'un manque d'homogénéité en épaisseur des dépôts de Ni et de NiO).

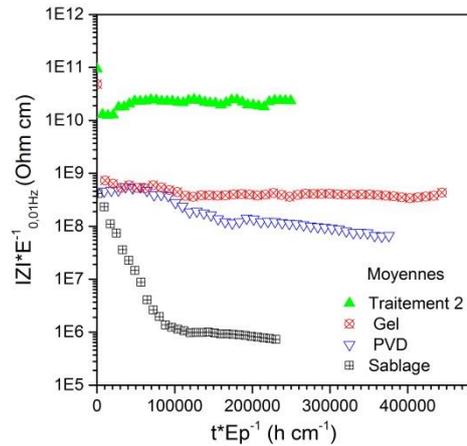


Figure 3-112 : Évolution des modules d'impédance moyens basse fréquence (à 0,01 Hz) en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C, pour des échantillons, sablés : carrés noirs, avec préparation de surface PVD : triangles bleus inversés, avec gel : ronds rouges et avec préparation de surface 2 : triangles bleus, avec  $E_p$  représentant l'épaisseur des revêtements caractérisés.

Pour compléter cette étude, le vieillissement des échantillons pourrait être continué. En effet, à part pour les échantillons sablés déjà corrodés, les revêtements possèdent un module d'impédance encore relativement élevé après plus de 3000 h d'immersion, supérieur à  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ . À titre de comparaison, des valeurs variant de  $1,2 \cdot 10^{10}$  à  $8 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  ont été trouvées par Fredj *et al.* [221] pour des peintures époxy-amine bicomposantes de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, vieilles dans de l'eau de mer artificielle à température ambiante pendant 4800 heures.

Afin de réaliser un test accéléré, des scarifications ont été effectuées sur de nouveaux échantillons. Le degré de corrosion,  $c$  déterminé selon l'équation (19), a ensuite été mesuré pendant le vieillissement de ceux-ci dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C. Les résultats sont présentés sur la figure 3-113.

Cette figure montre que cet essai n'est pas adapté pour juger de l'efficacité des systèmes peintures barrière. En effet, la corrosion se développe le long des scarifications, à la même vitesse pour tous les échantillons, indépendamment du traitement de surface (environ 2  $\mu\text{m}/\text{heure}$ ). Ce résultat n'est pas surprenant, compte tenu du caractère barrière de la peinture. Le substrat n'étant pas protégé au niveau des incisions, l'acier peut se corroder librement. Cet essai est logiquement adapté à la caractérisation de revêtements électroactifs, comme le PRZ. Ces résultats sont présentés dans la partie III.3.2.3.

Au contraire, le suivi du module d'impédance basse fréquence s'est montré particulièrement efficace pour caractériser les différents systèmes peintures barrières. Les résultats ont pu être comparés avec succès à la littérature, ce qui a permis d'obtenir un certain nombre d'informations. Les échantillons sablés ont obtenu les moins bons résultats, en raison d'une pollution de la surface métallique et/ou d'un manque de recouvrement de la peinture (à cause de la rugosité du substrat ou de la nature poreuse/vieille de la peinture). Les deux traitements de surface chimique, déposé par voies sol-gel et « traitement 2 » permettent d'augmenter la durabilité des systèmes peintures. Cependant la préparation de surface doit être réalisée avec une grande précaution. Finalement, le traitement PVD permet d'obtenir des résultats honorables, bien qu'un travail d'optimisation serait nécessaire pour améliorer son homogénéité. En effet, un revêtement plus épais et d'épaisseur constante permettrait d'augmenter sensiblement ses performances.

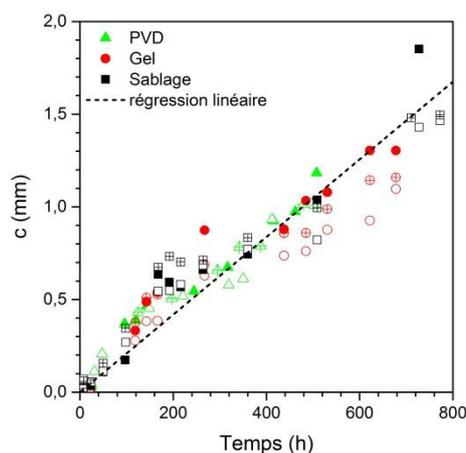


Figure 3-113 : Évolution du degré de corrosion de systèmes peintures barrières incisées en fonction, du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22°C et du traitement de surface ; ronds rouges : gel, carrés noirs : sablage, triangles verts : PVD, ligne pointillée : régression linéaire pour tous les échantillons de pente  $2,03 \cdot 10^{-3}$  mm/h (écart type =  $2 \cdot 10^{-5}$  mm/h et  $r^2 = 0,998$ ).

Ces résultats, relatifs au système barrière sont approfondis dans la partie III.4. Avant d'aborder cette discussion, une première approche de modélisation de la réponse des systèmes peinture par des circuits électriques équivalents est présentée.

#### III.3.1.4 Première approche de modélisation par des CEE

Dans cette partie, le travail réalisé est présenté dans son état actuel d'avancement. L'effort est porté en particulier sur l'explication de la démarche. Plusieurs interprétations des résultats obtenus sont aussi proposées.

##### III.3.1.4.a Réponse du substrat

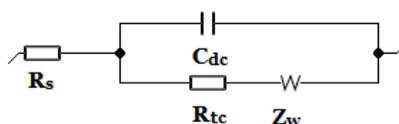


Figure 3-114 : Circuit électrique équivalent de Randles,  $R_s$  : résistance de la solution,  $C_{dc}$  : capacité de la double couche,  $R_{tc}$  : résistance au transfert de charge,  $Z_w$  : impédance de Warburg.

Avant de modéliser la réponse des systèmes peinture, le substrat en acier a été caractérisé. Pour cela, le circuit électrique équivalent de Randles [273], bien connu dans la littérature, a été utilisé. Celui-ci est constitué d'une résistance en série ( $R_s$ ) avec un circuit composé d'une capacité ( $C_{dc}$ ) en parallèle avec une résistance ( $R_{tc}$ ) et une impédance de Warburg ( $Z_w$ , schéma de la figure 3-114). La première résistance  $R_s$ , représente la résistance de l'électrolyte. Pour cette étude une

solution saline à 30g/L est utilisée, la valeur de cette résistance est donc très faible. La capacité  $C_{dc}$  représente la capacité de polarisation du substrat, lié à la présence d'une double couche à l'interface métal électrolyte.  $R_{tc}$  modélise la résistance au transfert de charge entre la surface et l'électrolyte et  $Z_w$  (impédance de Warburg) modélise les phénomènes de diffusion des espèces nécessaires à la corrosion.

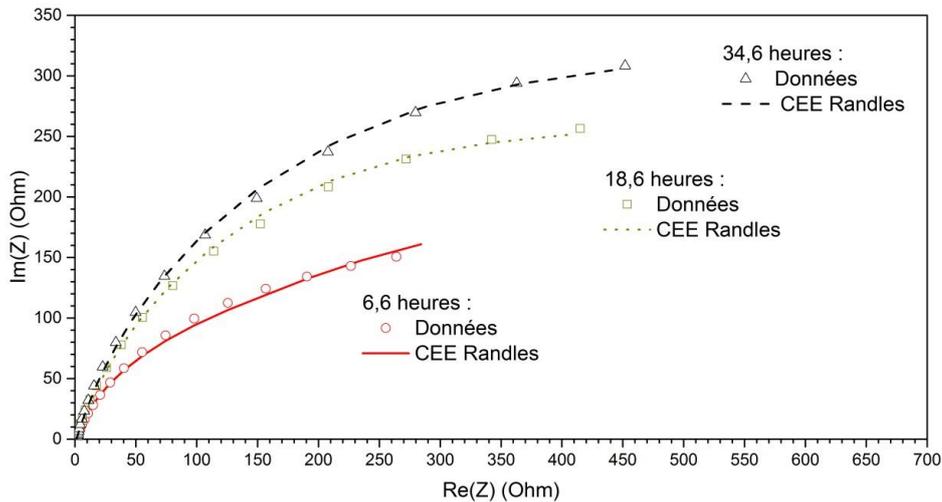


Figure 3-115 : Évolution du diagramme de Nyquist de l'acier dans une solution de NaCl à 30 g/L à 22°C en fonction du temps d'immersion et modélisation par un circuit électrique équivalent de Randles.

Comme expliqué précédemment, pour améliorer la modélisation et pour rendre compte des hétérogénéités de surface et du caractère « non idéal » des dipôles,  $C_{dc}$  et  $Z_w$  ont été remplacés par des éléments à phase constante (CPE), notés respectivement  $Q_{dc}^{adc}$  et  $Q_w^{aw}$ . Les exposants  $\alpha_{dc}$  et  $\alpha_w$  sont compris entre -1 et 1. En fonction de leur valeur, les CPE présentent un comportement équivalent à une inductance ( $\alpha = -1$ ), une résistance ( $\alpha = 0$ ), une impédance de diffusion de Warburg ( $\alpha = 0,5$ ) ou une capacité ( $\alpha = 1$ ). Finalement les résultats obtenus sont présentés sur le tableau a17-27 de l'annexe 16 et la figure 3-115.

Le circuit électrique équivalent de Randles permet de modéliser fidèlement les mesures expérimentales. Les courbes en traits pleins et pointillés sur la figure 3-115 sont en effet très proches des points expérimentaux. Par ailleurs, les coefficients  $\alpha_{dc}$  et  $\alpha_w$  avoisinent respectivement 1 et 0,5 ce qui est cohérent avec l'existence de processus capacitif (capacité de la double couche) et diffusif (impédance de diffusion de Warburg).

Ce CEE est utilisé dans la modélisation des systèmes peinture, lorsque ceux-ci sont dégradés et qu'ils n'assurent plus leur protection barrière. Dans les prochains paragraphes, les résultats issus des modélisations pour les systèmes peinture avec traitement de surface, par sablage, déposé par voie sol-gel et PVD sont présentés.

## III.3.1.4.b Système peinture avec traitement de surface par sablage

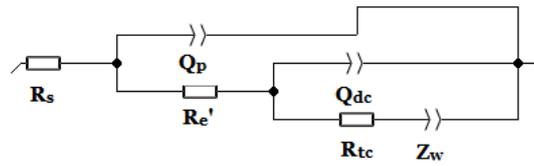


Figure 3-116 : CEE utilisé pour le système peinture avec traitement de surface par sable,  $R_s$  : résistance de la solution,  $Q_p$  : capacité du revêtement,  $R_{e'}$  : résistance au passage du courant à travers les pores du revêtement,  $Q_{dc}$  : capacité de la double couche,  $R_{tc}$  : résistance au transfert de charge,  $Z_w$  : impédance de Warburg.

Afin de réussir à modéliser la réponse du système peinture avec traitement de surface par sablage, le CEE de la figure 3-116 a été utilisé. La figure 3-117 représente l'évolution du diagramme de Nyquist de cet échantillon, ainsi que les modélisations correspondantes, alors que les valeurs des différents dipôles sont données dans le tableau a17-28 de l'annexe 16. Plusieurs remarques peuvent être formulées sur ces résultats.

Premièrement, la réponse du système peut être modélisée par un CEE similaire à celui proposé par Beaunier et *al.*[271] pour une peinture poreuse et défectueuse. En effet, afin d'avoir une représentation convenable des données expérimentales, l'emploi d'une capacité de double couche à la surface du substrat acier et d'une impédance de Warburg est nécessaire, ce qui indique la présence de phénomènes de corrosion à l'interface peinture acier dès le début du vieillissement.

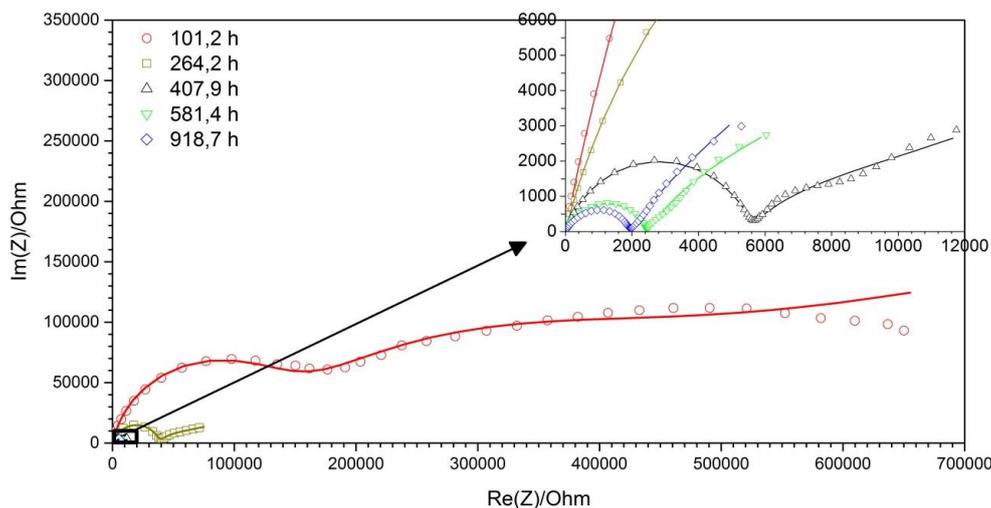


Figure 3-117 : Évolution du diagramme de Nyquist du système peinture avec traitement de surface par sablage dans une solution de NaCl à 30 g/L à 22°C en fonction du temps d'immersion et modélisation par un circuit électrique équivalent de la figure 3-116.

Deuxièmement, les valeurs des dipôles présentées dans le tableau a17-28 de l'annexe 16 peuvent être discutées. La résistance au transfert de charge  $R_t$  est négligeable pour cet échantillon.

Ce dipôle aurait pu être supprimé du CEE. Par ailleurs, la capacité  $Q_p$  attribuée à la peinture augmente grandement au cours du vieillissement en passant de  $9,5.10^{-9}$  à  $546,0.10^{-9} \text{ F.s}^{(\alpha-1)}$ . Cette progression ne peut être seulement attribuée à une prise en eau du revêtement. Il est probable que cette capacité regroupe outre la capacité liée à la prise en eau de la peinture, une capacité de double couche. Des produits de corrosion sont en effet visibles en surface de la peinture (figure 3-104). Ceux-ci pourraient entraîner la formation de cette deuxième double couche aux interfaces électrolyte/produits de corrosion. Les variations des autres paramètres semblent a priori cohérentes, même si un travail d'analyse plus poussé serait nécessaire.

III.3.1.4.c *Système peinture avec traitement de surface déposé par voie sol-gel*

La réponse du système peinture avec traitement de surface déposé par voie sol-gel est modélisée grâce aux CEE de la figure 3-118.

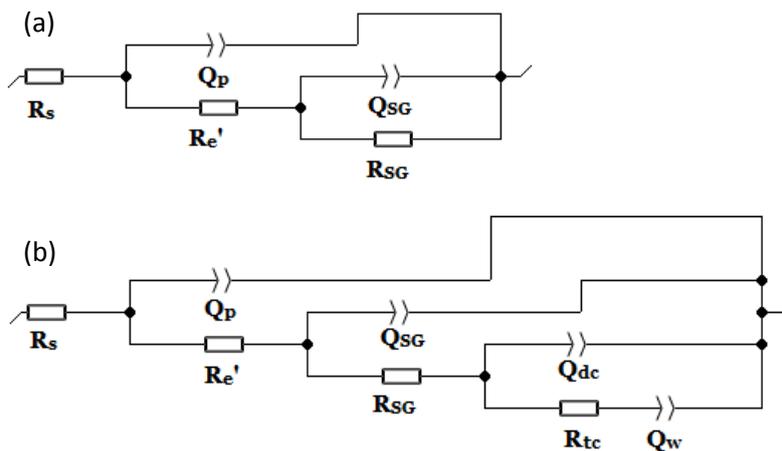
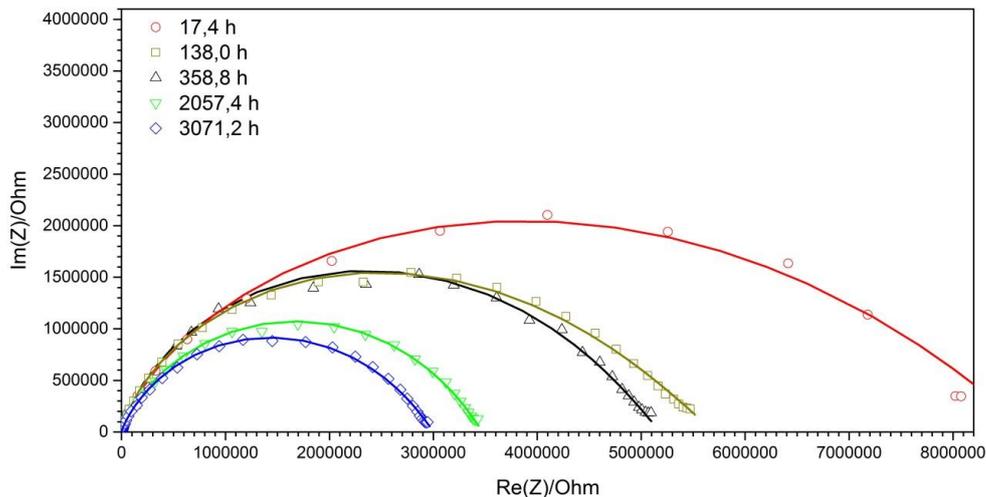


Figure 3-118 : (a) : CEE utilisé pour le système peinture avec traitement de surface déposé par voie sol-gel,  $R_s$  : résistance de la solution,  $Q_p$  : capacité du revêtement,  $R_e'$  : résistance au passage du courant à travers les pores du revêtement,  $Q_{sg}$  : capacité liée à la présence du gel,  $R_{sg}$  : résistance liée à la présence du gel, (b) CEE utilisée lorsque l'interface est touchée par la corrosion,  $Q_w$  : impédance de Warburg.

Les évolutions des valeurs des dipôles en fonction du temps d'immersion sont présentées dans le tableau a17-29, pour les échantillons réalisés sans apparition de RV. Dans ce cas, cinq éléments sont nécessaires pour qu'il y ait une bonne concordance entre le modèle et les données expérimentales (figure 3-119).

Une capacité  $Q_{sg}$  et une résistance  $R_{sg}$  ont été ajoutées à la capacité du revêtement  $Q_p$  et à la résistance au passage du courant dans les porosités de la peinture  $R_e'$ . Ces deux dipôles pourraient être liés au fait que le gel ait des propriétés électrochimiques différentes de la peinture. Cette couche réagirait ainsi différemment au vieillissement, notamment à la prise en eau et aux sollicitations électriques ce qui modifierait la réponse globale du système. Il est aussi probable que le gel en réagissant avec la peinture (formation de liaisons covalentes entre groupements époxy amines) ait entraîné la formation d'une interphase, ce qui pourrait entraîner une modification des propriétés du revêtement. Ce genre de CEE possédant des capacités et résistance en parallèle en cascade a été

utilisé dans la littérature, pour modéliser des revêtements possédant des propriétés différentes suivant leur épaisseur. Par exemple, Zheludkevich et al. [274], [275] ont justifié cette démarche en faisant l'hypothèse que leur revêtement de  $ZrO_2$  déposé par voie sol-gel ( $Zr(OBu^n)_4$  / n-butanol / acide acétique) possédait une partie poreuse en surface, une couche intermédiaire et une interface entre le métal et le revêtement. Dans notre étude, ce CEE permet de modéliser parfaitement la réponse des échantillons n'ayant pas formé de RV après dépôt du sol, comme cela est visible sur la figure 3-119.



**Figure 3-119 : Évolution du diagramme de Nyquist du système peinture avec traitement de surface déposé par voie sol-gel dans une solution de NaCl à 30 g/L à 22°C en fonction du temps d'immersion et modélisation par un circuit électrique équivalent de la figure 3-118 (a).**

Pour l'échantillon réalisé en condition non optimale (apparition de RV après dépôt du sol), de nouveaux dipôles ont dû être ajoutés au CEE pour modéliser les données expérimentales après 287,0 h d'immersion (figure 3-118 (b) et tableau a17-30 de l'annexe 16). En effet, comme cela est visible sur la figure 3-120, un deuxième demi-cercle apparaît sur le diagramme de Nyquist à partir de 358,4 h. Celui-ci est attribué aux phénomènes de corrosion à l'interface substrat-revêtement, qui sont modélisés par, la capacité de double couche, la résistance au transfert de charge et l'impédance de Warburg. Cependant, pour ce dernier dipôle, le coefficient  $\alpha_w$  est plus proche de 0 que de 0,5 (tableau a17-30). Le CEE pourrait donc être simplifié en supprimant cette impédance, de nature plutôt résistive, positionnée en série avec la résistance  $R_{tc}$ , qui pourrait être liée à un contrôle de la cinétique de corrosion par transfert de charge.

Dans ces conditions, la présence de RV à l'interface entre l'acier et le gel augmente le nombre d'interfaces et modifie principalement la réponse électrochimique de la couche de gel, la réponse de la peinture restant inchangée. L'apparition de RV pendant l'application du sol dégrade donc les propriétés du système peinture+gel en favorisant la formation de phénomènes de corrosion après 287,0 h d'immersion et en diminuant la durabilité de l'effet barrière de l'ensemble.

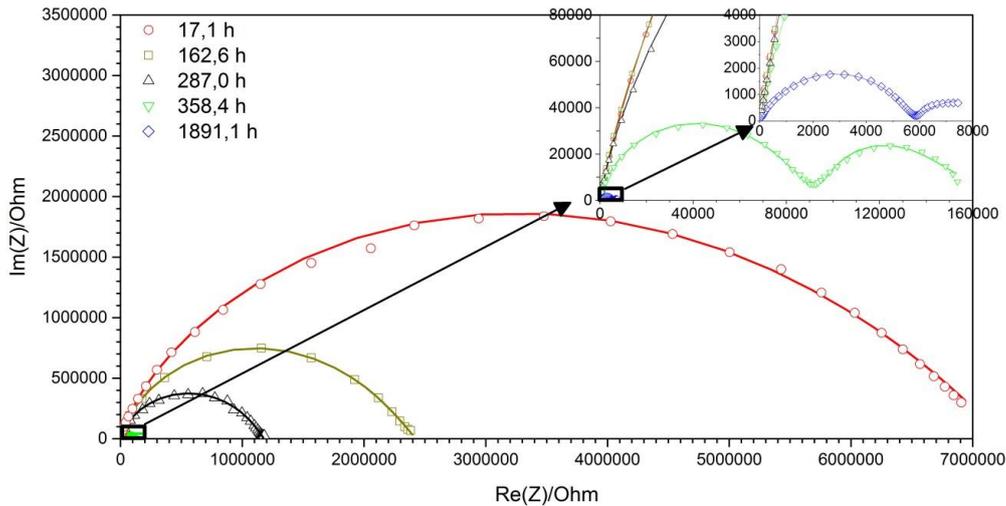


Figure 3-120 : Évolution du diagramme de Nyquist du système peinture avec traitement de surface déposé par voie sol-gel dans une solution de NaCl à 30 g/L à 22°C en fonction du temps d’immersion et modélisation par un circuit électrique équivalent de la figure 3-118 (a), puis de la figure 3-118 (b) après 287 heures de vieillissement.

III.3.1.4.d Système peinture avec traitement de surface déposé par PVD

Le système PVD a été modélisé par un CEE équivalent à celui proposé pour les échantillons avec traitement de surface réalisé par sol-gel (figure 3-121). Initialement, cinq dipôles sont nécessaires pour représenter le système (figure 3-121 (a) et tableau a17-31). Une capacité  $Q_{PVD}$  et une résistance  $R_{PVD}$  sont ajoutées pour avoir une bonne concordance avec les données expérimentales, très certainement pour représenter la réponse des couches de nickel et d’oxyde de nickel. Les capacités, valeurs de  $\alpha$  et résistance  $R_{PVD}$  sont du même ordre de grandeur que dans le cas de la couche de gel déposée avant la peinture.

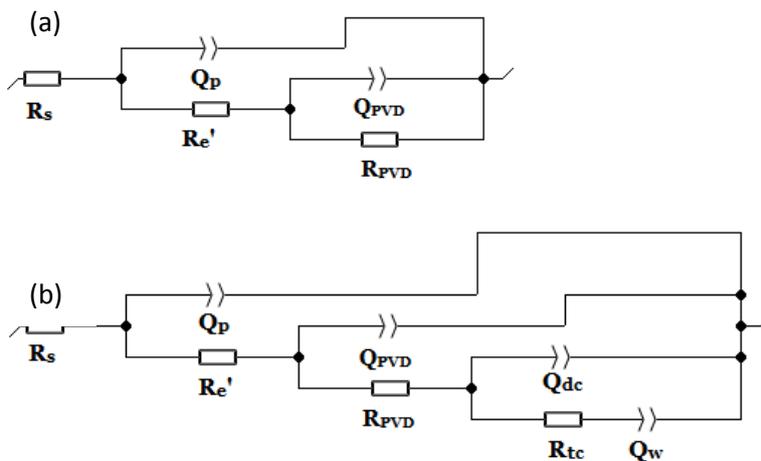


Figure 3-121 : CEE utilisé pour le système peinture avec traitement de surface déposé par PVD,  $R_s$  : résistance de la solution,  $Q_p$  : capacité du revêtement,  $R_e'$  : résistance au passage du courant à travers les pores du revêtement,  $Q_{PVD}$  : capacité liée à la présence du dépôt PVD,  $R_{PVD}$  : résistance liée à la présence du dépôt PVD, (b) CEE utilisée lorsque l’interface est touchée par la corrosion,  $Q_w$  : impédance de Warburg.

Puis, à partir de 1758,4 h, huit dipôles sont utilisés pour représenter la réponse de l'échantillon (figure 3-121 (b) et tableau a17-31). A partir de ce moment, deux CPE ainsi qu'une résistance ont été utilisés pour modéliser les phénomènes de corrosion. L'évolution de ces CPE est remarquable, puisque les valeurs des coefficients  $\alpha_{dc}$  lié à la double couche et  $\alpha_w$  lié à l'impédance de Warburg évoluent avec le temps d'immersion. Le CPE lié à la présence d'une double couche représente bien initialement une capacité, mais  $\alpha_{dc}$  diminue ensuite, pour devenir égal à 0,5 après 4131 heures d'immersion. Parallèlement à cette évolution,  $\alpha_w$  change aussi pour passer de 0 (caractère résistif) à 0,51 (caractère diffusif). Ces résultats surprenants pourraient indiquer un changement de la nature de l'interface entre le revêtement et l'acier qui pourrait être lié à la nature du couplage galvanique existant entre la couche de nickel et le substrat acier. Pour appuyer cette théorie des essais complémentaires, ainsi qu'une étude plus poussée de nos résultats seraient nécessaires. Il est en effet à noter qu'il est délicat de traiter le substrat et le revêtement PVD comme deux couches superposées. En effet, l'implantation ionique de Ni constitue une modification de la surface de l'acier. Ensuite le dépôt de nickel, puis d'oxyde de Nickel vont introduire des interfaces supplémentaires. La réponse électrochimique de ce système est probablement complexe à élucider finement. Enfin, il est également possible que l'épaisseur totale déposée n'ait pas été tout à fait suffisante pour assurer un recouvrement complet de l'acier. Ce point pourrait être amélioré.

Toutefois, le dépôt PVD permet d'améliorer la durabilité de l'effet barrière de la peinture (comparé au système sablé ou au gel en présence de RV). Cependant, après 1758,4 heures la réponse du système change en raison de l'apparition de phénomène de corrosion. Ceux-ci ne sont toujours pas apparus pour le système avec traitement de surface par voie sol-gel après plus de 5000 heures d'immersion. Ce candidat semble donc être la meilleure solution pour améliorer la durabilité de la peinture.

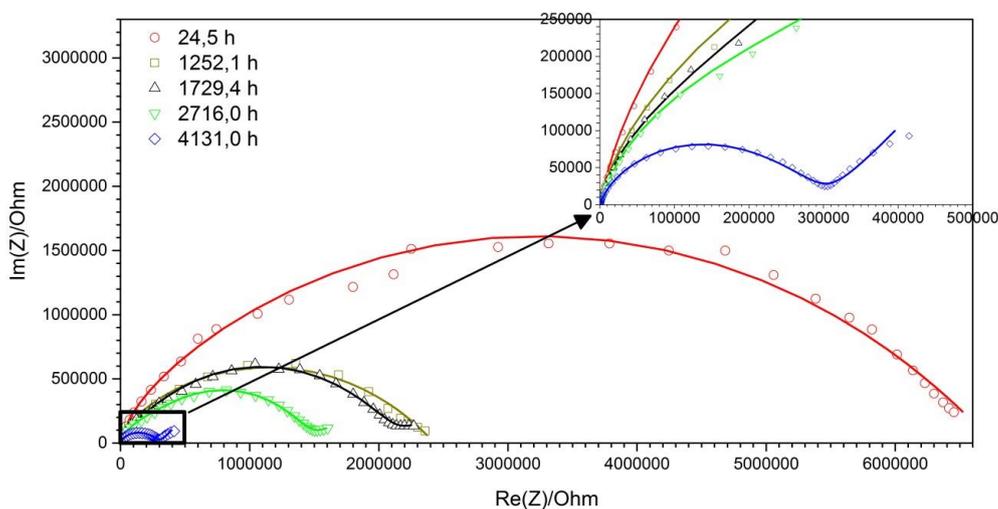


Figure 3-122 : Évolution du diagramme de Nyquist du système peinture avec traitement de surface déposé par PVD dans une solution de NaCl à 30 g/L à 22°C en fonction du temps d'immersion et modélisation par un circuit électrique équivalent de la figure 3-121.

III.3.1.4.e Cinétique de sorption grâce à l'équation de Brasher et Kingsbury [227]

Les valeurs des capacités des revêtements  $Q_p$  (tableau a17-28, tableau a17-29, tableau a17-30 et tableau a17-31 de l'annexe 16) ont été utilisées pour calculer les cinétiques de sorption des différents systèmes peinture, à partir de l'équation de Brasher et Kingsbury [227]. Afin de prendre en compte le fait que les charges de la peinture n'absorbent pas d'eau, la concentration pigmentaire volumique de la peinture a été estimée par traitement d'image MEB. Un pourcentage de 47 % en charge a été trouvé (5 images MEB avec des pourcentages volumiques compris entre 44 et 49,8%, écart type de 0,8). Finalement, la fraction d'eau dans la peinture,  $\chi_v$ , a été calculée grâce à l'équation modifiée (45), avec  $\varepsilon_{H_2O}$  la constante diélectrique de l'eau.

$$\chi_v (\%) = \frac{\log\left(\frac{Q_p(t)}{Q_p(0)}\right)}{\log \varepsilon_{H_2O}} \times 53 \quad (45)$$

Les résultats sont présentés sur la figure 3-123 par des symboles. Les courbes des figures (a) et (b) ont été obtenues par modélisation en utilisant la résolution mathématique de Crank (équation (46)) [276] de l'équation de Fick.

$$M_t = M_\infty \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left\{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right\}\right) \quad (46)$$

Avec :

$M_t$  : la masse d'eau absorbée à l'instant  $t$ ,  $M_\infty$  : la masse d'eau absorbée lorsque l'échantillon est saturé (variable d'ajustement),  $D$  : le coefficient de diffusion (variable d'ajustement),  $t$  : le temps et  $l$  : l'épaisseur du matériau.

Dans cette équation, l'hypothèse d'une diffusion en une dimension dans l'épaisseur d'une plaque depuis ses deux surfaces libres est faite. Dans notre étude, les revêtements absorbent une certaine quantité d'eau depuis la surface en contact avec l'électrolyte seulement. En raison de la symétrie du système, notre problème revient à solutionner l'équation (46) avec une peinture deux fois plus épaisse qu'elle ne l'est réellement. C'est pourquoi dans la formule de Crank,  $l$  a été remplacé par  $2l$ .

Comme déjà évoqué lors de l'étude de  $Q_p$ , pour l'échantillon sablé (figure (a)), l'évolution n'est pas cohérente avec une cinétique de sorption. En effet, la peinture reprendrait plus de 55% en eau. Or, des essais sur film libre ont été réalisés et une concentration à saturation d'environ 5,2% (écart type de 0,5) a été obtenue (sorption réalisée par suivi gravimétrique après séchage de 2 feuillets de peinture d'environ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans un dessiccateur, puis immersion dans une solution de NaCl à 30g/L à 22°C). Cet écart entre la concentration à saturation mesurée par SIE et par suivi gravimétrique est très important, ce qui confirme que la capacité considérée  $Q_p$  n'est pas

seulement liée au revêtement, mais qu'elle regroupe d'autres phénomènes capacitifs, de type double couche par exemple.

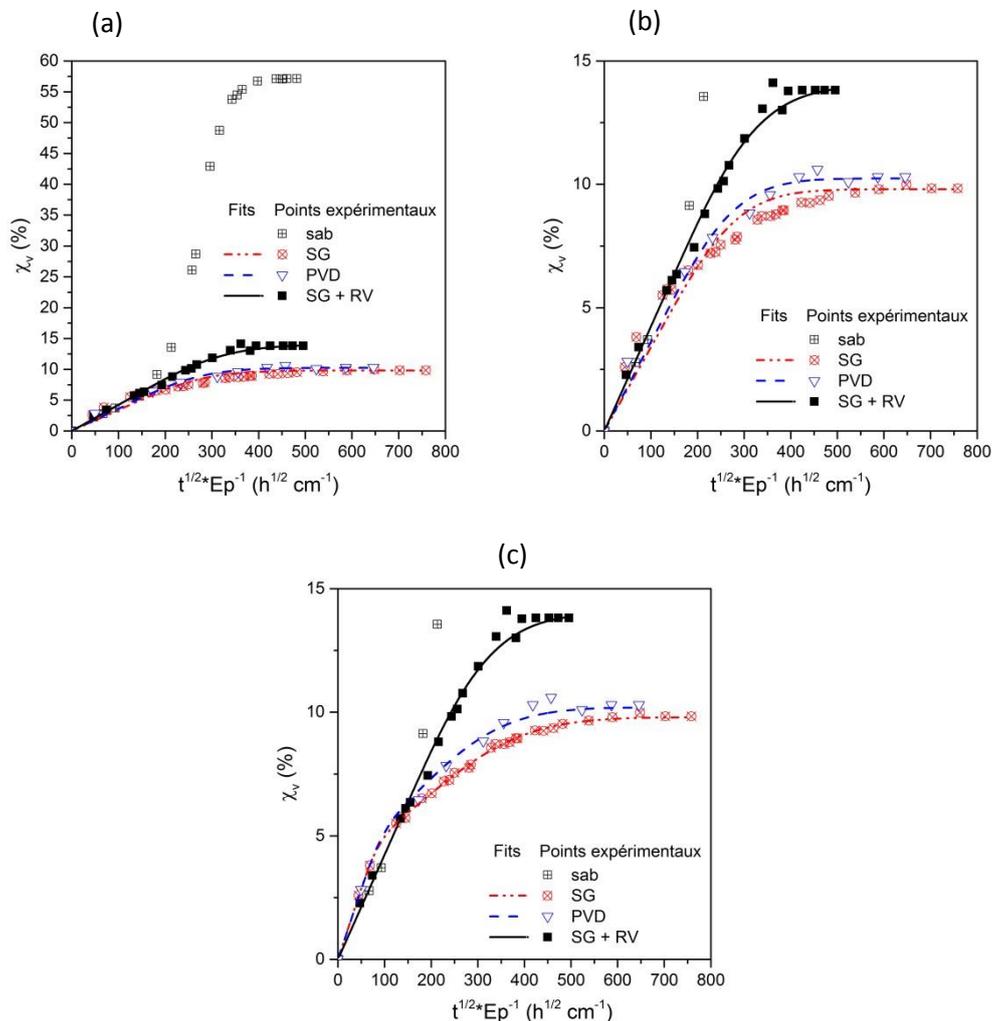


Figure 3-123 : (a) courbes de sorption pour 4 systèmes peinture différents, (b) fits par une loi de type Fick, (c) fits par une loi de type dual Fick pour les échantillons avec traitement de surface par PVD (courbe bleue) et sol-gel (courbe rouge).

Pour les trois autres échantillons, la valeur de concentration à saturation est aussi plus élevée lorsqu'elle est calculée à partir de l'équation de Brasher et Kingsbury que par suivi gravimétrique. Ce résultat est souvent obtenu dans la littérature. Par exemple Nguyen [267] a trouvé une concentration à saturation de 10 % via l'équation de Brasher et Kingsbury contre 4% par suivi gravimétrique. Selon cet auteur, cet écart peut être expliqué par l'évolution du CPE au cours du temps d'immersion et notamment de son exposant  $\alpha_p$  qui diminue. Dans ce cas, l'équation de Brug [272] devrait être utilisée, puisque l'unité des CPE ( $Q_p$ ) n'est pas homogène à une capacité. Dans son étude, les concentrations à saturation calculée par cette méthode se sont révélées similaires à celles obtenues par suivi gravimétrique. Cependant, si un écart existe entre les deux modèles (Brug vs Brasher et Kingsbury) les évolutions sont identiques (figure 3-124). Dans la suite de l'étude, les concentrations calculées à partir de l'équation (45) ont été gardées afin de réaliser une étude qualitative permettant de comparer nos solutions.

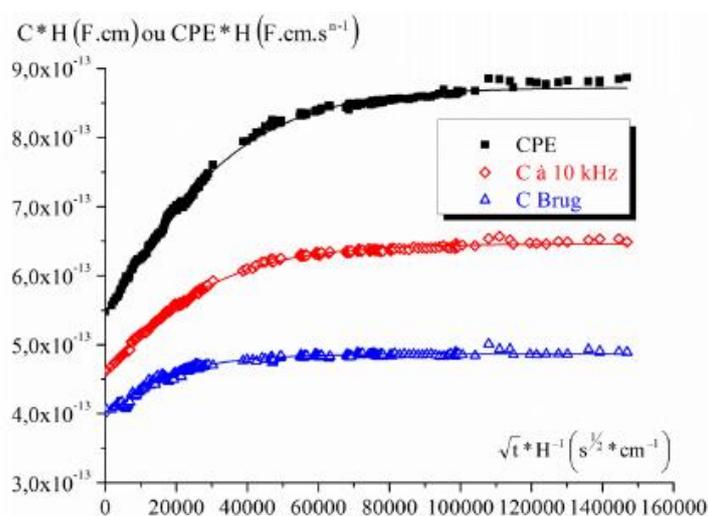


Figure 3-124 : Évolution des capacités mesurées à 10 kHz, du CPE ou calculées suivant l'équation de Brug en fonction de la durée d'immersion d'un film dans une solution de NaCl à 30g/l à 30°C [267].

Les résultats des modélisations visibles sur la figure 3-123 sont représentés dans le tableau 3-18. Pour les échantillons avec traitement de surface par voie sol-gel et PVD, un modèle de type dual Fick [277] a été utilisé afin de mieux représenter les données expérimentales pour de faibles temps d'immersion. En effet, au début de la sorption, l'équation (46) ne permet pas de modéliser de manière satisfaisante le système (figure 3-123 (b)). Cet écart de comportement par rapport à la loi de Fick pourrait être lié à la présence « d'eau libre » et « d'eau liée », diffusant à des vitesses différentes dans le revêtement. Il pourrait aussi être lié à un film de peinture aux propriétés non homogènes dans son épaisseur. Cette dernière hypothèse semble probable, puisque les CEE utilisés pour modéliser la réponse des systèmes peintures PVD et sol-gel ont nécessité l'emploi de deux dipôles ( $Q_{PVD}$  et  $R_{PVD}$  ou  $Q_{sg}$  et  $R_{sg}$ ) justifié justement par la présence d'une interphase et/ou d'une couche de nature différente (Ni/NiO et gel).

Tableau 3-18 : Résultats des paramètres calculés pour réaliser les modélisations en considérant une diffusion de type Fick et dual Fick en fonction du traitement de surface envisagé.

Modèle considéré	Paramètres	Sol-Gel	Sol-Gel + RV	PVD
Fick	Cs (%)	9,8	14,0	10,2
	D (mm <sup>2</sup> /h)	7,9.10 <sup>-6</sup>	2,8.10 <sup>-6</sup>	19,6.10 <sup>-6</sup>
Dual Fick	Cs (%)	9,8	/	10,2
	Cs1 (%)	3,6	/	3,6
	D1 (mm <sup>2</sup> /h)	89,0.10 <sup>-6</sup>	/	177,0.10 <sup>-6</sup>
	D2 (mm <sup>2</sup> /h)	4,1.10 <sup>-6</sup>	/	12,7.10 <sup>-6</sup>

La figure 3-123 (c) représente les résultats obtenus en considérant un modèle dual Fick pour les échantillons avec traitement de surface sol-gel et PVD. Ce modèle n'a pas été utilisé pour le système avec RV puisque les données expérimentales sont bien prises en compte avec une loi de Fick. La concentration à saturation pour cet échantillon est supérieure (14% contre 10% de moyenne pour les deux autres). Cela pourrait être lié à la présence de la rouille verte en surface du substrat qui modifierait la nature de l'interface entre le gel et le substrat et pourrait aussi se charger en eau.

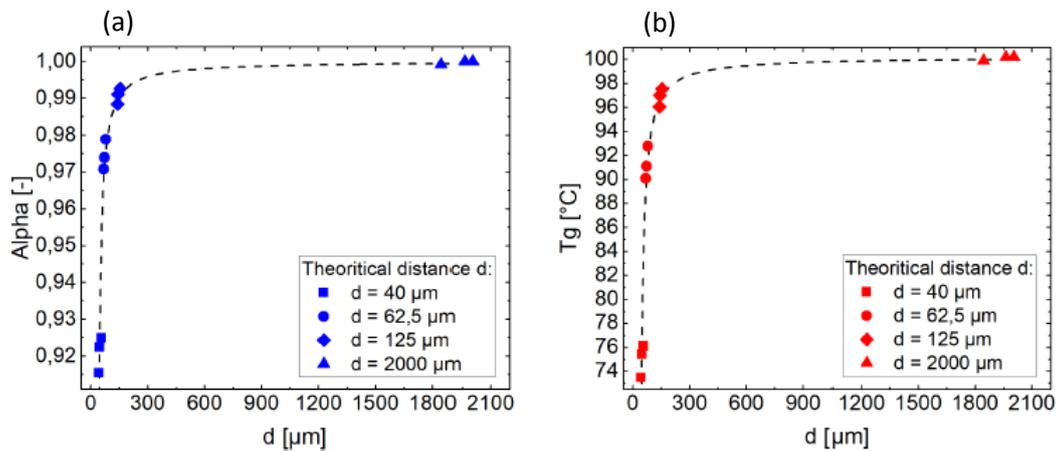


Figure 3-125 : Évolution (a) du degré de polymérisation et (b) de la température de transition vitreuse, d'une colle époxydique en fonction de la distance par rapport à l'interface [278].

Le comportement pour les systèmes sol-gel et PVD est similaire. L'ordre de grandeur des coefficients de diffusion semble cohérent dans les deux cas, puisque Nguyen *et al.* [279] ont reporté des valeurs proches de  $180 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{h}$  pour un film époxy modèle à 30°C. Une première cinétique rapide laisse place à une deuxième plus lente, après une prise en eau de 3,6 %. Cette deuxième cinétique pourrait être liée à la diffusion dans l'interphase créée par les traitements de surface. Les revêtements PVD et sol-gel permettraient de limiter la diffusion d'eau proche du substrat, ce qui se traduirait par une cinétique plus lente ( $D_2$  plus faible que  $D_1$ ) et une concentration à saturation plus faible que pour l'échantillon avec rouille verte.

Ces hypothèses mériteraient d'être vérifiées et approfondies. Pour cela, la méthode mise au point dans la thèse de R. Grangeat [278] pourrait être utilisée. Grâce à des fibres optiques, cet auteur a réussi à mesurer expérimentalement des gradients de propriété d'une colle époxydique suivant l'épaisseur (figure 3-125). Les résultats de son étude, soumis à publication, ont montré l'existence d'une zone moins polymérisée à l'interface substrat revêtement. Celle-ci serait liée à un phénomène de migration des groupements amines vers le substrat (figure 3-126). Il serait intéressant de reproduire ces essais avec nos échantillons afin d'évaluer l'influence des traitements de surface sur l'évolution du coefficient de diffusion d'eau avec le temps.

Cette approche de modélisation par des CEE ainsi que les parties « électrochimie » et « brouillard salin » sont spécifiques aux systèmes peintures barrières, contrairement aux tests d'adhérence qui ont aussi été réalisés pour les systèmes peinture avec PRZ. Dans la prochaine partie, tous les résultats obtenus pour ce système sont développés.

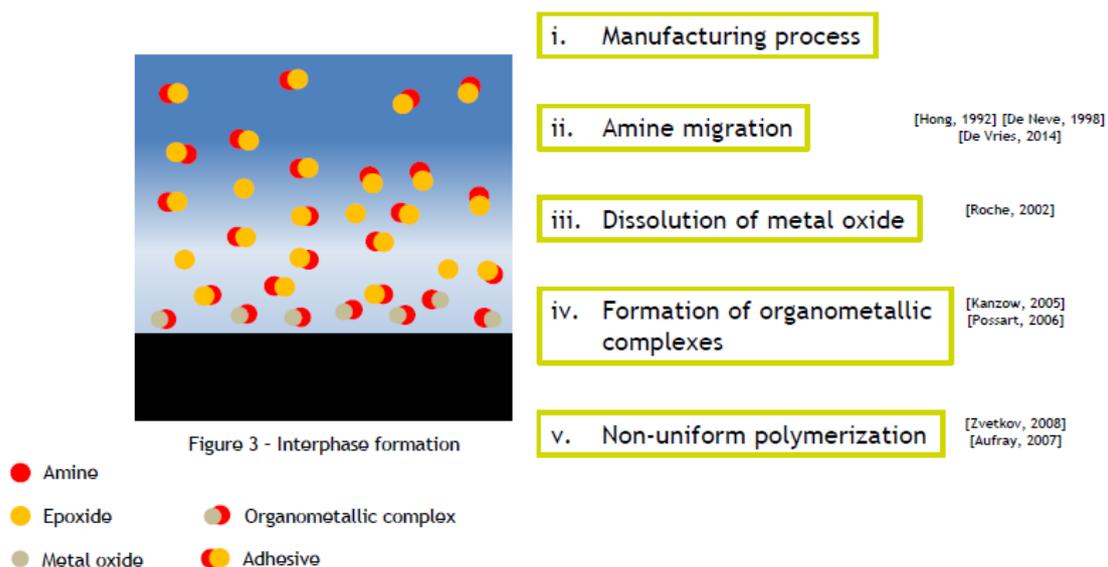


Figure 3-126 : Principe de formation d'une interphase pour un revêtement époxydique sur substrat métallique [278].

### III.3.2 Système peinture avec PRZ

#### III.3.2.1 Adhérence

##### III.3.2.1.a Cross-cut et adhérence plot

L'adhérence du PRZ a été évaluée, dans un premier temps, grâce aux essais d'adhérence plot et de cross-cut. Ces essais ont été réalisés avant immersion, mais aussi après immersion pour l'essai de cross-cut (immersion 14 jours dans l'eau douce selon ISO 2812). Quatre configurations différentes ont été testées. Le premier type d'échantillon est constitué du substrat acier, sur lequel une couche de peinture a été appliquée directement. Dans la deuxième configuration, une étape de sablage avant peinture a été ajoutée. Pour la troisième, le gel a été ajouté après sablage et avant peinture. Enfin, la dernière configuration est un échantillon sans sablage, mais avec gel et PRZ. Le traitement de surface PVD n'a pas été testé en raison de son effet barrière. La synthèse des essais est présentée dans le tableau 3-19.

Les résultats d'adhérence plot sont tous équivalents, puisqu'à chaque fois le faciès de rupture est de type adhésif entre le plot et la colle. Dans ce cas, l'adhérence entre le plot et la colle n'est pas suffisante pour caractériser celle de la peinture.

Les résultats de cross-cut, indiquent clairement l'effet bénéfique du sablage sur le système peinture. En effet, sans cette étape, le grade 1 est toujours dépassé avant immersion. Par ailleurs, après immersion, seul l'échantillon avec sablage et gel possède un grade inférieur à 1. Cependant, ces résultats après immersion doivent être discutés. En effet, les tests ont été réalisés seulement sur le primaire. Pour que celui-ci puisse agir, il est nécessaire que la peinture soit suffisamment poreuse, afin que le contact entre zinc, acier et électrolyte soit bon. Cette perméabilité favorise aussi le transport de l'électrolyte jusqu'à l'interface métal/revêtement. C'est pourquoi ce genre de primaire s'emploie toujours dans un système comprenant au moins un autre feuillet de peinture à effet barrière. De plus, ce système mixte, PRZ-barrière, n'est pas conseillé pour des applications en immersion, où

des phénomènes de lessivage peuvent se produire (voir partie bibliographique). Il n'est donc pas étonnant d'avoir une dégradation des performances du PRZ après immersion pour les systèmes 1 et 2. Par contre, ce vieillissement semble ne pas avoir modifié l'adhérence des systèmes 3 et 4 avec le gel. Il est possible que le traitement de surface constitue une couche suffisamment isolante pour gêner le couplage entre acier et zinc. Le substrat serait alors « protégé » par cette couche barrière, mais la peinture ne pourrait pas jouer son rôle de protection cathodique.

Tableau 3-19 : Résultats des essais de cross-cut avant et après immersion de 14 jours et d'adhérence plot pour le PRZ en fonction du traitement de surface.

N°	Type d'échantillons testés			Résultats		
	Sablage	Gel	Peinture PRZ	Adhérence plot (MPa)	Cross-cut avant immersion (grade)	Cross-cut après immersion (grade)
1			X	19,6 (100% Y/Z)	2	5
2	X		X	20,5 (100% Y/Z)	0	3
3	X	X	X	20 (100% Y/Z)	0	0
4		X	X	15,3 (100% Y/Z)	1 - 2	1 - 2

Ces essais ont été approfondis par une étude des contraintes résiduelles et des essais de flexion 4 points sous MEB.

III.3.2.1.b Contraintes résiduelles et flexion 4 points sous MEB

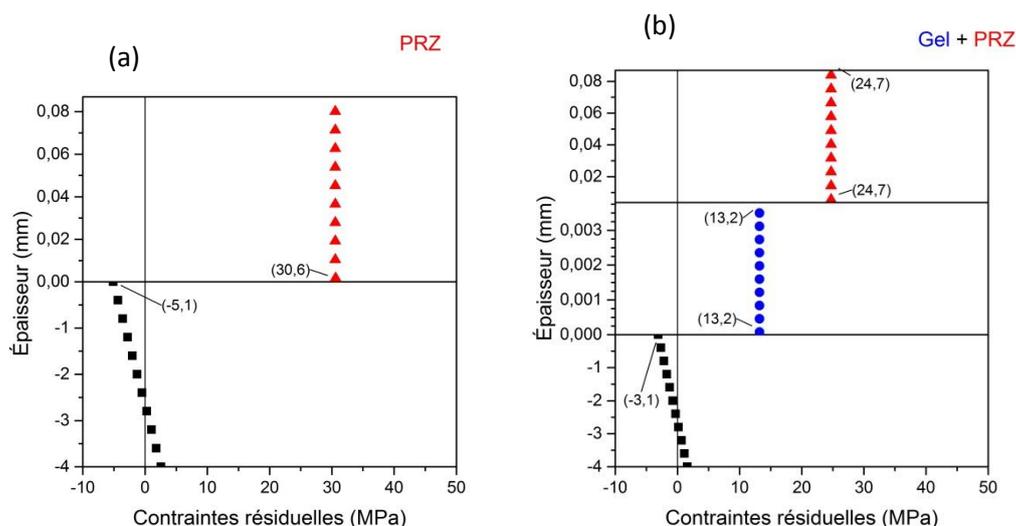


Figure 3-127 : Contraintes résiduelles du système peinture : (a) acier + PRZ et (b) acier + gel + PRZ (pour plus de visibilité, les échelles d'épaisseur sont différentes entre couches). Carrés noirs : substrat, triangles rouges : PRZ, ronds bleus : gel.

Comme pour la peinture barrière et pour les mêmes raisons, l'étude des contraintes a été réalisée sans sablage. Les résultats avec et sans gel hybride sont visibles sur la figure 3-127. Le niveau des contraintes est moins élevé lorsque le système peinture possède le traitement de surface déposé par voie sol-gel. Celui-ci permet de minimiser l'écart des contraintes entre couches et donc le risque de délamination. Il passe d'environ 36 MPa d'écart entre substrat et peinture à 10 et 11 MPa pour les interfaces acier/gel et gel/peinture, respectivement.

L'essai de flexion 4 points a été réalisé sur des échantillons sablés avec ou sans gel. La figure 3-128 présente l'évolution de la différence des contraintes entre couches, en fonction du déplacement des mors de la machine de flexion. Pour chaque point de la figure, l'essai de flexion a été stoppé afin d'observer l'échantillon au MEB. Plusieurs résultats peuvent être tirés de ces essais.

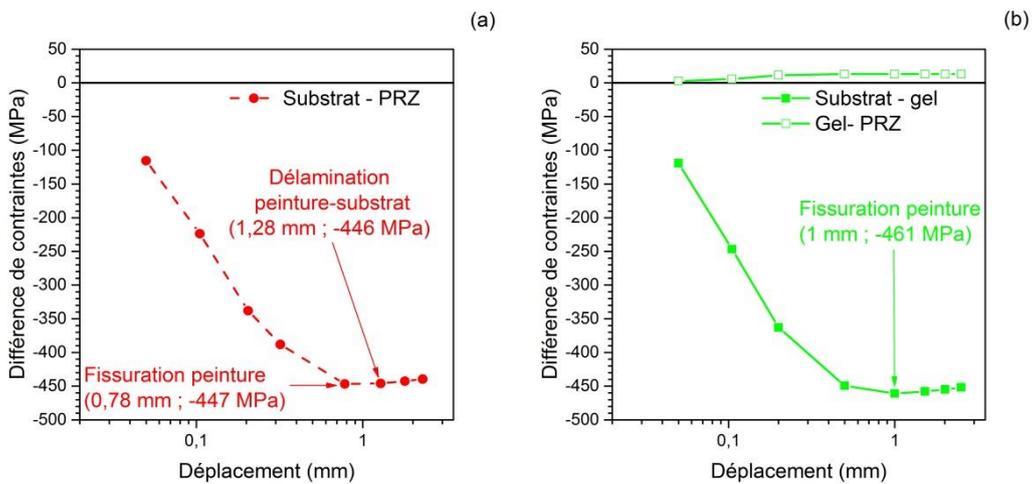


Figure 3-128 : Différence de contraintes entre couches du système peinture, (a) échantillon sans traitement de surface et (b) échantillon avec gel ; carrés pleins : interface substrat-gel, carrés vides : interface gel-PRZ.

Tout d'abord, le sablage semble fragiliser mécaniquement l'échantillon. En effet, lors de la flexion, des fissures apparaissent au niveau des particules abrasives incluses à la surface du matériau. Peu après, d'autres fissures apparaissent, au niveau du substrat dans des zones fissurées initialement par le décapage mécanique, ou proches des inclusions (figure 3-129). Ceci est certainement dû aux précontraintes de traction générées par le décapage à l'abrasif. Celles-ci pouvant dépasser 600 MPa en surface de l'acier selon Roman *et al.* [280].

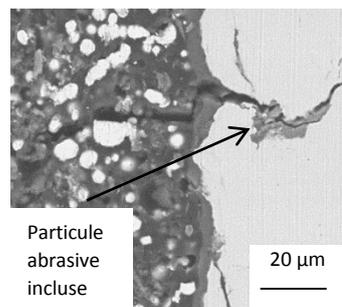


Figure 3-129 : Sablage + gel + Interzinc 52 : fissuration à partir d'une particule abrasive incluse, substrat à droite.

Ces précontraintes de traction n'ont pas été considérées dans le calcul des différences de contraintes de la figure 3-128 (comme déjà expliqué celles-ci sont difficilement mesurables avec la méthode développée). Le niveau des contraintes est donc certainement sous-évalué. Cependant les échantillons ont subi le même traitement de surface, ce qui rend la comparaison possible.

Dans les deux cas, la peinture se fissure pour des niveaux de déplacement et contrainte similaires. Pour le système sans gel hybride (figure (a)), la fissuration intervient pour un déplacement de 0,78 mm correspondant à une différence de contraintes entre substrat et peinture d'environ 447 MPa. Pour le deuxième système (figure (b)), cette fissuration intervient pour un déplacement légèrement plus important (déplacement de 1 mm). Compte tenu du caractère incrémental de l'essai, cet écart n'est pas significatif.

Après un déplacement de 1,28 mm, une délamination intervient entre le substrat et la peinture pour l'échantillon sans gel (figure 3-130). Cette fissure se propage ensuite tout au long de l'essai, laissant une grande surface de l'acier à nu, sans protection. Pour le deuxième échantillon, le comportement est différent. Après 1 mm de déplacement, de nouvelles fissures se développent dans la peinture perpendiculairement au substrat. Les interfaces acier/gel et gel/peinture restent intactes. Le gel permettrait donc d'améliorer l'adhérence entre la peinture et le substrat. Il est probable que ce résultat soit lié à la diminution de l'écart des contraintes entre couches (figure 3-128).

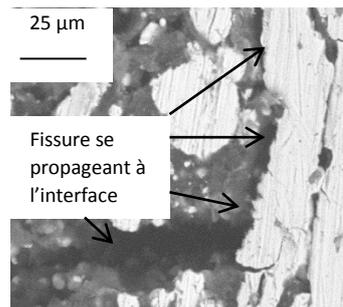


Figure 3-130 : Sablage + Interzinc 52 : fissuration le long de l'interface après 1,28 mm de déplacement, substrat à droite.

Pour le PRZ, le sablage permettrait à la fois d'améliorer l'adhérence de la peinture, tout en diminuant la résistance mécanique du système peinture. Le gel, de son côté, permettrait d'améliorer l'adhérence du PRZ. Cependant, les résultats de cross-cut après immersion tendent à montrer qu'il isolerait la peinture du substrat, ce qui rendrait la peinture inutile. Pour valider cette théorie, d'autres essais de caractérisation ont été réalisés.

### III.3.2.2 Brouillard salin

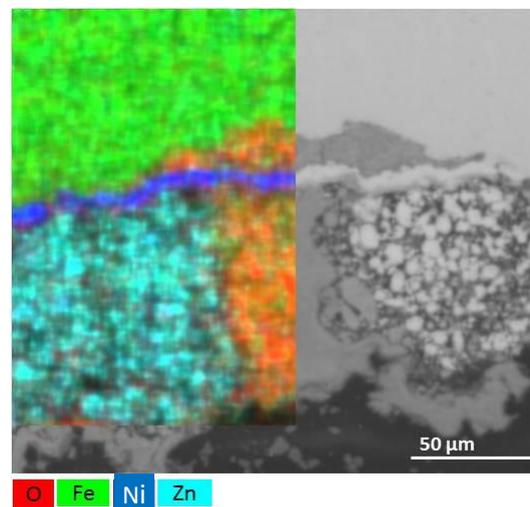
Pour le PRZ, les essais de vieillissement en brouillard salin ont été réalisés au laboratoire GeM. Un traitement d'image a été réalisé sur chaque échantillon pour différents temps de vieillissement. Les systèmes testés sont : (2) sablage, (3) sablage + gel, (7) sablage + PVD, (8) sablage + PVD + gel. Les systèmes (7) et (8) ont été choisis pour observer le comportement du revêtement PVD pendant le vieillissement, bien qu'industriellement cette solution ne soit pas envisagée, à l'heure actuelle. En effet, le revêtement PVD possède une couche d'oxyde de nickel isolante (voire



Les deux autres types d'échantillons possèdent un comportement singulier pour des PRZ. En effet, l'échantillon (7) (sablage + PVD) se corrode dès le début du vieillissement, au contraire de l'échantillon (8) (sablage + PVD + gel) qui est très peu endommagé après plus de 300 h de vieillissement.

Le premier comportement peut s'expliquer par un mauvais recouvrement du substrat par le dépôt PVD. En effet, la rugosité totale de l'acier après sablage est d'environ 60  $\mu\text{m}$ , alors que l'épaisseur du revêtement Ni+NiO ne dépasse pas 2  $\mu\text{m}$ . Cette théorie se confirme grâce à l'observation MEB, figure 3-132.

À ces endroits (zone rouge de la figure 3-132), un couplage peut se produire entre l'acier et le nickel. Ce couplage se produit d'autant plus facilement que le PRZ est poreux et que la diffusion de l'électrolyte jusqu'au substrat n'est pas gênée. Cette hypothèse est cohérente avec la figure 3-133 où de la corrosion est clairement visible à l'interface nickel/acier. Ce phénomène se rapproche du décollement cathodique expliqué dans la partie bibliographique (figure 3-80), sauf que, dans ce cas, la pile de corrosion se situe entre l'acier et le nickel (et non au niveau d'un défaut du revêtement).



**Figure 3-133 : Image MEB et analyse EDX, corrosion à l'interface acier/nickel due à un couplage galvanique pour un système sablage + PVD + PRZ après vieillissement au brouillard salin [264].**

L'échantillon (8) (sablage + PVD + gel) est très peu endommagé après plus de 300 h de vieillissement. Ce comportement se rapproche d'un système peinture de type barrière. Il pourrait s'expliquer par un recouvrement total du substrat par ce traitement mixte. En effet, dans ce cas, les couches PVD et le gel isoleraient totalement l'acier de la peinture, limitant ainsi le développement de la corrosion, tout en empêchant le couplage galvanique entre zinc et acier.

Chaque couche prise séparément ne serait pas suffisante pour isoler le substrat de la peinture. Pour le dépôt chimique, le sol se concentre dans le fond des rugosités à l'état liquide. Une partie du substrat n'est donc pas recouvert par le gel après séchage (figure 3-134). Ceci expliquerait le comportement classique de l'échantillon (3) qui témoigne d'un contact entre le substrat et le PRZ.

Pour conclure, les couches PVD et le gel sont des couches isolantes qui ne permettent pas l'existence d'un bon couplage galvanique entre particules de zinc et acier. Cependant, le sablage en

créant une forte rugosité, limite le recouvrement des dépôts. Un contact existe donc entre PRZ et substrat, ce qui rend possible le couplage entre :

- substrat et PRZ pour un traitement de surface déposé par voie sol-gel. Dans ce cas, la peinture peut jouer son rôle protecteur.
- Substrat et nickel pour un traitement de surface PVD. Dans ce cas, le couplage galvanique entre le nickel métallique et l'acier entraîne une corrosion accélérée du substrat.

L'utilisation d'un traitement mixte permet un recouvrement total, ce qui entraîne la formation d'une couche barrière, non-électroactive. Ces résultats sont comparés à ceux issus de l'étude électrochimique dans la prochaine partie.

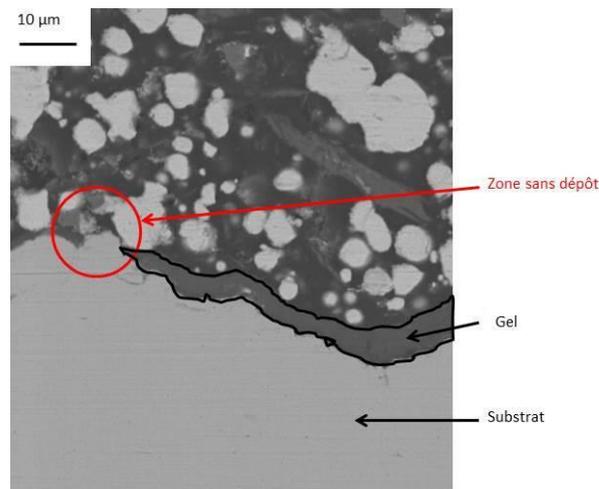


Figure 3-134 : Image MEB d'un échantillon gel + PRZ, manque de recouvrement du dépôt réalisé par voie sol-gel.

### III.3.2.3 Électrochimie

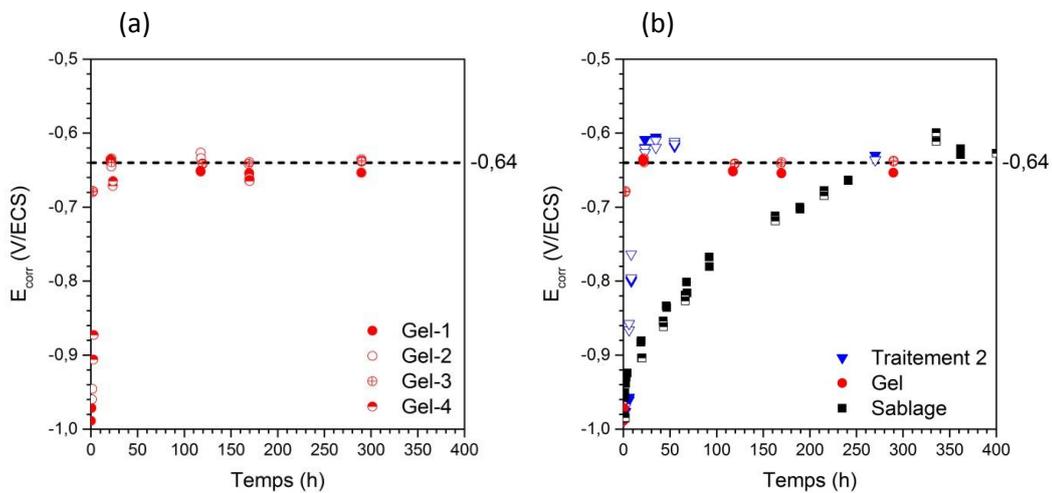


Figure 3-135 : Résultats des essais de potentiel de circuit ouvert, (a) répétabilité sur 4 échantillons avec gel, (b) comparaison pour différents traitements de surface. Ronds rouges : gel, carrés noirs : sablage, triangles bleus inversés : traitement de surface chimique 2.

Pour cette partie, 3 systèmes ont été étudiés : (2) sablage, (4) gel et (9) un système avec un traitement de surface chimique confidentiel réalisé par SOCOMORE appelé traitement chimique 2. Pour chaque système, les mesures ont été réalisées sur au moins trois échantillons afin de s'assurer de la répétabilité. Celle-ci est bonne puisque comme le montre la figure 3-135 (a) la dispersion entre échantillons est assez faible.

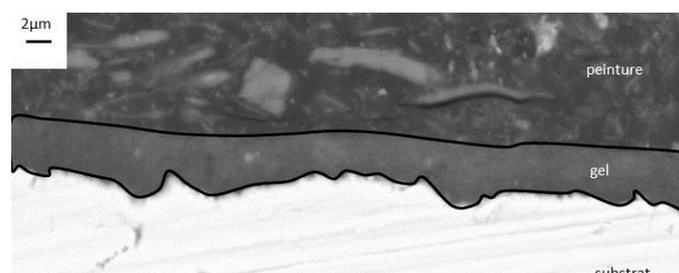


Figure 3-136 : Image MEB, recouvrement du gel sur une surface non sablée.

La figure 3-135 (b) montre l'influence du traitement de surface sur le potentiel de circuit ouvert. Il est clairement visible que les échantillons sablés ont un comportement différent des échantillons avec traitement de surface chimique. En effet, dans le cas du sablage seul, le potentiel diminue lentement avec le temps de vieillissement, pour atteindre le potentiel d'abandon de l'acier après 300 h environ. Pour les traitements préparés par Socomore sans sablage, ce potentiel est atteint très rapidement (moins de 50 h). Ces résultats sont cohérents avec ceux issus du vieillissement au brouillard salin. Ici les traitements de surface chimique ont été déposés sur une surface non sablée et donc peu rugueuse, ce qui a permis au sol de recouvrir totalement l'acier comme cela est visible sur la figure 3-136 (avec une peinture barrière sur cette image). Le contact entre peinture et acier n'est plus assuré et le PRZ ne peut plus jouer son rôle électroactif.

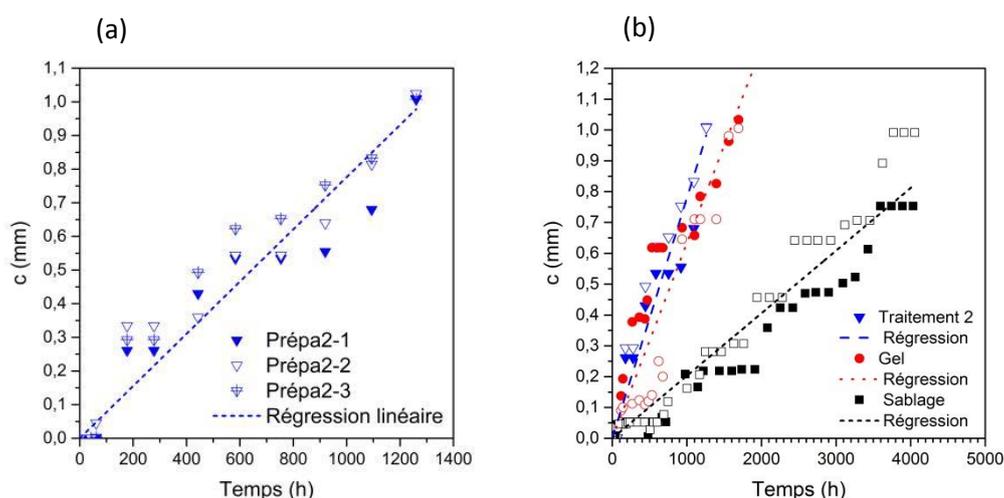


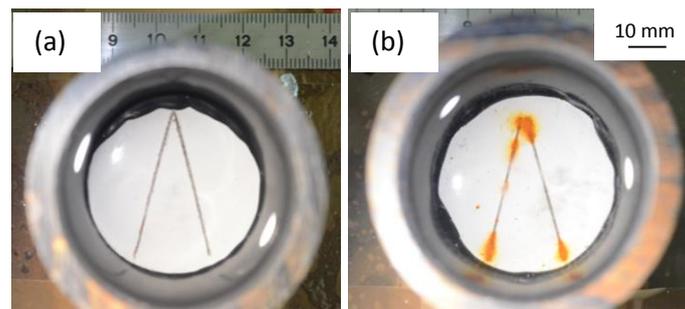
Figure 3-137 : Évolution du degré de corrosion en fonction du temps d'immersion, (a) étude de la répétabilité sur le système « traitement de surface chimique 2 », (b) résultats pour tous les traitements de surface. Ronds rouges : gel, carrés noirs : sablage, triangles bleus inversés : traitement de surface chimique 2. Lignes pointillées = régressions linéaires associées, rouge : gel ( $a = 6,33 \cdot 10^{-4}$  mm/h,  $\sigma = 5,3 \cdot 10^{-6}$  mm/h,  $r^2 = 0,997$ ), noire : sablage ( $a = 2,01 \cdot 10^{-4}$  mm/h,  $\sigma = 1,7 \cdot 10^{-6}$  mm/h,  $r^2 = 0,995$ ), bleue : traitement de surface chimique 2 ( $a = 7,8 \cdot 10^{-4}$  mm/h,  $\sigma = 1,4 \cdot 10^{-5}$  mm/h,  $r^2 = 0,991$ ).

Ces résultats sont aussi cohérents avec l'analyse du degré de corrosion des échantillons en fonction du temps d'immersion. Pour cette étude les échantillons utilisés pour les mesures de potentiel de circuit ouvert ont été photographiés tout au long du vieillissement. Après traitement d'image, le degré de corrosion,  $c$ , déterminé selon l'équation (44), est reporté en fonction du temps d'immersion. Les résultats sont présentés sur la figure 3-137 (a) et la figure 3-137 (b).

La figure (a) représente l'évolution du degré de corrosion pour trois échantillons avec traitement de surface chimique 2. La répétabilité est assez bonne puisque la dispersion est relativement faible. La corrosion évolue linéairement avec le temps d'immersion avec une vitesse d'environ  $0,8 \mu\text{m/h}$  et un coefficient de corrélation de 0,991.

La figure (b) permet de comparer les vitesses de corrosion en fonction de la préparation de surface. Les deux traitements chimiques sont équivalents avec des vitesses d'environ  $0,63$  et  $0,78 \mu\text{m/heure}$ . L'écart d'environ  $0,15 \mu\text{m/h}$  n'est pas significatif compte tenu de la dispersion. Par contre la vitesse de corrosion des échantillons sablés est plus faible, environ  $0,2 \mu\text{m/h}$ .

Ce résultat est illustré sur la figure 3-138. Sur ces photos, la corrosion n'est pas visible sur l'échantillon sablé après plus de 330 h d'immersion (figure 3-138 (a)) alors qu'elle est déjà bien présente sur l'échantillon avec gel pour moins de 270 h d'immersion (figure 3-138 (b)).



**Figure 3-138** : Photos des échantillons avec traitement de surface : (a) par sablage après 336 heures d'immersion et (b) gel après 267 heures d'immersion.

Les traitements chimiques constituent donc une couche isolante qui empêche le couplage galvanique entre l'acier et le PRZ et empêche la protection cathodique.

Un certain nombre de résultats ont pu être obtenus grâce à l'ensemble des essais réalisés. Ceux sont discutés dans la prochaine partie.

## III.4 Discussion

L'ensemble des tests réalisés sur les systèmes peintures sont rassemblés dans le tableau 3-20 pour la peinture barrière et dans le tableau 3-21 pour le PRZ. Afin de juger de l'efficacité des traitements de surface, un indice de performance a été calculé sur la base d'un barème. Dans celui-ci, un poids plus important a été donné aux essais de vieillissement. En effet, l'augmentation de la durabilité des systèmes peinture est l'objectif principal. La peinture barrière étant destinée à une application en immersion, les résultats des tests de caractérisation électrochimique ont été pondérés de manière plus importante. Au contraire, puisque le PRZ est destiné à une application en atmosphère, les essais de vieillissement au brouillard salin ont donc été favorisés pour ce revêtement. Pour chaque test, les points sont attribués si le résultat est jugé positif, ou au contraire soustrait, s'il est négatif. Lorsque le test n'est pas concluant, aucun point n'est distribué. Les critères choisis sont les suivants :

- Adhérence plot :
  - +1 si rupture cohésive ou adhésive entre la colle et le plot
  - -1 si rupture à l'interface acier/revêtement
  - 0 sinon
- Cross cut :
  - +1 si grade < 1 avant et après immersion (seulement avant immersion pour le PRZ)
  - -1 si grade supérieur à 1 et rupture à l'interface acier/revêtement
  - 0 sinon
- Flexion 4 points sous MEB :
  - +1 si substrat protégé à la fin de l'essai
  - -1 si délamination à l'interface acier revêtement
  - 0 sinon (fissure dans la peinture n'engendrant pas de délamination)
- Brouillard salin pour peinture barrière :
  - +2 si aucun défaut de visible
  - -2 sinon
- Brouillard salin pour PRZ :
  - 0 si comportement classique pour un PRZ
  - -3 sinon
- Spectroscopie d'impédance électrochimique :
  - +3 si module d'impédance basse fréquence >  $10^{10}$  après 4000 h d'immersion
  - -3 si module d'impédance basse fréquence <  $10^7$  après 1000 h
  - 0 sinon
- OCP et évolution du degré de corrosion :
  - 0 si comportement classique pour un PRZ (protection cathodique efficace)
  - -2 sinon

Le traitement de surface est jugé pertinent si l'indice de performance calculé est supérieur à celui du système sablé (système numéro 2), qui est l'état de référence de l'industriel.

Pour le système barrière, un traitement de surface est donc nécessaire pour améliorer les performances du revêtement. L'étape de sablage permet d'améliorer sensiblement l'adhérence de la couche suivante, ce qui augmente la durabilité en ambiance humide. Cependant, ce procédé entraîne une pollution de surface qui engendre un vieillissement accéléré du revêtement en immersion, en raison de la pression osmotique exercée par l'eau.

**Tableau 3-20 : Synthèse des essais réalisés sur la peinture barrière en fonction du traitement de surface utilisé et indice de performance associé, sab = sablage, BS = Brouillard Salin, SIE = spectroscopie d'impédance électrochimique. Lorsque la case est vide l'essai n'a pas été fait.**

N°	Prépa de surface (pondération)	Adhérence			Vieillissement		Indice de performance ( /8)
		Plot (1)	Cross-cut (1)	Flexion (1)	BS (2)	SIE (3)	
1	aucune	+	0	0	-		-1
2	Sab	+	+		+	-	1
3	Sab + gel	+	0		+		3
4	Gel	+	0	0	-	0	-1
5	PVD	0	0		+	0	2
6	PVD + gel	0	0	+	+		3
9	Traitement 2					+	3

Le revêtement déposé par voie sol-gel (gel) présente des résultats intéressants, notamment lorsqu'il est couplé à une préparation de surface par sablage ou PVD. Utilisé seul, ce revêtement n'obtient pas de bons résultats, certainement en raison d'un nettoyage à l'acide phosphorique non maîtrisé. En effet, comme pour le traitement chimique 2, lorsque cette étape de préparation de surface n'est pas réalisée dans des conditions optimales, le revêtement se dégrade prématurément (résultats de vieillissement au brouillard salin et de spectroscopie d'impédance électrochimique). Pour réaliser une bonne préparation de surface, il est conseillé de réaliser le traitement à l'acide phosphorique sous agitation, dans des bains séparés et avec une solution n'ayant pas déjà servi. De plus, une recherche pour trouver une préparation de surface plus performante pourrait être menée.

Le traitement chimique 2 semble prometteur, même si peu d'essais ont été réalisés. Une caractérisation plus poussée serait nécessaire.

Finalement, le revêtement PVD, qu'il soit couplé ou non à un traitement chimique, présente des résultats intéressants. Les couches de Ni et de NiO ont une bonne adhérence à la surface du substrat acier, ce qui le maintient sous protection même après application de contraintes mécaniques importantes. Ceci est cohérent avec l'analyse des contraintes, qui prédit un faible niveau de sollicitation de l'interface acier/nickel.

Des recommandations peuvent aussi être effectuées sur le PRZ. Les résultats des essais de caractérisation sont d'abord présentés dans le tableau 3-21.

Pour ce système peinture, seul le traitement combiné sablage et gel présente un indice de performance supérieur au système référence utilisé par l'industriel (système 2). En effet, pour que le PRZ puisse assurer son rôle électroactif, un bon contact doit exister entre le substrat et la peinture. L'ajout d'une couche isole électriquement le substrat des particules de zinc, ce qui empêche le couplage galvanique. Le traitement combiné ne serait efficace qu'en raison d'un manque de recouvrement du dépôt sol-gel sur une surface fortement rugueuse. En effet, après application, le sol se concentre dans le fond des rugosités (observation MEB) et laisse une partie du substrat à nu. Ce traitement de surface semble, cependant, améliorer l'adhérence du primaire (résultats de flexion 4 points). Cela pourrait être lié à une diminution de la différence des contraintes résiduelles entre substrat et revêtement.

**Tableau 3-21 : Synthèse des essais réalisés sur le PRZ en fonction du traitement de surface utilisé et indice de performance associé, sab = sablage, BS = Brouillard Salin, SIE = spectroscopie d'impédance électrochimique. Lorsque la case est vide l'essai n'a pas été fait.**

N°	Préparation de surface (pondération)	Adhérence			Vieillessement		Indice de performance ( /8)
		Plot (1)	Cross-cut (1)	Flexion (1)	BS (3)	OCP (2)	
1	aucune	+	-				0
2	Sab	+	+	-	0	0	1
3	Sab + gel	+	+	0	0		2
4	Gel	+	-			-	-2
7	Sab + PVD				-		-3
8	Sab + PVD + gel				-		-3
9	Traitement 2					-	-2

Pour améliorer les performances du système peinture, un traitement de surface conducteur pourrait être développé. Il permettrait d'assurer un bon contact électrique entre le PRZ et le substrat tout en améliorant l'adhérence de la peinture.

Il serait aussi intéressant de pouvoir se passer de l'étape de sablage. En effet, même si celle-ci augmente la surface de contact entre particules de zinc et acier, tout en améliorant l'adhérence, elle entraîne aussi une fragilisation mécanique du substrat et une pollution de sa surface.

# Conclusion chapitre III

En fonction du système peinture envisagé, les traitements de surface présentent des niveaux de performance variables. La méthodologie développée dans la partie précédente permet tout de même de tirer quelques conclusions.

Le sablage devrait être remplacé ou accompagné par des traitements de surface permettant d'obtenir une surface sans polluants.

Les traitements chimiques ont des niveaux de performance intéressants. Cependant un travail d'optimisation pourrait être mené, notamment sur la partie préparation. Pour le système avec PRZ, un revêtement conducteur pourrait permettre d'améliorer l'adhérence de la peinture tout en assurant le couplage galvanique entre zinc et acier.

Dans les conditions testées qui n'ont pas été optimisées, le revêtement PVD est assez inhomogène en épaisseur et l'adhérence entre la couche de NiO et la peinture (ou le gel) n'est pas optimale. Un travail de développement pourrait donc être mené sur ces deux axes d'amélioration. L'homogénéité, en particulier, pourrait sans doute être améliorée en augmentant l'épaisseur de dépôt afin de mieux prendre en compte la rugosité du substrat. En fin de traitement, il serait sans doute pertinent de modifier l'adhérence du gel sur la couche PVD en terminant le dépôt par une composition de surface qui assure une meilleure compatibilité chimique avec le sol industriel. Des études de mouillabilité, de caractérisation des surfaces plus approfondies auraient sans doute permis de travailler sur cette interface. Les choix dictés par les contraintes dans le cadre du projet Optisurf ont conduit à privilégier d'autres pistes.

Pour finir, quelques commentaires peuvent être faits sur les méthodes de caractérisation développées.

Les essais de cross-cut et d'adhérence plot permettent d'obtenir des résultats rapides sur le niveau d'adhérence entre revêtement et substrat. Cependant, cet indicateur n'est pas suffisant pour prédire le niveau de performance d'un système peinture. En effet, l'interface peut évoluer en cours de vieillissement, notamment si la surface de l'acier est mal nettoyée. Dans ce cas, le phénomène d'osmose peut entraîner une diffusion rapide de l'eau à travers le film de peinture. L'essai de cross-cut a donc été réalisé après immersion suivant la norme ISO 2409. Cette norme préconise l'utilisation d'eau distillée. Pour le système peinture barrière, il aurait pu être judicieux de choisir un vieillissement en eau salée pour se rapprocher des conditions d'immersion en milieu marin. En effet, les mécanismes de corrosion diffèrent en fonction du milieu environnant. La réponse du système peinture peut donc elle aussi être modifiée. Le PRZ n'est utilisé d'ailleurs qu'en atmosphère, pour éviter le phénomène de lessivage pouvant se produire en immersion. C'est pourquoi les essais de cross-cut après vieillissement suivant la norme ISO 2409, réalisés sur le PRZ seul, ne semblent pas pertinents.

De manière générale, il est recommandé de se rapprocher au plus près des conditions naturelles de vieillissement. En effet, des différences de durabilité ont été observées entre vieillissement en brouillard salin et en eau salée (surface sablée et peinture barrière). Ces deux milieux se rapprochent toutefois suffisamment des conditions d'utilisation des systèmes peinture avec PRZ et barrière respectivement. Les résultats ne sont donc pas remis en cause. Cependant, la réalisation d'essais en vieillissement cyclique pourrait permettre de se rapprocher des conditions d'utilisation des systèmes peintures. Pour approfondir, des vieillissements en milieu naturel pourraient aussi être menés. Pour cela, il faudrait prévoir des immersions couvrant l'intégralité de la

durée de vie des structures EMR, soit 20 ans minimum. En comparant ces résultats à ceux issus du laboratoire, il pourrait être intéressant d'aboutir à des lois de prédiction de durabilité en milieu naturel.

Par ailleurs, la méthode de calcul des contraintes résiduelles permet d'obtenir un certain nombre d'informations pertinentes pour caractériser les systèmes peintures. Elle prédit les interfaces les plus sollicitées suite aux procédés de mise en œuvre. Ces interfaces se sont révélées être ensuite les plus fragiles vis-à-vis des essais mécaniques (cross cut et flexion 4 points). Cette méthode permet donc de cibler rapidement les interfaces à optimiser. De plus, elle peut aussi être adaptée pour connaître le niveau des contraintes dans chaque couche pendant un essai mécanique (tel que la flexion 4 points). Dans notre cas, le développement de contraintes à l'interface NiO-Gel permet d'affirmer que cette interface est la plus sollicitée et qu'elle devrait faire l'objet d'un travail de développement.

Finalement, les essais électrochimiques comme la mesure du potentiel de circuit ouvert pour le PRZ, ou la spectroscopie d'impédance électrochimique pour la peinture barrière, se sont montrés particulièrement efficaces pour caractériser les systèmes peintures. En effet, ces essais ont permis d'obtenir des résultats relativement rapidement, notamment pour la mesure d'OCP. Ceci a été rendu possible grâce à l'application de films de peinture de faible épaisseur. Pour accélérer davantage les essais (notamment pour la SIE), la température de vieillissement pourrait être augmentée. Cependant, celle-ci ne devrait pas dépasser la température de transition vitreuse ( $t_g$ ) de la peinture pour ne pas modifier les mécanismes de diffusion à travers ce revêtement. Des essais d'analyse mécanique dynamique ou de calorimétrie différentielle à balayage pourraient être réalisés pour connaître cette  $t_g$ . Enfin, l'analyse des résultats obtenus par SIE pourrait être poussée. Une étude plus précise de la modélisation par des CEE pourrait être réalisée sur chaque système peinture. Enfin, une analyse de la morphologie des échantillons vieillis pourrait permettre de confirmer certaines interprétations. Pour cela une découpe suivie d'une observation au MEB serait nécessaire. Cette observation pourrait être couplée à une analyse chimique des produits de corrosion présents à l'interface métal peinture (par EDX ou spectroscopie Raman).

Après cette conclusion sur le chapitre, une conclusion générale du manuscrit est présentée.

# CONCLUSION GENERALE

Ce travail porte sur le suivi de procédés de dépôt par voie chimique (sol-gel) et par voie physique (PVD HiPIMS) destinés à une application comme traitement de surface dans des systèmes peintures anticorrosion sur acier. Ces peintures sont utilisées actuellement par GE sur leurs infrastructures EMR. L'emploi de traitements de surface doit permettre d'améliorer la durabilité des peintures en milieu corrosif (atmosphère et immersion), afin de limiter leur maintenance, relativement coûteuse.

Les deux procédés sol-gel et PVD étudiés peuvent être utilisés pour améliorer les performances anticorrosion des systèmes peintures barrières. Pour l'application en atmosphère, un travail de développement est nécessaire. Dans tous les cas, l'étape de sablage, utilisée actuellement par GE devrait être accompagnée ou remplacée par une méthode permettant d'obtenir une surface à minima dépourvue de polluants et si possible permettant d'améliorer l'adhérence du primaire (revêtement déposé par sol-gel) ou la propriété barrière du système peinture (via l'ajout de couche(s) barrière(s) par PVD HiPIMS). Ces résultats ont été mis en évidence par différentes techniques de caractérisation, puis synthétisés sous forme d'un tableau avec pondérations. Cette méthodologie a permis de simplifier la comparaison des solutions envisagées.

La première voie est l'utilisation d'une couche de conversion chimique déposée par sol-gel. La préparation de surface avant dépôt est primordiale. L'utilisation d'une solution à base d'acide phosphorique est à privilégier vis-à-vis d'un nettoyage à l'éthanol. En effet, les liaisons phosphate créées sont réactives et permettent d'augmenter le nombre de liaisons covalentes entre le gel et l'acier ce qui améliore l'adhérence. Par ailleurs, la température et l'humidité relative ont un rôle majeur sur la cinétique de transition sol-gel. Comme cela pouvait être attendu, lorsque la température augmente ou lorsque l'humidité relative diminue, la durée de séchage du sol décroît. Le travail réalisé a permis de relier cette durée aux conditions ambiantes (T et HR). Ainsi, l'équation (25) pourra être utilisée pour l'ajuster en fonction des conditions d'application. En effet, les infrastructures EMR peuvent être revêtues aussi bien dans des ateliers en conditions « idéales », comme étudiées pendant cette étude (22° C, 50% HR), qu'en entrepôts en conditions tropicales (30 °C, 80% HR) ou en altitude (10 °C, 80% HR).

Celles-ci ont aussi une influence sur la chimie du gel formé. En augmentant l'humidité relative de 30% à 50% pour une température de 22°C, le séchage intervient après les réactions chimiques, ce qui entraîne une augmentation de la réticulation inorganique du revêtement. Les propriétés mécaniques du système peinture pourraient donc être affectées par les conditions ambiantes lors de l'application et du séchage du sol.

La deuxième voie envisagée est le dépôt par PVD HiPIMS d'un revêtement bicouche de nickel et d'oxyde de nickel. Dans le réacteur du laboratoire, ce revêtement barrière possède une épaisseur variable en fonction de la position du substrat par rapport à la cible de pulvérisation. Globalement il est plus épais au centre du porte-échantillon et plus mince vers l'extérieur. Cependant un décalage existe entre le centre de la cible et la zone d'épaisseur maximale. Il pourrait être lié au système de régulation de la pression de travail ou au cache. Pour obtenir un échantillon avec un revêtement d'épaisseur constante sur une grande surface, un travail de développement serait nécessaire. Cependant, en utilisant les conditions actuelles de dépôt, il est possible d'avoir un revêtement homogène à condition d'utiliser un substrat de petites dimensions et de choisir convenablement sa position sur le porte échantillon. L'étude sur le développement des contraintes a été réalisée en tenant compte de ces particularités. Au cours de la croissance, les contraintes varient significativement. Tout d'abord en compression, les contraintes résiduelles passent par un état de traction, avant d'évoluer vers un état de compression après coalescence du film. Cette observation est conforme à la littérature. Elle s'explique par un changement de la microstructure du film. Le manque d'homogénéité de celui-ci entraîne localement une baisse de son efficacité anticorrosion, ce qui se traduit par une variabilité de la durabilité des systèmes peintures utilisant ce traitement de surface. Globalement la rugosité du substrat ( $R_t$  de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ ) imposée par le projet est trop importante comparée aux épaisseurs des couches de nickel et d'oxyde de nickel (environ 2  $\mu\text{m}$ ).

La mise en application de ces deux traitements de surface en association avec les systèmes peinture a été caractérisée pour évaluer leur niveau de performance relatif. Le revêtement PVD

possède une bonne adhérence au substrat métallique. C'est d'ailleurs le seul traitement capable d'offrir à l'acier une protection à la fin de l'essai de flexion 4 points. Cependant l'adhérence avec la couche supérieure (gel ou peinture), constitue actuellement le point faible de ce système. Cette interface devrait être améliorée, ce qui permettrait certainement d'augmenter la durabilité du système peinture. De leur côté, les traitements chimiques sont prometteurs, bien qu'un travail pourrait être mené afin d'améliorer la préparation de surface.

En plus d'apporter des réponses quant aux performances des traitements de surface, ce travail a permis de démontrer qu'il est possible de suivre les procédés sol-gel et PVD par différentes techniques. Par exemple, les méthodes développées pour le suivi de la transition sol-gel, en particulier le montage infrarouge par réflexion diffuse permettant de réguler l'humidité relative durant le séchage et l'appareil DVS, se sont montrées particulièrement adaptées. Ce dernier outil a été détourné avec succès de son emploi habituel de suivi de cinétique de sorption et désorption. Cette étude a permis de combler un manque de données expérimentales dans la littérature concernant les cinétiques de séchage des sols. Les résultats obtenus sont comparables à ceux calculés par Cairncross, ce qui a permis d'expliquer les différentes phases de séchage du produit développé par SOCOMORE.

Par ailleurs, les contraintes résiduelles dans les revêtements (par mesure du rayon de courbure de substrat de faible épaisseur) ont été mesurées quelles que soient la nature (physique ou chimique) et les épaisseurs des revêtements déposés (du micromètre à plusieurs centaines de micromètres). Cette méthode permet d'estimer le niveau de sollicitation des interfaces d'échantillon multicouches liées aux procédés de mise en œuvre. Ces informations donnent de bonnes indications sur les couches et surfaces à optimiser. Dans cette étude, l'interface entre la couche de NiO et la couche supérieure (gel ou peinture) devrait être étudiée, afin d'améliorer l'adhérence du système peinture complet. Cette méthode est donc polyvalente et relativement simple à mettre en œuvre, puisqu'elle ne nécessite pas l'utilisation de matériel coûteux. L'ensemble des résultats obtenus a pu être confronté avec succès avec la littérature. Par exemple, le niveau des contraintes calculé en considérant un état de contraintes planes est équivalent à celui calculé à partir de l'équation très utilisée de Stoney. Une piste d'amélioration peut toutefois être proposée. Les propriétés thermomécaniques des couches des revêtements pourraient être suivies *in-situ* afin de calculer plus précisément les contraintes en cours de procédé (sol-gel ou PVD HiPIMS). Cette méthode présente un certain nombre d'avantages comparés aux techniques industrielles classiques.

En effet, les méthodes normées permettent d'apporter des réponses rapides concernant le niveau de performance relatif des systèmes peintures. Cependant, ces tests ne semblent pas toujours correspondre aux conditions de service, ce qui pourrait être un frein au développement de solutions pertinentes. Par exemple, l'immersion en solution d'eau douce ou l'utilisation d'un brouillard salin pour caractériser un système peinture destiné à une application en immersion marine ne paraît pas adaptée. Par ailleurs, le suivi du développement de la corrosion sur des échantillons scarifiés ne présentant pas de protection active s'est avéré inutile. Au contraire, le développement des essais de SIE, d'OCP et de flexion 4 points sous MEB ont permis d'obtenir des résultats qui ont pu être discutés avec succès dans le chapitre III.

Pour compléter cette étude, plusieurs perspectives sont proposées. Concernant le dépôt sol-gel, de nouvelles préparations de surface pourraient être testées afin d'augmenter le nombre de liaisons hydroxydes. Des essais complémentaires pourraient aussi être menés afin d'évaluer l'influence des conditions de séchage sur les propriétés physico-chimiques du gel et mécaniques des systèmes peintures. De plus, pour assurer un contact électrique entre les particules de zinc du primaire destiné à une application en atmosphère et le substrat, tout en améliorant l'adhérence de la peinture, le dépôt d'un revêtement conducteur pourrait être envisagé.

Pour le dépôt PVD, un travail d'optimisation de l'interface NiO-gel devrait être mené. Augmenter l'épaisseur du dépôt et son homogénéité est un deuxième axe d'amélioration pour permettre un meilleur recouvrement du substrat rugueux. Pour ce faire, plusieurs études pourraient

être développées, notamment sur l'influence de la pression de travail ou de l'application d'un champ magnétique externe. Certaines hypothèses mériteraient aussi d'être approfondies. Ainsi, l'influence de la présence du cache sur le dépôt de nickel pourrait être évaluée. Le rôle de la pression de travail sur la couche d'oxyde de nickel pourrait être aussi examiné. Les caractéristiques électroniques du revêtement devront, de plus, faire l'objet d'une étude. En effet, les essais servant de base à ce travail (annexe 10) ont été réalisés sur substrat silicium. Il est probable que sur acier les résultats soient différents.

Par ailleurs, les applications peintures ont été réalisées en laboratoire dans des conditions proches de 22°C et 50% HR. Il pourrait être intéressant d'évaluer l'influence des conditions de température et d'humidité lors de l'application des peintures sur leur durabilité, afin de se rapprocher des différentes conditions rencontrées par l'industriel.

Finalement, concernant la caractérisation des systèmes peintures, plusieurs essais pourraient être menés. Des vieillissements en milieu naturel permettraient de comparer les résultats obtenus à ceux issus de l'environnement de service des EMR. Aboutir à des lois de prédiction de durabilité semble être un challenge particulièrement intéressant. Dans l'optique de caractériser de nouveaux traitements de surface et pour accélérer la réponse de ces essais, la température de vieillissement pourrait être augmentée. Par ailleurs, une étude plus précise de la modélisation des systèmes peinture par les CEE pourrait permettre d'obtenir davantage d'informations sur leur vieillissement. Pour compléter ces essais, une analyse morphologique et chimique des produits de corrosion formés à l'interface peinture métal pourrait être réalisée, afin de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques intervenant en cours de vieillissement.

## REFERENCES

- [1] Artelys, "Un mix électrique 100% renouvelable ? Analyses et optimisations - Evolution des coûts technologiques," Etude réalisée pour le compte de l'ADEME, 2015.
- [2] J. Keraudy, "Synthèse de couches minces à base de nickel par pulvérisation réactive DC et HiPIMS pour des applications contre la corrosion atmosphérique," Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, 2015.
- [3] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990.
- [4] J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde : Chimie aqueuse des cations métalliques ; Synthèse de nanostructures*, 2e édition. Paris: EDP Sciences, 2015.
- [5] D. Wang and G. P. Bierwagen, "Sol-gel Coatings on Metals for Corrosion Protection," *Prog. Org. Coat.*, vol. 64, no. Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., pp. 327–338, 2009.
- [6] P. Audebert and F. Miomandre, "Procédé sol-gel de polymérisation," *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, no. J5820, pp. 1–16, Dec. 2005.
- [7] F. Andreatta *et al.*, "Development and Industrial Scale-up of ZrO<sub>2</sub> Coatings and Hybrid Organic-Inorganic Coatings Used as Pre-Treatments Before Painting Aluminium Alloys," *Progress in Organic Coatings*, vol. 72, no. 1–2, pp. 3–14, Sep. 2011.
- [8] W. Zhang, G. Ji, A. Bu, and B. Zhang, "Corrosion and Tribological Behavior of ZrO<sub>2</sub> Films Prepared on Stainless Steel Surface by the Sol-Gel Method," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 51, pp. 28264–28272, Dec. 2015.
- [9] N. N. Voevodin *et al.*, "An Organically Modified Zirconate Film as a Corrosion-Resistant Treatment for Aluminum 2024-T3," *Progress in Organic Coatings*, vol. 41, no. 4, pp. 287–293, 2001.
- [10] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, and E. V. Pereira, "Organic-Inorganic Hybrid Sol-Gel Coatings for Metal Corrosion Protection: a Review of Recent Progress.," *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 12, no. Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., pp. 1–35, 2015.
- [11] C. J. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, no. 1, pp. 31–50, Mar. 1988.
- [12] O. Jaubert, "Revêtements hybrides multifonctionnelles élaborés par voie sol-gel pour la protection d'alliages d'aluminium pour l'aéronautique (AA2024-T3)," thesis, Toulouse 3, 2012.
- [13] C. Sanchez and F. Ribot, "Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized via Sol-Gel Chemistry," *New journal of chemistry*, vol. 18, no. 10, pp. 1007–1047, 1994.
- [14] Y. J. Du, M. Damron, G. Tang, H. Zheng, C.-J. Chu, and J. H. Osborne, "Inorganic/Organic Hybrid Coatings for Aircraft Aluminum Alloy Substrates," *Progress in organic coatings*, vol. 41, no. 4, pp. 226–232, 2001.
- [15] J.-P. Bonino, E. Xuereb, J. Esteban, and F. Ansart, "Sol-gel Coatings for Anticorrosion Properties," *Mater. Tech. (Les Ulis, Fr.)*, vol. 99, no. Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., pp. 41–50, 2011.
- [16] T. L. Metroke, R. L. Parkhill, and E. T. Knobbe, "Passivation of Metal Alloys Using Sol-Gel-Derived Materials—a Review," *Progress in Organic Coatings*, vol. 41, no. 4, pp. 233–238, 2001.
- [17] E. P. Plueddemann, *Chemistry of Silane Coupling Agents*. Springer Science, 1991.
- [18] K. Y. Blohowiak, J. H. Osborne, and K. A. Krienke, "Sol for Coating Metals," US5814137A, 29-Sep-1998.
- [19] K. A. Krienke, K. Y. Blohowiak, L. K. Olli, and J. H. Osborne, "Pigmented Alkoxyzirconium Sol," US6605365 B1, 12-Aug-2003.
- [20] W. J. van Ooij *et al.*, "Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes - an Overview," *Tsinghua Sci. Technol.*, vol. 10, no. Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., pp. 639–664, 2005.
- [21] W. J. van Ooij, D. Zhu, G. Prasad, S. Jayaseelan, Y. Fu, and N. Teredesai, "Silane Based Chromate Replacements for Corrosion Control, Paint Adhesion, and Rubber Bonding," *Surface Engineering*, vol. 16, no. 5, pp. 386–396, 2000.

- [22] D. Zhu and W. J. van Ooij, "Corrosion Protection of Metals by Water-Based Silane Mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane," *Progress in Organic Coatings*, vol. 49, no. 1, pp. 42–53, Jan. 2004.
- [23] L. Le Blanc, E. Campazzi, and P. Savigne, "Sol for Sol-Gel Process Coating of a Surface and Coating Method by Sol-Gel Process Using Same," WO2007003828 (A2), 2007.
- [24] T. F. Child and W. J. van Ooij, "Protecting Metal with Silane Coupling Agents," 1998, pp. 26–35.
- [25] I. Santana, A. Pepe, W. Schreiner, S. Pellice, and S. Cere, "Hybrid Sol-Gel Coatings Containing Clay Nanoparticles for Corrosion Protection of Mild Steel," *Electrochim. Acta*, no. Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. Ahead of Print, 2016.
- [26] V. Palanivel, D. Zhu, and W. J. van Ooij, "Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys," *Progress in Organic Coatings*, vol. 47, no. 3, pp. 384–392, Sep. 2003.
- [27] S. Alinejad, R. Naderi, and M. Mahdavian, "The Effect of Zinc Cation on the Anticorrosion Behavior of an Eco-Friendly Silane Sol-Gel Coating Applied on Mild Steel," *Progress in Organic Coatings*, vol. 101, pp. 142–148, Dec. 2016.
- [28] M.-E. Druart, I. Recloux, T. T. Thai, S. Ershov, R. Snyders, and M.-G. Olivier, "Impact of the Addition of Cerium Salts (Ce(III) and Ce(IV)) on Formation and Ageing of a Silica Sol-Gel Layer," *Surface and Coatings Technology*, vol. 304, pp. 40–50, Oct. 2016.
- [29] A. Sabata, J. VAN OOIJ W., and A. KNUEPPEL B., "TOFSIMS Studies of Cleaning Procedures and Silane Surface Treatments of Steels," *Journal of testing and evaluation*, vol. 23, no. 2, pp. 119–125, 1995.
- [30] J. H. Osborne *et al.*, "Testing and Evaluation of Nonchromated Coating Systems for Aerospace Applications," *Progress in Organic Coatings*, vol. 41, no. 4, pp. 217–225, 2001.
- [31] S. Bera, T. K. Rout, G. Udayabhanu, and R. Narayan, "Water-Based & Eco-Friendly Epoxy-Silane Hybrid Coating for Enhanced Corrosion Protection & Adhesion on Galvanized Steel," *Progress in Organic Coatings*, vol. 101, pp. 24–44, Dec. 2016.
- [32] B. Ramezanzadeh, E. Raeisi, and M. Mahdavian, "Studying Various Mixtures of 3-Aminopropyltriethoxysilane (APS) and Tetraethylorthosilicate (TEOS) Silanes on the Corrosion Resistance of Mild Steel and Adhesion Properties of Epoxy Coating," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 63, pp. 166–176, Dec. 2015.
- [33] S. Bera, T. K. Rout, G. Udayabhanu, and R. Narayan, "Comparative Study of Corrosion Protection of Sol-Gel Coatings with Different Organic Functionality on Al-2024 substrate," *Progress in Organic Coatings*, vol. 88, pp. 293–303, Nov. 2015.
- [34] D. Grosso, C. Boissière, and M. Faustini, "Thin Film Deposition Techniques," *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications, 3-Volume Set*, vol. 3, 2015.
- [35] D.-M. Liu, T. Troczynski, and W. J. Tseng, "Aging Effect on the Phase Evolution of Water-Based Sol-Gel Hydroxyapatite," *Biomaterials*, vol. 23, no. 4, pp. 1227–1236, Feb. 2002.
- [36] G. El Hallani, N. Fazouan, A. Liba, and M. Khuili, "The Effect of Sol Aging Time on Structural and Optical Properties of Sol Gel ZnO Doped Al," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 758, p. 012021, Oct. 2016.
- [37] B. Shahzad and Y. Qi, "A Systematic Study of Solution Aging Time Impact on Surface Morphology of Sol-Gel Derived ZnO Thin Films," *Advanced Materials Research*, vol. 216, pp. 271–277, Mar. 2011.
- [38] B. Alonso, D. Massiot, M. Valentini, T. Kidchob, and P. Innocenzi, "Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Through their Structure Control: The Case of Epoxy Bearing Alkoxides," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 15, pp. 1615–1626, Mar. 2008.
- [39] G. Brusatin, P. Innocenzi, M. Guglielmi, and F. Babonneau, "Basic Catalyzed Synthesis of Hybrid Sol-Gel Materials Based on 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 26, no. 1–3, pp. 303–306, Jan. 2003.
- [40] P. Innocenzi, T. Kidchob, and T. Yoko, "Hybrid Organic-Inorganic Sol-Gel Materials Based on Epoxy-Amine Systems," *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 35, no. 3, pp. 225–235, 2005.

- [41] J.-M. Yeh, C.-T. Yao, C.-F. Hsieh, H.-C. Yang, and C.-P. Wu, "Preparation and properties of amino-terminated anionic waterborne-polyurethane-silica hybrid materials through a sol-gel process in the absence of an external catalyst," *European Polymer Journal*, vol. 44, no. 9, pp. 2777–2783, Sep. 2008.
- [42] G. Bouvet, "Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles," PhD Thesis, Université de La Rochelle, 2014.
- [43] A. Osman Konuray, X. Fernández-Francos, and X. Ramis, "Analysis of the Reaction Mechanism of the Thiol-Epoxy Addition Initiated by Nucleophilic Tertiary Amines," *Polymer Chemistry*, vol. 8, no. 38, pp. 5934–5947, 2017.
- [44] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, and C. S. Ashley, "Fundamentals of Sol-Gel Dip Coating," *Thin Solid Films*, vol. 201, no. 1, pp. 97–108, Jun. 1991.
- [45] C. Sanchez *et al.*, "'Chimie douce': A Land of Opportunities for the Designed Construction of Functional Inorganic and Hybrid Organic-Inorganic Nanomaterials," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, no. 1, pp. 3–39, Jan. 2010.
- [46] R. A. Cairncross, L. F. Francis, and L. E. Scriven, "Competing Drying and Reaction Mechanisms in the Formation of Sol-to-Gel Films, Fibers, and Spheres," *Drying Technology*, vol. 10, no. 4, pp. 893–923, Sep. 1992.
- [47] Y. Itaya, N. Bessho, and M. Hasatani, "Heat and Mass Transfer with Polycondensation in Resin Film During Drying," *Drying Technology*, vol. 17, no. 10, pp. 2169–2181, Nov. 1999.
- [48] L. Liu and A. Walcarius, "Kinetics of the Electrochemically-Assisted Deposition of Sol-Gel Films," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 23, pp. 14972–14983, 2017.
- [49] E. B. Perez and M. S. Carvalho, "Drying of Thin Films of Polymer Solutions Coated over Impermeable Substrates," *Heat Transfer Engineering*, vol. 28, no. 6, pp. 559–566, Jun. 2007.
- [50] R. A. Cairncross, L. F. Francis, and L. E. Scriven, "Predicting Drying in Coatings That React and Gel: Drying Regime Maps," *AIChE J.*, vol. 42, no. 1, pp. 55–67, Jan. 1996.
- [51] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, and C. S. Ashley, "Review of Sol-Gel Thin Film Formation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 147–148, pp. 424–436, Jan. 1992.
- [52] R. A. Cairncross, A. Limbert, L. F. Francis, and L. E. Scriven, "Gravimetric Analysis of Drying Sol-Gel Derived Coatings and Comparison to Theory," in *Sol-Gel Processing and Applications*, Y. A. Attia, Ed. Boston, MA: Springer US, 1994, pp. 111–118.
- [53] X. Li and S. Rankin, "Multiscale Dynamic Monte Carlo/Continuum Model of Drying and Nonideal Polycondensation in Sol-Gel Silica Films," *AIChE Journal*, vol. 56, pp. 2946–2956, Nov. 2010.
- [54] L. Greenspan, "Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions," *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, vol. 81A, no. 1, p. 89, Jan. 1977.
- [55] H. G. Leopold and J. Johnston, "The Vapor Pressure Of The Saturated Aqueous Solutions of Certain Salts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 49, no. 8, pp. 1974–1988, Aug. 1927.
- [56] G. M. Richardson and R. S. Malthus, "Salts for Static Control of Humidity at Relatively Low Levels," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 5, no. 10, pp. 557–567, May 2007.
- [57] P. W. Winston and D. H. Bates, "Saturated Solutions For the Control of Humidity in Biological Research," *Ecology*, vol. 41, no. 1, pp. 232–237, Jan. 1960.
- [58] J.-P. Gallas *et al.*, "Quantification of Water and Silanol Species on Various Silicas by Coupling IR Spectroscopy and in-Situ Thermogravimetry," *Langmuir*, vol. 25, no. 10, pp. 5825–5834, May 2009.
- [59] P. Innocenzi, L. Malfatti, S. Costacurta, T. Kidchob, M. Piccinini, and A. Marcelli, "Evaporation of Ethanol and Ethanol-Water Mixtures Studied by Time-Resolved Infrared Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 29, pp. 6512–6516, Jul. 2008.
- [60] P. Innocenzi, "Infrared Spectroscopy of Sol-Gel Derived Silica-Based Films: a Spectra-Microstructure Overview," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 316, no. 2, pp. 309–319, Feb. 2003.

- [61] J. M. Antonucci, S. H. Dickens, B. O. Fowler, H. H. K. Xu, and W. G. McDonough, "Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites," *J Res Natl Inst Stand Technol*, vol. 110, no. 5, pp. 541–558, 2005.
- [62] D. Balgude, K. Konge, and A. Sabnis, "Synthesis and Characterization of Sol–Gel Derived CNSL Based Hybrid Anti-Corrosive Coatings," *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 69, no. 1, pp. 155–165, Jan. 2014.
- [63] J. Macan and H. Ivanković, "Influence of Hydrolysis Conditions on Curing and Properties of an Epoxy-Silane Based Hybrid Material," *International Conference MATRIB 2006. Book of Abstracts*, pp. 99–104, Jun. 2006.
- [64] H. Mansur, R. Oréface, M. Pereira, Z. Lobato, W. Vasconcelos, and L. Machado, "FTIR and UV–Vis Study of Chemically Engineered Biomaterial Surfaces for Protein Immobilization," *Journal of Spectroscopy*, vol. 16, no. 3–4, pp. 351–360, 2002.
- [65] M. Nogami, "Glass Preparation of the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> System by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 69, no. 2, pp. 415–423, Jan. 1985.
- [66] X. C. Zhang, B. S. Xu, H. D. Wang, and Y. X. Wu, "An Analytical Model for Predicting Thermal Residual Stresses in Multilayer Coating Systems," *Thin Solid Films*, vol. 488, no. 1–2, pp. 274–282, Sep. 2005.
- [67] P. A. Dubos *et al.*, "Stress Gradient Determination in Anti-Corrosion Multilayer Coating," *Materials Science Forum*, vol. 941, pp. 1632–1638, Dec. 2018.
- [68] G. M. Pharr and W. C. Oliver, "Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation," *MRS Bulletin*, vol. 17, no. 7, pp. 28–33, Jul. 1992.
- [69] F. Compont, "Développement de revêtements optiques hybrides organiques-inorganiques pour limiter l'endommagement laser," thesis, Tours, 2015.
- [70] Y. Wang and P. M. A. Sherwood, "Iron (III) Phosphate (FePO<sub>4</sub>) by XPS," *Surface Science Spectra*, vol. 9, no. 1, pp. 99–105, Dec. 2002.
- [71] Y. Wang, D. J. Asunskis, and P. M. A. Sherwood, "Iron (II) Phosphate (Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) by XPS," *Surface Science Spectra*, vol. 9, no. 1, pp. 91–98, Dec. 2002.
- [72] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, "Investigation of Multiplet Splitting of Fe 2p XPS Spectra and Bonding in Iron Compounds," *Surface and Interface Analysis*, vol. 36, no. 12, pp. 1564–1574, Dec. 2004.
- [73] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, and N. S. McIntyre, "Studies of the Oxidation of Iron by Water Vapour Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy and QUASES™," *Surface Science*, vol. 572, no. 2–3, pp. 217–227, Nov. 2004.
- [74] J. F. Moulder, W. F. Stickle, R. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: a Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Eden Prairie Minnesota: Physical Electronics, 1992.
- [75] E. L. Wake, "Multi Layer Coatings for Carbon Steels," Alfred University, 2013.
- [76] C. Liu, E. Bonaccorso, and H.-J. Butt, "Evaporation of Sessile Water/Ethanol Drops in a Controlled Environment," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 47, p. 7150, 2008.
- [77] W. J. Heideger and M. Boudart, "Interfacial Resistance to Evaporation," *Chemical Engineering Science*, vol. 17, no. 1, pp. 1–10, Jan. 1962.
- [78] A. H. Persad and C. A. Ward, "Expressions for the Evaporation and Condensation Coefficients in the Hertz-Knudsen Relation," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 14, pp. 7727–7767, Jul. 2016.
- [79] Y. Kita *et al.*, "Quantifying Vapor Transfer Into Evaporation Ethanol Drops in Humid Atmosphere," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 1, pp. 21–46, 2016.
- [80] Navío, Hidalgo, G. Colón, S. G. Botta, and M. I. Litter, "Preparation and Physicochemical Properties of ZrO<sub>2</sub> and Fe/ZrO<sub>2</sub> Prepared by a Sol–Gel Technique," *Langmuir*, vol. 17, no. 1, pp. 202–210, Jan. 2001.
- [81] J. A. Navío, M. Macías, G. Colón, P. J. Sánchez-Soto, V. Augugliaro, and L. Palmisano, "Combined Use of XPS, IR and EDAX Techniques for the Characterization of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Powders Prepared by a Sol-Gel Process," *Applied Surface Science*, vol. 81, no. 3, pp. 325–329, Nov. 1994.

- [82] J. F. Brennan, J. S. Shapiro, and E. C. Watton, "Evaporation of Liquids: A Kinetic Approach," *Journal of Chemical Education*, vol. 51, no. 4, p. 276, Apr. 1974.
- [83] S. A. Kane, E. I. Iwuoha, and M. R. Smyth, "Development of a Sol-Gel Based Amperometric Biosensor for the Determination of Phenolic<sup>†</sup>," *The Analyst*, vol. 123, no. 10, pp. 2001–2006, 1998.
- [84] M. Zientara, D. Jakubczyk, K. Kolwas, and M. Kolwas, "Temperature Dependence of Evaporation Coefficient of Water in Air and Nitrogen Under Atmospheric Pressure; Study in Water Droplets," *The Journal of Physical Chemistry A*, p. 21, 2008.
- [85] N. P. Bansal, "Influence of Several Metal Ions on the Gelation Activation Energy of Silicon Tetraethoxide," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 9, pp. 2647–2652, Sep. 1990.
- [86] M. F. Bechtold, W. Mahler, and R. A. Schunn, "Polymerization and Polymers of Silicic Acid," *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 18, no. 9, pp. 2823–2855, Sep. 1980.
- [87] P. A. Dubos *et al.*, "Détermination du gradient de contrainte dans un revêtement multicouche anticorrosion," *Traitements & Matériaux*, no. 454, p. 5, Nov. 2018.
- [88] Bergmann, "Dépôts sous vide par procédés plasma - Principes," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 2, no. M 1 663v2, pp. 1–26, Jun. 2014.
- [89] A. Billard and F. Perry, "Pulvérisation cathodique magnétron," *Techniques de l'ingénieur*, p. 23, 2005.
- [90] J. Alami, P. O. Å. Persson, D. Music, J. T. Gudmundsson, J. Bohlmark, and U. Helmersson, "Ion-Assisted Physical Vapor Deposition for Enhanced Film Properties on Nonflat Surfaces," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 23, no. 2, p. 278, 2005.
- [91] M. Balzer and M. Fenker, "Three-Dimensional Thickness and Property Distribution of TiC Films Deposited by DC Magnetron Sputtering and HIPIMS," *Surface and Coatings Technology*, vol. 250, pp. 37–43, Jul. 2014.
- [92] J. T. Gudmundsson, "Ionized Physical Vapor Deposition (IPVD): Magnetron Sputtering Discharges," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 100, no. 8, p. 082002, Mar. 2008.
- [93] V. Kouznetsov, K. Macak, J. M. Schneider, U. Helmersson, and I. Petrov, "A Novel Pulsed Magnetron Sputter Technique Utilizing Very High Target Power Densities," *Surface and coatings technology*, vol. 122, no. 2, pp. 290–293, 1999.
- [94] M. Michiels, S. Konstantinidis, and R. Snyders, "La pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsion de haute puissance (HiPIMS)," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 1, no. IN207 V1, pp. 1–22, Oct. 2013.
- [95] A. Erdemir, W. B. Carter, R. F. Hochman, and E. I. Meletis, "A Study of the Corrosion Behavior of TiN Films," *Materials Science and Engineering*, vol. 69, no. 1, pp. 89–93, 1985.
- [96] R. Hübler, L. Alberts, and G. K. Wolf, "The Dependence of Hardness and Corrosion Protection Power of Ion-Beam-Assisted Deposition TiN Coatings on the Ion Beam Impact Angle," *Surface and Coatings Technology*, vol. 60, no. 1, pp. 549–555, Oct. 1993.
- [97] M. Diesselberg, H.-R. Stock, and P. Mayr, "Corrosion Protection of Magnetron Sputtered TiN Coatings Deposited on High Strength Aluminium Alloys," *Surface and Coatings Technology*, vol. 177–178, pp. 399–403, Jan. 2004.
- [98] H. C. Barshilia, B. Deepthi, K. S. Rajam, K. P. Bhatti, and S. Chaudhary, "Structure and Properties of Reactive Direct Current Magnetron Sputtered Niobium Aluminum Nitride Coatings," *Journal of Materials Research*, vol. 23, no. 05, pp. 1258–1268, May 2008.
- [99] C.-C. Lin *et al.*, "The Effect of the Substrate Bias Voltage on the Mechanical and Corrosion Properties of Chromium Carbide Thin Films by Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 8, pp. 2679–2685, Jan. 2006.
- [100] A. K. Costa, S. S. Camargo Jr, C. A. Achete, and R. Carius, "Characterization of Ultra-Hard Silicon Carbide Coatings Deposited by RF Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 377–378, pp. 243–248, Dec. 2000.

- [101] S. K. Mishra, C. Shekhar, P. K. P. Rupa, and L. C. Pathak, "Effect of Pressure and Substrate Temperature on the Deposition of Nano-Structured Silicon–Carbon–Nitride Superhard Coatings by Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 11, pp. 4738–4744, Apr. 2007.
- [102] S. K. Mishra, P. Mahato, B. Mahato, and L. C. Pathak, "Thermal Stability and Effect of Substrate Temperature of TiSiBC Hard Nanocomposite Coatings on Microstructure, Mechanical, Thermal Behaviour deposited by Magnetron Sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 266, pp. 209–213, Feb. 2013.
- [103] Y. Lv, L. Ji, X. Liu, H. Li, H. Zhou, and J. Chen, "Influence of Substrate Bias Voltage on Structure and Properties of the CrAlN Films deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 8, pp. 3864–3870, Feb. 2012.
- [104] A. P. Ehasarian, R. New, W.-D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, and V. Kouznetsov, "Influence of High Power Densities on the Composition of Pulsed Magnetron Plasmas," *Vacuum*, vol. 65, no. 2, pp. 147–154, 2002.
- [105] D. Lundin, U. Helmersson, S. Kirkpatrick, S. Rohde, and N. Brenning, "Anomalous Electron Transport in High Power Impulse Magnetron Sputtering," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 17, no. 2, p. 025007, May 2008.
- [106] H. Hoche, S. Groß, and M. Oechsner, "Development of New PVD Coatings for Magnesium Alloys with Improved Corrosion Properties," *Surface and Coatings Technology*, vol. 259, pp. 102–108, Nov. 2014.
- [107] J. A. Thornton and D. W. Hoffman, "Stress-Related Effects in Thin Films," *Thin Solid Films*, vol. 171, no. 1, pp. 5–31, Apr. 1989.
- [108] M. George, C. Coupeau, J. Colin, and J. Grilhé, "Mechanical Behaviour of Metallic Thin Films on Polymeric Substrates and the Effect of Ion Beam Assistance on Crack Propagation," *Acta Materialia*, vol. 53, no. 2, pp. 411–417, Jan. 2005.
- [109] R. Boijoux, G. Parry, J.-Y. Faou, and C. Coupeau, "How Soft Substrates Affect the Buckling Delamination of Thin Films through Crack Front Sink-in," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 14, p. 141602, Apr. 2017.
- [110] M. A. Djouadi, V. Mortet, S. Khandozhko, P. Y. Jouan, and G. Nouet, "Dynamic stress investigations for cubic boron nitride films deposited by triode sputtering technique," *Surface and Coatings Technology*, vol. 142–144, pp. 899–905, Jul. 2001.
- [111] G. Abadias, L. E. Koutsokeras, P. Guerin, and P. Patsalas, "Stress Evolution in Magnetron Sputtered Ti–Zr–N and Ti–Ta–N Films Studied by in situ Wafer Curvature: Role of Energetic Particles," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 5, pp. 1532–1537, Dec. 2009.
- [112] G. Abadias *et al.*, "Review Article: Stress in Thin Films and Coatings: Current Status, Challenges, and Prospects," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 36, no. 2, p. 020801, Mar. 2018.
- [113] G. Abadias, L. Simonot, J. J. Colin, A. Michel, S. Camelio, and D. Babonneau, "Volmer-Weber Growth Stages of Polycrystalline Metal Films Probed by in situ and Real-Time Optical Diagnostics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 18, p. 183105, Nov. 2015.
- [114] R. C. Cammarata, T. M. Trimble, and D. J. Srolovitz, "Surface Stress Model for Intrinsic Stresses in Thin Films," *Journal of Materials Research*, vol. 15, no. 11, pp. 2468–2474, Nov. 2000.
- [115] D. Magnfält, "Nucleation and Stress Generation in Thin Films Deposited with a Pulsed Energetic Deposition Flux," *DIVA*, 2013.
- [116] F. Cemin *et al.*, "Epitaxial Growth of Cu(001) Thin Films onto Si(001) using a Single-Step HiPIMS Process," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 1655, May 2017.
- [117] G. Abadias and P. Guérin, "In situ Stress Evolution during Magnetron Sputtering of Transition Metal Nitride Thin Films," *Applied Physics Letters - APPL PHYS LETT*, vol. 93, pp. 1908–111908, Sep. 2008.
- [118] R. Abermann and R. Koch, "In situ Determination of the Structure of Thin Metal Films by Internal Stress Measurements: Structure Dependence of Silver and Copper Films on Oxygen Pressure during Deposition," *Thin Solid Films*, p. 16, 1979.

- [119] D. Flötotto, Z. M. Wang, L. P. H. Jeurgens, E. Bischoff, and E. J. Mittemeijer, "Effect of Adatom Surface Diffusivity on Microstructure and Intrinsic Stress Evolutions during Ag Film Growth," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 4, p. 043503, Aug. 2012.
- [120] R. W. Hoffman, "Stresses in Thin Films: The Relevance of Grain Boundaries and Impurities," *Thin Solid Films*, vol. 34, no. 2, pp. 185–190, May 1976.
- [121] J. Tranchant, "Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes-cas du MoCr et de nano-canaux de carbone," Université de Nantes, 2007.
- [122] W. D. Nix and B. M. Clemens, "Crystallite Coalescence: A Mechanism for Intrinsic Tensile Stresses in Thin Films," *Journal of Materials Research*, vol. 14, no. 8, pp. 3467–3473, Aug. 1999.
- [123] F. Spaepen, "Interfaces and Stresses in Thin Films," *Acta Materialia*, vol. 48, no. 1, pp. 31–42, Jan. 2000.
- [124] E. Chason, B. W. Sheldon, L. B. Freund, J. A. Floro, and S. J. Hearne, "Origin of Compressive Residual Stress in Polycrystalline Thin Films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 15, p. 156103, Mar. 2002.
- [125] E. Chason, J. W. Shin, S. J. Hearne, and L. B. Freund, "Kinetic Model for Dependence of Thin Film Stress on Growth Rate, Temperature, and Microstructure," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 8, p. 083520, Apr. 2012.
- [126] A. Anders, "A Structure Zone Diagram including Plasma-Based Deposition and Ion Etching," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 15, pp. 4087–4090, May 2010.
- [127] F. M. D'Heurle, "Aluminum Films Deposited by RF Sputtering," *Metall and Materi Trans B*, vol. 1, no. 3, pp. 725–732, Mar. 1970.
- [128] D. W. Hoffman and J. A. Thornton, "The Compressive Stress Transition in Al, V, Zr, Nb and W Metal Films Sputtered at Low Working Pressures," *Thin Solid Films*, vol. 45, no. 2, pp. 387–396, Sep. 1977.
- [129] J. A. Thornton, "The Influence of Bias Sputter Parameters on Thick Copper Coatings Deposited using a Hollow Cathode," *Thin Solid Films*, vol. 40, pp. 335–344, Jan. 1977.
- [130] J. A. Thornton and D. W. Hoffman, "Internal Stresses in Titanium, Nickel, Molybdenum, and Tantalum Films deposited by Cylindrical Magnetron Sputtering," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 14, no. 1, pp. 164–168, Jan. 1977.
- [131] D. W. Hoffman and J. A. Thornton, "Internal Stresses in Cr, Mo, Ta, and Pt Films deposited by Sputtering from a Planar Magnetron Source," *Journal of Vacuum Science & Technology*, p. 5, 1982.
- [132] H. Windischmann, "Intrinsic Stress in Sputter-Deposited Thin Films," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 17, no. 6, pp. 547–596, Jan. 1992.
- [133] R. D. Bland, G. J. Kominiak, and D. M. Mattox, "Effect of Ion Bombardment during Deposition on Thick Metal and Ceramic Deposits," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, no. 4, pp. 671–674, Jul. 1974.
- [134] J. Dalla Torre *et al.*, "Microstructure of Thin Tantalum Films Sputtered onto Inclined Substrates: Experiments and Atomistic Simulations," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 1, pp. 263–271, Jun. 2003.
- [135] R. S. Nelson, "The Theory of Recoil Implantation," *Radiation Effects*, vol. 2, no. 1, pp. 47–50, Jan. 1969.
- [136] R. S. Wagner, A. K. Sinha, T. T. Sheng, H. J. Levinstein, and F. B. Alexander, "Tungsten Metallization for LSI Applications," *Journal of Vacuum Science & Technology*, p. 10, 1974.
- [137] P. Sigmund, "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets," *Physical Review*, vol. 184, no. 2, pp. 383–416, Aug. 1969.
- [138] D. Magnfält, G. Abadias, and K. Sarakinos, "Atom Insertion into Grain Boundaries and Stress Generation in Physically Vapor Deposited Films," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 5, p. 051910, Jul. 2013.

- [139] E. Chason, M. Karlson, J. J. Colin, D. Magnfält, K. Sarakinos, and G. Abadias, "A Kinetic Model for Stress Generation in Thin Films Grown from Energetic Vapor Fluxes," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 14, p. 145307, Apr. 2016.
- [140] J. Bandara and H. Weerasinghe, "Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell with p-Type NiO as a Hole Collector," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 85, no. 3, pp. 385–390, Jan. 2005.
- [141] Y. Ahn, J. Jang, and J. Y. Son, "Resistive Switching Characteristics and Conducting Nanobits of Polycrystalline NiO Thin Films," *Journal of Electroceramics*, vol. 38, no. 1, pp. 100–103, Feb. 2017.
- [142] M. Predanocy, I. Hotový, and M. Čaplovičová, "Structural, Optical and Electrical Properties of Sputtered NiO Thin Films for Gas Detection," *Applied Surface Science*, vol. 395, pp. 208–213, Feb. 2017.
- [143] G. Atak and Ö. D. Coşkun, "Annealing Effects of NiO Thin Films for all-Solid-State Electrochromic Devices," *Solid State Ionics*, vol. 305, pp. 43–51, Jul. 2017.
- [144] M. Danişman, "The Corrosion Behavior of Nanocrystalline Nickel Based Thin Films," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 171, pp. 276–280, Mar. 2016.
- [145] T. Maruyama and T. Tago, "Nickel Thin Films Prepared by Chemical Vapour Deposition from Nickel Acetylacetonate," *J Mater Sci*, vol. 28, no. 19, pp. 5345–5348, Jan. 1993.
- [146] E. Dumont, B. Dugnoille, J. P. Petitjean, and M. Barigand, "Optical Properties of Nickel Thin Films deposited by Electroless Plating," *Thin solid films*, vol. 301, no. 1, pp. 149–153, 1997.
- [147] J. Keraudy *et al.*, "Structural, Morphological and Electrical Properties of Nickel Oxide Thin Films deposited by Reactive Sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 357, pp. 838–844, Dec. 2015.
- [148] Z. Jiao, M. Wu, Z. Qin, and H. Xu, "The Electrochromic Characteristics of Sol–Gel-prepared NiO Thin Film," *Nanotechnology*, vol. 14, no. 4, p. 458, 2003.
- [149] P. S. Patil and L. D. Kadam, "Preparation and Characterization of Spray Pyrolyzed Nickel Oxide (NiO) Thin Films," *Applied Surface Science*, vol. 199, no. 1, pp. 211–221, Oct. 2002.
- [150] I. Bouessay, A. Rougier, B. Beaudoin, and J. B. Leriche, "Pulsed Laser-Deposited Nickel Oxide Thin Films as Electrochromic Anodic Materials," *Applied Surface Science*, vol. 186, no. 1, pp. 490–495, Jan. 2002.
- [151] H. Wang, Y. Wang, and X. Wang, "Pulsed Laser Deposition of the Porous Nickel Oxide Thin Film at Room Temperature for High-Rate Pseudocapacitive Energy Storage," *Electrochemistry Communications*, vol. 18, pp. 92–95, Jan. 2012.
- [152] P.-Y. Jouan, J. Keraudy, and A. Ferrec, "Nickel-Based Anti-Corrosion Coating and Process for Obtaining Same," WO/2017/085279, 27-May-2017.
- [153] A. Ferrec, J. Keraudy, S. Jacq, F. Schuster, P.-Y. Jouan, and M. A. Djouadi, "Correlation between Mass-Spectrometer Measurements and Thin Film Characteristics using DCMS and HiPIMS Discharges," *Surface and Coatings Technology*, vol. 250, pp. 52–56, Jul. 2014.
- [154] M. K. Khalaf, R. H. Mutlak, A. I. Khudiar, and Q. G. Hial, "Influence of Discharge Voltage on the Sensitivity of the Resultant Sputtered NiO Thin Films toward Hydrogen Gas," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 514, pp. 78–84, Jun. 2017.
- [155] H. Sun, S.-C. Chen, S.-W. Hsu, C.-K. Wen, T.-H. Chuang, and X. Wang, "Microstructures and Optoelectronic Properties of Nickel Oxide Films deposited by Reactive Magnetron Sputtering at Various Working Pressures of Pure Oxygen Environment," *Ceramics International*, May 2017.
- [156] A. Mallikarjuna Reddy, A. Sivasankar Reddy, and P. Sreedhara Reddy, "Effect of Substrate Bias Voltage on the Physical Properties of DC Reactive Magnetron Sputtered NiO Thin Films," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 125, no. 3, pp. 434–439, Feb. 2011.
- [157] B. G. Priyadarshini, M. K. Gupta, S. Ghosh, M. Chakraborty, and S. Aich, "Role of Substrate Bias during Deposition of Magnetron Sputtered Ni, Ti and Ni–Ti Thin Films," *Surface Engineering*, vol. 29, no. 9, pp. 689–694, Oct. 2013.
- [158] A. Sharma, S. Mohan, and S. Suwas, "The Influence of Deposition Temperature on the Structure, Microstructure, Morphology and Magnetic Properties of Sputter Deposited Nickel Thin Films," *Thin Solid Films*, vol. 619, pp. 91–101, Nov. 2016.

- [159] M. F. M. Costa and V. Teixeira, "Residual Stress Measurement in PVD Optical Coatings by Microtopography," *Measurement*, vol. 44, no. 3, pp. 549–553, Mar. 2011.
- [160] R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer, "Al-Doped Zinc Oxide Films Deposited by Simultaneous RF and DC Excitation of a Magnetron Plasma: Relationships Between Plasma Parameters and Structural and Electrical Film Properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 2, pp. 1087–1095, Jan. 1998.
- [161] M. Chen, Z. L. Pei, C. Sun, L. S. Wen, and X. Wang, "Surface Characterization of Transparent Conductive Oxide Al-Doped ZnO Films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 220, no. 3, pp. 254–262, Dec. 2000.
- [162] T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani, and Y. Mochizuki, "New Transparent Conducting Al-doped ZnO Film Preparation Techniques for Improving Resistivity Distribution in Magnetron Sputtering Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 4L, p. L409, Apr. 2006.
- [163] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Mouri, and N. Ogawa, "Highly Conductive and Transparent ZnO:Al Thin Films Prepared on High-Temperature Substrates by d.c. Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 220, no. 1, pp. 327–332, Nov. 1992.
- [164] K. Tominaga, K. Kuroda, and T. Osamu, "Radiation Effect due to Energetic Oxygen Atoms on Conductive Al-Doped ZnO Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 7R, p. 1176, Jul. 1988.
- [165] X. B. Zhang, Z. L. Pei, J. Gong, and C. Sun, "Investigation on the Electrical Properties and Inhomogeneous Distribution of ZnO:Al Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering at Low Deposition Temperature," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 1, p. 014910, Jan. 2007.
- [166] S. Swann, "Film thickness distribution in magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 38, no. 8, pp. 791–794, Jan. 1988.
- [167] T. Minami, H. Nanto, H. Sato, and S. Takata, "Effect of applied external magnetic field on the relationship between the arrangement of the substrate and the resistivity of aluminium-doped ZnO thin films prepared by r.f. magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 164, pp. 275–279, Oct. 1988.
- [168] S. Swann, "Spatial distribution of sputtered atoms from magnetron source," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 5, no. 4, pp. 1750–1754, Jul. 1987.
- [169] W. S. Rasband, *ImageJ*. Bethesda, Maryland, USA: U. S. National Institutes of Health, 1997.
- [170] P.-A. Dubos, "Influence de la température et du trajet de chargement sur les transitions volume/surface des métaux cubiques à faces centrées," thesis, Caen, 2013.
- [171] A. Dominguez-Rodriguez and J. Castaing, "Déformation plastique de l'oxyde de nickel monocristallin," *Revue de Physique Appliquée*, vol. 11, no. 3, pp. 387–391, 1976.
- [172] M. Tatat, "Influence de films fonctionnels sur les propriétés élastiques des substrats associés : application au système Ni/NiO," thesis, Chasseneuil-du-Poitou, Ecole nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique, 2012.
- [173] B. Panicaud, "Contraintes ' de croissance ' et cinétiques d'oxydation dans des couches d'oxydes thermiques de Fer et de Nickel ;<br />Etude in-situ par Diffraction des Rayons X et modélisation," Theses, Université de La Rochelle, 2004.
- [174] C. Liu, A.-M. Huntz, and J.-L. Lebrun, "Origin and development of residual stresses in the Ni/NiO system: in-situ studies at high temperature by X-ray diffraction," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 160, no. 1, pp. 113–126, Jan. 1993.
- [175] V. Tiron, I.-L. Velicu, I. Mihăilă, and G. Popa, "Deposition rate enhancement in HiPIMS through the control of magnetic field and pulse configuration," *Surface and Coatings Technology*, vol. 337, pp. 484–491, Mar. 2018.
- [176] M. Čekada, P. Panjan, D. Kek-Merl, M. Panjan, and G. Kapun, "SEM study of defects in PVD hard coatings," *Vacuum*, vol. 82, no. 2, pp. 252–256, Oct. 2007.
- [177] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, and R. De Gryse, "Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 1, p. 013301, Jan. 2007.

- [178] J. Keraudy *et al.*, "Process- and optoelectronic-control of NiOx thin films deposited by reactive high power impulse magnetron sputtering," *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 17, p. 171916, May 2017.
- [179] J. G. Molleja, "Kinetic growth of binary compounds by reactive magnetron sputtering," Institut des matériaux Jean Rouxel - Université de Nantes, Technologie Postdoctoral report, 2014.
- [180] Y. M. Lu, W. S. Hwang, J. S. Yang, and H. C. Chuang, "Properties of nickel oxide thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 420–421, pp. 54–61, Dec. 2002.
- [181] A. N. Reed, M. A. Lange, C. Muratore, J. E. Bultman, J. G. Jones, and A. A. Voevodin, "Pressure effects on HiPIMS deposition of hafnium films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 18, pp. 3795–3802, May 2012.
- [182] M. Hála, J. Čapek, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, "Hysteresis-free deposition of niobium oxide films by HiPIMS using different pulse management strategies," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 5, p. 055204, Feb. 2012.
- [183] A. V. Zhuk, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, and G. M. Whitesides, "The adhesion energy between polymer thin films and self-assembled monolayers," *Journal of Materials Research*, vol. 13, no. 12, pp. 3555–3564, Dec. 1998.
- [184] E. Chason and P. R. Guduru, "Tutorial: Understanding Residual Stress in Polycrystalline Thin Films Through Real-Time Measurements and Physical Models," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 19, p. 191101, May 2016.
- [185] E. Chason, "A Kinetic Analysis of Residual Stress Evolution in Polycrystalline Thin Films," *Thin Solid Films*, vol. 526, pp. 1–14, Dec. 2012.
- [186] E. Chason *et al.*, "Growth of Patterned Island Arrays to Identify Origins of Thin Film Stress," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 12, p. 123519, Mar. 2014.
- [187] D. Magnfält, A. Fillon, R. D. Boyd, U. Helmersson, K. Sarakinos, and G. Abadias, "Compressive intrinsic stress originates in the grain boundaries of dense refractory polycrystalline thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 5, p. 055305, Feb. 2016.
- [188] F. Cemin *et al.*, "Benefits of energetic ion bombardment for tailoring stress and microstructural evolution during growth of Cu thin films," *Acta Materialia*, vol. 141, pp. 120–130, Dec. 2017.
- [189] R. Abermann, "Measurements of the intrinsic stress in thin metal films," *Vacuum*, vol. 41, no. 4, pp. 1279–1282, Jan. 1990.
- [190] J. A. Floro *et al.*, "The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer–Weber thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 9, pp. 4886–4897, May 2001.
- [191] S. J. Hearne and J. A. Floro, "Mechanisms inducing compressive stress during electrodeposition of Ni," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 1, p. 014901, Jan. 2005.
- [192] ISO 8044, "Corrosion des métaux et alliages - Termes principaux et définitions," *AFNOR*, 2015.
- [193] ISO 12944-2, "Peintures et vernis - Anticorrosion des structures en acier par systèmes de peinture - Partie 2 : Classification des environnements," *AFNOR*, Dec. 2017.
- [194] G. Béranger, H. Guy, and S. Germain, *Le livre de l'acier*, Obliques. Lavoisier / Tec & Doc, 1994.
- [195] Scully, *Corrosion protection - principes fondamentaux*, Masson. Paris, 1995.
- [196] S. Franck, A. Mathieu, B. Julien, F. Cédric, and P. Hugues, "Techniques de prévention des pathologies de corrosion des structures métalliques Report n°1-1 Steel in marine environment," p. 28, 2016.
- [197] Béranger and Mazille, *Corrosion et anticorrosion - pratique industrielle*, Lavoisier. 2002.
- [198] J.-C. Laout, "Protection et décoration par peinture - Supports métalliques," *Techniques de l'ingénieur*, p. 17, 2009.
- [199] J. Pospíšil and S. Nešpurek, "Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance," *Progress in Polymer Science*, vol. 25, no. 9, pp. 1261–1335, Nov. 2000.
- [200] R. Zhang *et al.*, "Degradation of polymer coating systems studied by positron annihilation spectroscopy. IV. Oxygen effect of UV irradiation," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 39, no. 17, pp. 2035–2047, Sep. 2001.

- [201] N. L. Thomas, "The Barrier Properties of Paint Coatings," *Progress in Organic Coatings*, pp. 101–121, 1991.
- [202] P. Kalenda *et al.*, "Properties of surface-treated mica in anticorrosive coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 49, no. 2, pp. 137–145, Mar. 2004.
- [203] U. Steinsmo and J. I. Skar, "Factors Influencing the Rate of Cathodic Disbonding of Coatings," *CORROSION*, vol. 50, no. 12, pp. 934–939, Dec. 1994.
- [204] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, and C. E. Weinell, "Influence of substrate topography on cathodic delamination of anticorrosive coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, no. 2, pp. 142–149, Feb. 2009.
- [205] US Army Corps of Engineers, "Painting: New Construction and Maintenance." Engineer Manual 1110-2-3400, 30-Apr-1995.
- [206] W. Kittelberger and A. C. Elm, "DIFFUSION OF SODIUM CHLORIDE THROUGH VARIOUS PAINT SYSTEMS," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44, no. 2, pp. 326–329, Feb. 1952.
- [207] H. Leidheiser, W. Wang, and L. Igetoft, "The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface," *Progress in Organic Coatings*, vol. 11, no. 1, pp. 19–40, Jan. 1983.
- [208] J. R. Vilche, E. C. Bucharsky, and C. A. Giúdice, "Application of EIS and SEM to evaluate the influence of pigment shape and content in ZRP formulations on the corrosion prevention of naval steel," *Corrosion Science*, vol. 44, no. 6, pp. 1287–1309, Jun. 2002.
- [209] C. H. Hare, M. Steele, S. P. Collins, and Z. R. C. Worldwide, "Zinc Loadings, Cathodic Protection, and Post-Cathodic Protective Mechanisms in Organic Zinc-Rich Metal Primers," *Journal of Protective Coatings and Linings*, 2001.
- [210] C. E. Weinell and S. N. Rasmussen, "Advancement in Zinc Rich Epoxy Primers for Corrosion Protection," presented at the Corrosion Conference and Expo, Nashville, Tennessee, 2007, p. 13.
- [211] A. Kalendová, "Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 46, no. 4, pp. 324–332, Jun. 2003.
- [212] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. PPUR presses polytechniques, 1997.
- [213] C. H. Hare, "Internal Stress: Part I," *TROUBLE with PAINT*, pp. 65–75, Aug. 1996.
- [214] J. W. Ringsberg and A. Y. J. Ulfvarson, "On mechanical interaction between steel and coating in stressed and strained exposed locations," *Marine Structures*, vol. 11, no. 6, pp. 231–250, Jul. 1998.
- [215] ASTM B 117-02, "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus," *ASTM Standards*, 2002.
- [216] ISO 9227, "Essais de corrosion en atmosphères artificielles - Essais aux brouillards salins," *AFNOR*, 2017.
- [217] ISO 2812-2, "Peintures et vernis - Détermination de la résistance aux liquides - Partie 2 : méthode par immersion dans l'eau," *AFNOR*, 2007.
- [218] ISO 16701, "Corrosion des métaux et alliages - Corrosion en atmosphère artificielle - Essai de corrosion accéléré comprenant des expositions sous conditions contrôlées à des cycles d'humidité et à des vaporisations intermittentes de solution saline," *AFNOR*, 2015.
- [219] ISO 4628, "Peintures et vernis - Évaluation de la dégradation des revêtements - Désignation de la quantité et de la dimension des défauts, et de l'intensité des changements uniformes d'aspect.," *AFNOR*, 2016.
- [220] V. B. Mišković-Stanković, D. M. Dražić, and Z. Kačarević-Popović, "The sorption characteristics of epoxy coatings electrodeposited on steel during exposure to different corrosive agents," *Corrosion Science*, vol. 38, no. 9, pp. 1513–1523, Sep. 1996.
- [221] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feaugas, and S. Touzain, "Some consequences of saline solution immersion on mechanical behavior of two marine epoxy-based coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 69, no. 1, pp. 82–91, Sep. 2010.
- [222] R. C. Bacon, J. J. Smith, and F. M. Rugg, "Electrolytic Resistance in Evaluating Protective Merit of Coatings on Metals," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, no. 1, pp. 161–167, Jan. 1948.

- [223] G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, and C. Jeffcoate, "EIS studies of coated metals in accelerated exposure," *Progress in Organic Coatings*, vol. 46, no. 2, pp. 149–158, Mar. 2003.
- [224] F. Mansfeld and C. H. Tsai, "Determination of Coating Deterioration with EIS: I. Basic Relationships," *CORROSION*, vol. 47, no. 12, pp. 958–963, Dec. 1991.
- [225] E. P. M. van Westing, G. M. Ferrari, and J. H. W. De Wit, "The determination of coating performance using electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 39, no. 7, pp. 899–910, Jul. 1994.
- [226] A. Amirudin and D. Thieny, "Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals," *Progress in Organic Coatings*, vol. 26, no. 1, pp. 1–28, Aug. 1995.
- [227] D. M. Brasher and A. H. Kingsbury, "Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 4, no. 2, pp. 62–72, Feb. 1954.
- [228] S. J. Downey and O. F. Devereux, "The Use of Impedance Spectroscopy in Evaluating Moisture-Caused Failure of Adhesives and Paints," *CORROSION*, vol. 45, no. 8, pp. 675–684, Aug. 1989.
- [229] C. M. Abreu, M. Izquierdo, M. Keddani, X. R. Nóvoa, and H. Takenouti, "Electrochemical Behaviour of Zinc-Rich Epoxy Paints in 3% NaCl Solution," *Electrochimica Acta*, vol. 41, no. 15, pp. 2405–2415, Jan. 1996.
- [230] F. Mansfeld, H. Xiao, L. T. Han, and C. C. Lee, "Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites," *Progress in Organic Coatings*, vol. 30, no. 1, pp. 89–100, Jan. 1997.
- [231] A. Meroufel and S. Touzain, "EIS Characterisation of New Zinc-Rich Powder Coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 59, no. 3, pp. 197–205, Jun. 2007.
- [232] A. Baczoni and F. Molnár, "Advanced Examination of Zinc Rich Primers with Thermodielectric Spectroscopy," *Acta Polytechnica Hungarica*, vol. 8, no. 5, p. 9, 2011.
- [233] F. Molnar and J. Liszi, "Protective Properties of Zinc-rich Paints," presented at the Joint International Meeting-the 200th Meeting of The Electrochemical Society, Inc. and the 52nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, San Francisco, California, 2001, vol. 581.
- [234] C. M. Abreu, M. Izquierdo, P. Merino, X. R. Nóvoa, and C. Pérez, "A New Approach to the Determination of the Cathodic Protection Period in Zinc-Rich Paints," *CORROSION*, vol. 55, no. 12, pp. 1173–1181, Dec. 1999.
- [235] E. Almeida, D. Santos, and J. Uruchurtu, "Corrosion performance of waterborne coatings for structural steel," *Progress in Organic Coatings*, vol. 37, no. 3, pp. 131–140, Dec. 1999.
- [236] D. Santos, C. Brites, M. R. Costa, and M. T. Santos, "Performance of paint systems with polyurethane topcoats, proposed for atmospheres with very high corrosivity category," *Progress in Organic Coatings*, vol. 54, no. 4, pp. 344–352, Dec. 2005.
- [237] A. A. Roche, P. Dole, and M. Bouzziri, "Measurement of the practical adhesion of paint coatings to metallic sheets by the pull-off and three-point flexure tests," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 8, no. 6, pp. 587–609, Jan. 1994.
- [238] E. Tomasetti, R. Legras, B. Henri-Mazeaud, and B. Nysten, "Plastic deformation in polypropylene/(ethylene-propylene) copolymer blend during paint debonding," *Polymer*, vol. 41, no. 17, pp. 6597–6602, Aug. 2000.
- [239] ISO 2409, "Peintures et vernis - Essai de quadrillage," *AFNOR*, 2013.
- [240] ISO 4624, "Peintures et vernis - Essai de traction," *AFNOR*, 2016.
- [241] ISO 14679, "Adhésifs - Détermination des caractéristiques d'adhésion par une méthode de flexion à trois points," *AFNOR*, 1997.
- [242] J. Sickfeld, "Pull-Off Test, an Internationally Standardized Method for Adhesion Testing-Assessment of the Relevance of Test Results," in *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, K. L. Mittal, Ed. Boston, MA: Springer US, 1983, pp. 543–567.

- [243] P. F. Zhao, C. A. Sun, X. Y. Zhu, F. L. Shang, and C. J. Li, "Fracture toughness measurements of plasma-sprayed thermal barrier coatings using a modified four-point bending method," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 24, pp. 4066–4074, Sep. 2010.
- [244] E. Pons, "Propriétés d'adhérence de revêtements projetés plasma sur substrats fragiles: caractérisation et identification de lois d'interface par Modèles de Zones Cohésives," Université Grenoble Alpes, 2016.
- [245] P. G. Charalambides, J. Lund, A. G. Evans, and R. M. McMeeking, "A Test Specimen for Determining the Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 56, no. 1, p. 77, 1989.
- [246] H. Hirakata, M. Kitazawa, and T. Kitamura, "Fatigue crack growth along interface between metal and ceramics submicron-thick films in inert environment," *Acta Materialia*, vol. 54, no. 1, pp. 89–97, Jan. 2006.
- [247] S.-R. Kim and J. A. Nairn, "Fracture mechanics analysis of coating/substrate systems Part II: Experiments in bending," *Engineering Fracture Mechanics*, p. 12, 2000.
- [248] ISO 10025-2, "Produits laminés à chaud en aciers de construction - Partie 2 : conditions techniques de livraison pour les aciers de construction non alliés," AFNOR, 2005.
- [249] V. Favier, "Modélisations physiques et micromécaniques du comportement des matériaux hétérogènes: prise en compte de la topologie et des effets du temps (viscosité et vieillissement)," Université de Metz, 2005.
- [250] A. M. P. de Jesus, R. Matos, B. F. C. Fontoura, C. Rebelo, L. Simões da Silva, and M. Veljkovic, "A comparison of the fatigue behavior between S355 and S690 steel grades," *Journal of Constructional Steel Research*, vol. 79, pp. 140–150, Dec. 2012.
- [251] J. DERUELLE, "Préparation des surfaces Introduction," *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux : contrôle et préparation*, 10-Sep-1998.
- [252] M. Morcillo, "Soluble salts: their effect on premature degradation of anticorrosive paints," *Progress in Organic Coatings*, vol. 36, no. 3, pp. 137–147, Jul. 1999.
- [253] A. S. Khanna, *High-Performance Organic Coatings*. Elsevier, 2008.
- [254] A. Momber, "Colour-based assessment of atmospheric corrosion products, namely of flash rust, on steel," *Materials and Corrosion*, vol. 63, no. 4, pp. 333–342, Apr. 2012.
- [255] B. L. Burton, "Amine-Blushing Problems? No Sweat!," presented at the Epoxy Resin Formulators' Meeting of The Society of the Plastics Industry, Texas, 2001, p. 17.
- [256] ISO 8501-1, "Préparation des subjectiles d'acier avant application de peintures et de produits assimilés -- Évaluation visuelle de la propreté d'un subjectile -- Partie 1: Degrés de rouille et degrés de préparation des subjectiles d'acier non recouverts et des subjectiles d'acier après décapage sur toute la surface des revêtements précédents," AFNOR, 2007.
- [257] R. A. Dickie and F. L. Floyd, "Polymeric materials for corrosion control," Jan. 1986.
- [258] T. H. Y. Quach, *Etude de la durabilité d'un primaire epoxy anticorrosion : rôle de l'interphase polymère/métal et conséquence sur l'adhérence*. Toulon, 2010.
- [259] Y. Lefebvre, *Circuits eau de mer traitements et matériaux*. OPHRYS, 1993.
- [260] UNESCO, "Handbooks of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water," pp. 1–22, 1997.
- [261] P. A. Dubos *et al.*, "Stress Gradient Determination in Anti-Corrosion Multilayer Coating," *Materials Science Forum*, Apr. 2018.
- [262] J. N. Murray and P. H. Harvey, "Electrochemical Impedance of Organic Coated Steel; Final Report-orrelation of Impedance Parameters with Long-Term Coating Performance." David Taylor Research Center, 1990.
- [263] ISO 16276-2, "Anticorrosion des structures en acier par systèmes de peintures -- Évaluation et critères d'acceptation de l'adhésion/cohésion (résistance à la rupture) d'un revêtement - Partie 2: Essai de quadrillage et essai à la croix de Saint André," AFNOR, 2007.
- [264] Q. Hatte *et al.*, "Characterization of Corrosion Resistant Coatings Deposited on steel." Poster presentation, EMRS Strasbourg, 2017.

- [265] T. M. H. Nguyen, "Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique: cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique," PhD Thesis, Université du Sud Toulon Var, 2007.
- [266] D. N. Dang, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feugas, and S. Touzain, "Effects of curing program on mechanical behavior and water absorption of DGEBA/TETA epoxy network," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 129, no. 5, pp. 2451–2463, Sep. 2013.
- [267] D. D. Nguyen, "Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées," phdthesis, Université de La Rochelle, 2012.
- [268] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feugas, and S. Touzain, "Ageing of marine coating in natural and artificial seawater under mechanical stresses," *Progress in Organic Coatings*, vol. 74, no. 2, pp. 391–399, Jun. 2012.
- [269] E. Sabattié, "Etude du vieillissement de revêtements organiques en milieu marin," Université de Bordeaux, La Rochelle, Rapport de stage de fin d'étude (master), Sep. 2014.
- [270] D. M. Santágata, P. R. Seré, C. I. Elsner, and A. R. Di Sarli, "Evaluation of the surface treatment effect on the corrosion performance of paint coated carbon steel," *Progress in Organic Coatings*, vol. 33, no. 1, pp. 44–54, Jan. 1998.
- [271] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade, and H. Takenouti, "Etude électrochimique, et par microscopie électronique à balayage, du fer recouvert de peinture," *Surface Technology*, vol. 4, no. 3, pp. 237–254, May 1976.
- [272] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 176, no. 1, pp. 275–295, Sep. 1984.
- [273] J. E. B. Randles, "Kinetics of rapid electrode reactions," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 1, pp. 11–19, Jan. 1947.
- [274] M. L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Moehwald, and M. G. S. Ferreira, "Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor.," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., pp. 402–411, 2007.
- [275] M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, I. M. M. Salvado, and M. G. S. Ferreira, "Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 9, pp. 3084–3094, Feb. 2006.
- [276] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Clarendon Press, 1976.
- [277] J. Cocard, A. Céline, S. Fréour, and F. Jacquemin, "Vers une méthodologie d'identification des paramètres de diffusion d'eau dans les polymères et composites.," in *Journées Nationales sur les Composites 2017*, 2017.
- [278] R. Grangeat, M. Girard, C. Lupi, and F. Jacquemin, "Fresnel reflection based fiber optic for study of the polymerization of bonded joints," presented at the EURADH 2018, Lisbon, Sep-2018.
- [279] D. Nguyen Dang, B. Peraudeau, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feugas, and S. Touzain, "Effect of mechanical stresses on epoxy coating ageing approached by Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements," *Electrochimica Acta*, vol. 124, pp. 80–89, Apr. 2014.
- [280] A. Roman, C. Meunier, S. Vives, and P. Nardin, "Etude des profils de contraintes sur acier par diffraction des rayons X," Dijon, France, 2006.
- [281] G. Hollinger, "Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS," *Techniques de l'ingénieur*, p. 21, 1986.
- [282] C. N. Berglund and W. E. Spicer, "Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 4A, pp. A1030–A1044, Nov. 1964.
- [283] C. Lambaré, "La métallisation de surface polymère par procédés plasmas : étude de l'adhésion à l'interface métal/polymère," thesis, Nantes, 2014.
- [284] G. G. Stoney, "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 82, no. 553, pp. 172–175, May 1909.

- [285] S. Dreier and B. Denkena, "Determination of Residual Stresses in Plate Material by Layer Removal with Machine-integrated Measurement," *Procedia CIRP*, vol. 24, pp. 103–107, Jan. 2014.
- [286] D. Gloaguen, J. Fajoui, and B. Girault, "Residual stress fields analysis in rolled Zircaloy-4 plates: Grazing incidence diffraction and elastoplastic self-consistent model," *Acta Materialia*, vol. 71, pp. 136–144, Jun. 2014.
- [287] T.-Y. Zhang, L.-Q. Chen, and R. Fu, "Measurements of Residual Stresses in Thin Films Deposited on Silicon Wafers by Indentation Fracture," *Acta Materialia*, vol. 47, no. 14, pp. 3869–3878, Oct. 1999.
- [288] J. D. Lord and R. M. Morrell, "Elastic modulus measurement—obtaining reliable data from the tensile test," *Metrologia*, vol. 47, no. 2, pp. S41–S49, Apr. 2010.
- [289] J. Outinen and P. Mäkeläinen, "Mechanical properties of structural steel at elevated temperatures and after cooling down," *Fire and materials*, vol. 28, no. 2–4, pp. 237–251, 2004.
- [290] F. Massines and S. Mottin, *Plasmas froids. Réactivité en volume et en surface*. MRCT-CNRS, 2004.
- [291] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene, "Microstructural Evolution during Film Growth," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 21, no. 5, pp. S117–S128, Sep. 2003.
- [292] J. F. Dante and R. G. Kelly, "The Evolution of the Adsorbed Solution Layer during Atmospheric Corrosion and Its Effects on the Corrosion Rate of Copper," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 7, pp. 1890–1897, Jan. 1993.
- [293] C. Leygraf, I. O. Wallinder, J. Tidblad, and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*. John Wiley & Sons, 2016.
- [294] A. Nishikata, Y. Ichihara, Y. Hayashi, and T. Tsuru, "Influence of Electrolyte Layer Thickness and pH on the Initial Stage of the Atmospheric Corrosion of Iron," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, pp. 1244–1252, Jan. 1997.
- [295] N. D. Tomashov, "Development of the Electrochemical Theory of Metallic Corrosion," *CORROSION*, vol. 20, no. 1, pp. 7t-14t, Jan. 1964.
- [296] P. R. Roberge, R. D. Klassen, and P. W. Haberecht, "Atmospheric corrosivity modeling — a review," *Materials & Design*, vol. 23, no. 3, pp. 321–330, May 2002.
- [297] Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne, 1993.
- [298] J. Zhang, J. Wang, and Y. Wang, "Micro-Droplets Formation during the Deliquescence of Salt Particles in Atmosphere," *CORROSION*, vol. 61, no. 12, pp. 1167–1172, Dec. 2005.
- [299] W. H. J. Vernon, "A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. Part II.—Iron: the primary oxide film. Part III.—The secondary product or rust (influence of sulphur dioxide, carbon dioxide, and suspended particles on the rusting of iron)," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 31, no. 0, pp. 1668–1700, Jan. 1935.
- [300] L.-G. Johansson, "Synergistic effects of air pollutants on the atmospheric corrosion of metals and calcareous stones," *Marine Chemistry*, vol. 30, pp. 113–122, Jan. 1990.
- [301] ISO 9223, "Corrosion des métaux et alliages - Corrosivité des atmosphères - Classification, détermination et estimation," *AFNOR*, Mar. 2012.
- [302] M. Morcillo, B. Chico, L. Mariaca, and E. Otero, "Salinity in marine atmospheric corrosion: its dependence on the wind regime existing in the site," *Corrosion Science*, vol. 42, no. 1, pp. 91–104, 2000.
- [303] S. Feliu, M. Morcillo, and B. Chico, "Effect of Distance from Sea on Atmospheric Corrosion Rate," *CORROSION*, vol. 55, no. 9, pp. 883–891, Sep. 1999.
- [304] R. D. Klassen and P. R. Roberge, "Aerosol transport modeling as an aid to understanding atmospheric corrosivity patterns," *Materials & design*, vol. 20, no. 4, pp. 159–168, 1999.
- [305] R. Lindström, J.-E. Svensson, and L. G. Johansson, "The Influence of Salt Deposits on the Atmospheric Corrosion of Zinc. The Important Role of the Sodium Ion," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 2, pp. B57–B64, Jan. 2002.

- [306] I. Muto and K. Sugimoto, "Modeling of Atmospheric Corrosion Environments and Its Application to Constant Dew-Point Corrosion Test," *Zairyo-to-Kankyo, 材料と環境*, vol. 47, no. 8, pp. 519–527, Aug. 1998.
- [307] A. Husain, O. Al-Shamah, and A. Abduljaleel, "Investigation of marine environmental related deterioration of coal tar epoxy paint on tubular steel pilings," *Desalination*, vol. 166, pp. 295–304, Aug. 2004.
- [308] C. Powell and D. H. Michels, "Review of Splash Zone Corrosion and Biofouling of C70600 Sheathed Steel During 20 Years Exposure," *Eurocorr*, p. 18, 2006.
- [309] B. R. Appleman, "Survey of accelerated test methods for anti-corrosive coating performance.," *The Journal of Coatings Technology*, Aug. 1990.
- [310] O. O. Knudsen, U. Steinsmo, M. Bjordal, and S. Nijjer, "Accelerated Testing: Correlation between Four Accelerated Tests and Five Years of Offshore Field Testing," *Corrosion and Surface Technology*, p. 6, 2001.
- [311] R. E. Melchers and R. Jeffrey, "Corrosion of long Vertical Steel Strips in the Marine Tidal Zone and Implications for ALWC," *Corrosion Science*, vol. 65, pp. 26–36, Dec. 2012.
- [312] Y. Li, B. Hou, H. Li, and J. Zhang, "Corrosion Behavior of Steel in Chengdao Offshore Oil Exploitation Area," *Materials and Corrosion*, vol. 55, no. 4, pp. 305–310, Apr. 2004.
- [313] B. Qian, B. Hou, and M. Zheng, "The Inhibition Effect of Tannic Acid on Mild Steel Corrosion in Seawater Wet/Dry Cyclic Conditions," *Corrosion Science*, vol. 72, pp. 1–9, Jul. 2013.
- [314] L. Yan-tao and H. Bao-rong, "Study on Rust Layers on Steel in Different Marine Corrosion Zone," *Chin. J. Ocean. Limnol.*, vol. 16, no. 3, pp. 231–236, Sep. 1998.
- [315] P. Refait, S. Pineau, R. Sabot, H. Antony, and M. Jeannin, "Mécanismes de la corrosion des aciers au carbone en zone de marnage," *Matériaux & Techniques*, vol. 101, no. 5–6, p. 501, 2015.
- [316] I. B. Beech and S. A. Campbell, "Accelerated Low Water Corrosion of Carbon Steel in the Presence of a Biofilm Harboursing Sulphate-Reducing and Sulphur-Oxidising Bacteria Recovered from a Marine Sediment," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 1, pp. 14–21, Dec. 2008.
- [317] R. E. Melchers, R. J. Jeffrey, and K. M. Usher, "Localized Corrosion of Steel Sheet Piling," *Corrosion Science*, vol. 79, pp. 139–147, Feb. 2014.
- [318] R. Jeffrey and R. E. Melchers, "The changing topography of corroding mild steel surfaces in seawater," *Corrosion Science*, vol. 49, no. 5, pp. 2270–2288, May 2007.
- [319] R. E. Melchers and R. Jeffrey, "Early Corrosion of Mild Steel in Seawater," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 7, pp. 1678–1693, Jul. 2005.
- [320] R. E. Melchers and T. Wells, "Models for the Anaerobic Phases of Marine Immersion Corrosion," *Corrosion Science*, vol. 48, no. 7, pp. 1791–1811, Jul. 2006.
- [321] R. Marchal, "Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer," *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 54, no. 5, pp. 649–659, Sep. 1999.
- [322] D. Enning *et al.*, "Marine Sulfate-Reducing Bacteria Cause Serious Corrosion of Iron under Electroconductive Biogenic Mineral Crust," *Environ. Microbiol.*, vol. 14, no. 7, pp. 1772–1787, Jul. 2012.
- [323] C. Gabrielli, "Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances," *Techniques de l'ingénieur*, no. P2210 V1, pp. 1–24, Apr. 1990.
- [324] ISO 16773-2, "Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sur des éprouvettes métalliques revêtues et non revêtues - Partie 2 : Recueil des données," *AFNOR*, 2016.
- [325] G. Bourrié, F. Trolard, J.-M. R. G. Jaffrezic, V. Maître, and M. Abdelmoula, "Iron control by equilibria between hydroxy-Green Rusts and solutions in hydromorphic soils," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 63, no. 19, pp. 3417–3427, Oct. 1999.
- [326] H. A. Moreno *et al.*, "Electrochemical Generation of Green Rust using Electrocoagulation," 2007, vol. 3, pp. 67–78.
- [327] D. E. Latta, M. I. Boyanov, K. M. Kemner, and E. J. O. and M. Scherer, "Reaction of Uranium(VI) with Green Rusts: Effect of Interlayer Anion," *Current Inorganic Chemistry*, 31-Aug-2015. [Online]. Available: <http://www.eurekaselect.com/130503/article>. [Accessed: 16-Nov-2017].

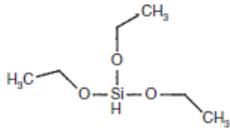
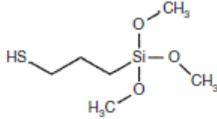
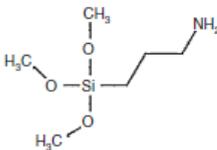
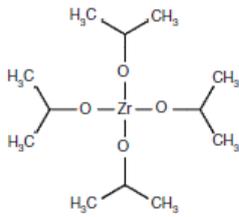
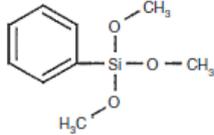
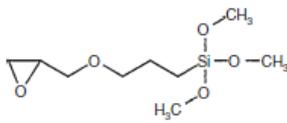
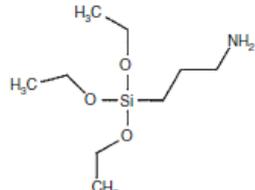
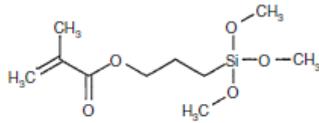
- 
- [328] M.-S. Kim, T.-H. Kim, Y. S. Seo, J.-M. Oh, and J. K. Park, "A novel synthesis of an Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> layered double hydroxide ('green rust') via controlled electron transfer with a conducting polymer," *Dalton Trans.*, vol. 46, no. 24, pp. 7656–7659, Jun. 2017.
- [329] H. Antony, *Etude électrochimique des composés du fer: Apport à la compréhension des processus environnementaux*. Evry-Val d'Essonne, 2006.
- [330] L. Legrand, R. Maksoub, G. Sagon, S. Lecomte, J. P. Dallas, and A. Chaussé, "Electroanalytical and Kinetic Investigations on the Carbonate Green Rust-Fe(III) Redox System," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 2, p. B45, 2003.
- [331] L. Simon, M. François, P. Refait, G. Renaudin, M. Lelaurain, and J.-M. R. Génin, "Structure of the Fe(II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis," *Solid State Sciences*, vol. 5, no. 2, pp. 327–334, Feb. 2003.
- [332] P. Refait, J.-B. Memet, C. Bon, R. Sabot, and J.-M. R. Génin, "Formation of the Fe(II)–Fe(III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel," *Corrosion Science*, vol. 45, no. 4, pp. 833–845, Apr. 2003.
- [333] L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chausse, and R. Messina, "A Raman and infrared study of a new carbonate green rust obtained by electrochemical way," *Corrosion Science*, vol. 43, no. 9, pp. 1739–1749, Sep. 2001.
- [334] K. B. Ayala-Luis, C. B. Koch, and H. C. B. Hansen, "Intercalation of linear C<sub>9</sub>–C<sub>16</sub> carboxylates in layered Fe<sup>II</sup>–Fe<sup>III</sup>-hydroxides (green rust) via ion exchange," *Applied Clay Science*, vol. 48, no. 3, pp. 334–341, Apr. 2010.

# ANNEXES

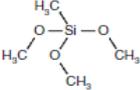
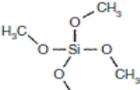
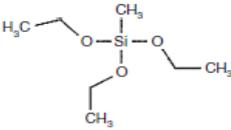
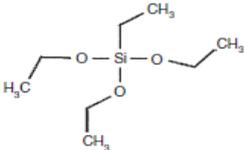
# SOMMAIRE DES ANNEXES

Annexe 1 : Exemples de précurseur utilisé dans la synthèse de revêtement par voie sol-gel. ....	210
Annexe 2 : Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) .....	212
Annexe 3 : Spectroscopie InfraRouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	215
Annexe 4 : Mesure des contraintes résiduelles de couche mince .....	218
Annexe 5 : Détermination des caractéristiques mécaniques de matériaux par micro-indentation...	219
Annexe 6 : Détermination des paramètres matériaux par traction uniaxiale .....	222
Annexe 7 : Imagerie Microscopique Électronique à Balayage (MEB.) .....	224
Annexe 8 : Mesure d'épaisseur par courant de Foucault. ....	225
Annexe 9 : Mode de croissance des couches minces.....	226
Annexe 10 : Revêtements de Nickel développés à l'IMN.....	227
Annexe 11 : Profilométrie .....	230
Annexe 12 : Corrosions marines.....	231
Annexe 13 : Rugosités totales moyennes des substrats acier avant traitement de surface .....	241
Annexe 14 : Exemple d'une cartographie représentant l'épaisseur de peinture sur acier. ....	243
Annexe 15 : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	244
Annexe 16 : Modélisation par des circuits électriques équivalents.....	246
Annexe 17 : Rouille verte .....	249

**Annexe 1 : Exemples de précurseur utilisé dans la synthèse de revêtement par voie sol-gel.**

Nom chimique	Formule brute	Structure	Abréviation
Triethoxysilane	$C_6H_{16}O_3Si$		TEOS
$\Gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilane	$C_6H_{16}O_3SSi$		MPTMS
3-Aminopropyltrimethoxysilane	$C_6H_{17}NO_3Si$		APTMS
Zirconium(IV) tetra-1-propoxide	$C_{12}H_{28}O_4Zr$		ZrTPO
Phenyltrimethoxysilane	$C_9H_{14}O_3Si$		PTMS
3-Glycidoxypropyltrimethoxy-silane	$C_9H_{20}O_5Si$		GPTMS
3-Aminopropyltriethoxysilane	$C_9H_{23}NO_3Si$		APTES
$\Gamma$ -Methacryloxypropyl-trimethoxysilane	$C_{10}H_{20}O_5Si$		MAPTS

**Annexe 1 : Exemples de précurseur utilisé dans la synthèse de revêtement par voie sol-gel.**

Nom chimique	Formule brute	Structure	Abréviation
Methyltriméthoxysilane	$C_4H_{12}O_3Si$		MTMS
Tetraméthylorthosilicate	$C_4H_{12}O_4Si$		TMOS
Methyltriéthoxysilane	$C_7H_{18}O_3Si$		MTES
Tetraéthoxysilane	$C_8H_{20}O_4Si$		TEOS

## Annexe 2 : Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) est une méthode d'analyse chimique de l'extrême surface d'un échantillon. Elle est non destructive et d'une très grande sensibilité. Elle permet de sonder les premières 10 nanomètres du matériau étudié. Le principe de cet appareil repose sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par l'échantillon (photoélectrons) sous l'action d'un rayonnement X monochromatique.

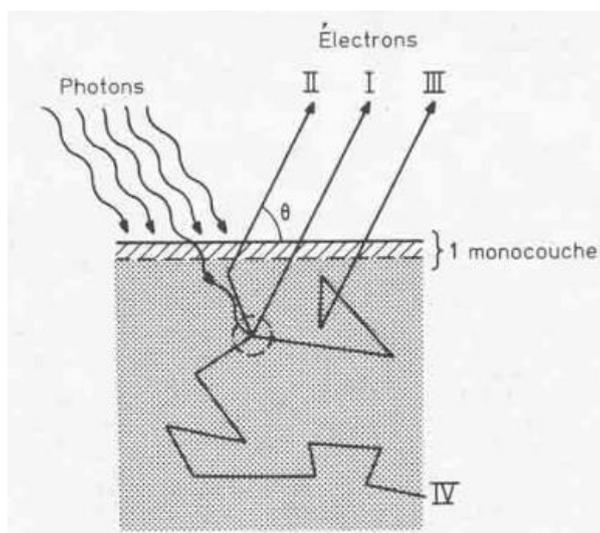


Figure a2-139 : Description phénoménologique des processus d'interaction photoélectrons - solide au voisinage de la surface [281].

Ce principe de la photoémission est représenté sur la figure a2-139. Il peut être décrit par le modèle de Berglung et Spicer [282], en trois étapes :

- 1) l'excitation : absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  et excitation d'un photoélectron d'énergie  $E_0$ .
- 2) Le transport de cet électron vers la surface :
  - I. l'électron ne subit aucun choc inélastique et arrive avec une énergie  $E_0$  à la surface.
  - II. L'électron subit un choc inélastique et arrive avec une énergie  $E_0 - \Delta E$  à la surface.  $\Delta E$  correspond ici à l'énergie perdue par le choc.
  - III. L'électron subit plusieurs chocs et devient un électron secondaire.
  - IV. L'électron est absorbé par le matériau et n'atteint jamais la surface.
- 3) La traversée de la surface par l'électron : pertes d'énergie dues à des interactions électron-phonon, électron-électron ou à des excitations collectives des électrons de valence.

Pour que l'électron soit extrait, le photon doit posséder une énergie ( $h\nu$ ) supérieure ou égale à l'énergie de liaison ( $E_{liaison}$ ) entre le noyau et l'électron d'un atome. L'excédent d'énergie est absorbé par l'électron sous forme d'énergie cinétique ( $E_{cinétique}$ ), ce qui permet son éjection du niveau de cœur (figure a2-140). Pour être ensuite collecté par l'analyseur, il doit donc s'affranchir d'une

barrière de potentiel ou travail de sortie de l'échantillon ( $\varphi_e$ ). En réalisant un bilan d'énergie, le processus de photoémission peut être modélisé par l'équation (47).

$$h\nu = E_{cinétique} + E_{liaison} + \varphi_e \quad (47)$$

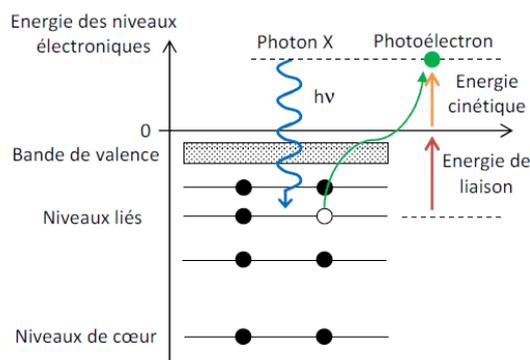


Figure a2-140 : Niveau d'énergie en XPS [283].

Le contact électrique entre le spectromètre et l'échantillon permet d'aligner leur travail de sortie, ce qui permet d'écrire l'équation (48).

$$E_{cinétique} = h\nu - E_{liaison} - \varphi_{spectromètre} \quad (48)$$

$\varphi_{spectromètre}$  correspond au travail de sortie du matériau constituant le spectromètre. La mesure de l'énergie cinétique permet donc de remonter à l'énergie de liaison. Au cours de la mesure, un potentiel variable est appliqué et l'intensité est enregistrée (figure a2-141). L'acquisition permet donc d'obtenir un spectre de l'intensité des électrons photo-émis en fonction de leurs énergies cinétiques. Cette énergie cinétique est reliée à l'énergie de liaison du niveau de cœur qui est elle-même sensible à l'environnement chimique de l'atome (liaisons chimiques). Le spectre est donc caractéristique d'un atome dans un composé donné.

Dans cette étude, deux types de spectres ont été analysés : des spectres dits « larges » et des spectres dits « de zones » (figure a2-141 (a) et figure a2-141 (b)).

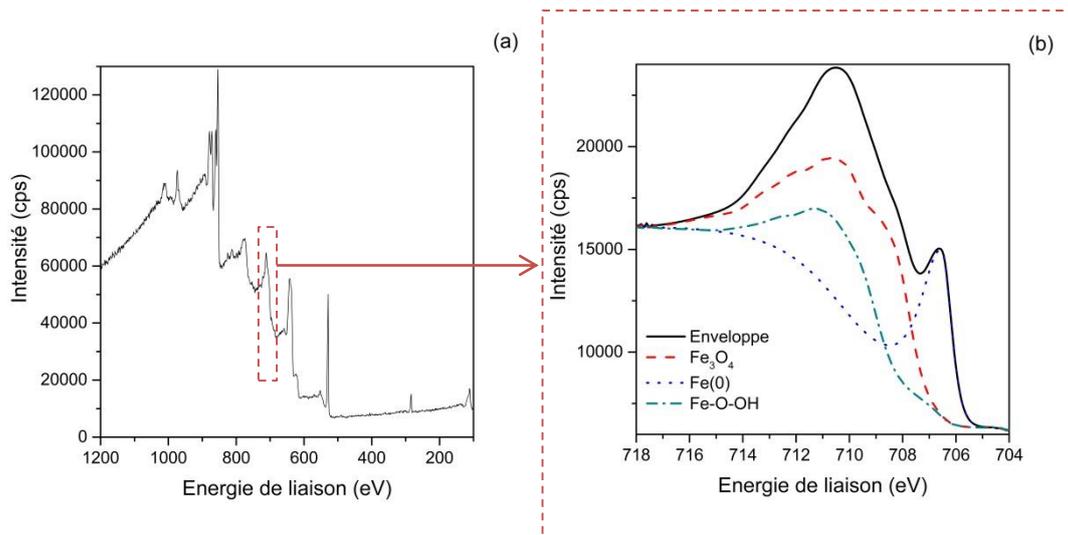


Figure a2-141 : Exemple de résultats XPS pour une surface acier nettoyée à l'alcool : (a) spectre large et (b) spectre de zone.

Les spectres larges (figure a2-141 (a)) permettent d'identifier tous les éléments chimiques présents en surface du matériau. Ils sont obtenus en réalisant un spectre sur un intervalle d'énergie large, mais avec une faible résolution. L'information obtenue est qualitative.

Les spectres de zone (figure a2-141 (b)) permettent d'avoir une meilleure résolution en énergie sur les pics caractéristiques d'intérêts. Ces spectres peuvent être découpés en une série de composantes élémentaires. Ces dernières modélisent un environnement chimique particulier d'un atome ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}(0)$ ) : fer métallique et  $\text{Fe-O-OH}$ , sur la figure b). Le plus souvent, les valeurs en énergie de ces composantes sont issues de la littérature (Grosvenor *et al.*[72] dans notre exemple de la figure a2-141 (b)) et sont tirées d'études réalisées sur une liaison particulière. Ainsi, après avoir défini la ligne de base, la somme des composantes élémentaires doit modéliser le spectre expérimental. Il est aussi possible de quantifier la proportion de chaque espèce présente en effectuant un rapport d'aire.

### ***Annexe 3 : Spectroscopie InfraRouge à transformée de Fourier (IRTF)***

Tous les atomes d'une molécule (qu'elle soit à l'état solide, liquide ou gazeux) ont quelques degrés de liberté. Il existe ainsi différents modes de déformation des liaisons. Pour une molécule possédant 3 atomes, les principaux modes de déformation sont :

- L'étirement (ou élongation) symétrique : les atomes se rapprochent et s'éloignent de l'atome central simultanément, sans modification de l'angle entre molécules.
- L'étirement (ou élongation) asymétrique : lorsqu'un atome se rapproche de l'atome central, l'autre s'éloigne, sans modification de l'angle entre molécules.
- Le cisaillement : dans le plan de la molécule, les atomes extérieurs se rapprochent et s'éloignent simultanément, avec modification de l'angle entre liaisons.
- La torsion : les atomes extérieurs se déplacent d'avant en arrière perpendiculairement au plan de la molécule et de manière symétrique par rapport à l'atome central.

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux (énergie des photons incidents) est voisine des énergies de vibration d'un groupement chimique, ce dernier est susceptible d'absorber une partie du rayonnement, ce qui conduit à une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. L'ensemble des radiations absorbées par le matériau en fonction du nombre d'onde, constitue donc le spectre caractéristique de celui-ci. Le tableau de la page suivante recense une partie des bandes caractéristiques citées dans la littérature et pouvant correspondre au revêtement étudié.

Dans la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, toutes les longueurs d'onde sont détectées et mesurées simultanément grâce à l'intégration d'un interféromètre de Michelson. Le faisceau transmis ou réfléchi est récupéré sous forme d'un interférogramme qui est transformé en spectre grâce à l'utilisation d'un outil mathématique, la transformée de Fourier.

### Annexe 3 : Spectroscopie InfraRouge à transformée de Fourier (IRTF)

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Liaison	Références
430 440 – 481 460	Zr-O-Zr C-C-O (éthanol) Si-O-Si (réseau, bending)	[12] [3] [4] [11] [13]
550	Si-O-Fe Zr-OH	[1] [12]
600	Zr-O	[4]
690 710	Si-O-Si (réseau) Zr-O-Zr	[8] [10] [13] [14]
800	Si-O-Si (réseau, symetric streching)	[4] [13]
817	Si-O-CH <sub>3</sub>	[10]
900	Si-O (oxygène non liant)	[4] [10]
916	C-O (époxy)	[7]
950	Si-OH	[11]
1017	Si-O-Si	[1] [7] [10]
1043	Si-O-Si	[10]
1084 1060	Si-O-CH <sub>3</sub> Si-O-Si (TO)	[1] [8] [10] [4] [7] [8] [11]
1106	C-O (époxy, réticulé) Si-O-Si	[7] [13]
1200	Si-O-Si (LO)	[4] [7]
1261	Si-C	[1] [4]
1300	Si-O-Si	[12]
1485 + 1558	C-N (phisysorbée)	[1] [9] [11]
1512 + 1609	C-N (chimisorbée)	[9]
1630 ou 1600	H <sub>2</sub> O (adsorbée)	[2] [4] [8] [10]
1620 – 1680	C-N (I)	[11]
1638	C=C	[10]
1700	C=O (épaulement, liaison hydrogène avec Si-OH)	[10]
1715 + 1740 1200 - 1700	C=O (acétate) C=O (acétate)	[1] [10] [13]
1734	Zr-OH	[13]
2550	-SH	[11]

2880	O-CH <sub>3</sub>	[1] [8][10] [11]
2920	CH <sub>3</sub>	[1] [8] [10] [11]
3000 - 3800	Si-OH (+ H <sub>2</sub> O)	[2] [10] [11][13]
3661	OH (H <sub>2</sub> O, silanol liaison hydrogène))	[1] [10]
3693	OH (libre, sans liaison hydrogène)	[9]
4200-4800	Si-OH	[2] [5]
5260	H <sub>2</sub> O (adsorbée)	[2] [5] [6]

**Bibliographie des bandes IR :**

- [1] Balgude, D., Konge, K., and Sabnis, A. Synthesis and Characterization of Sol–Gel Derived CNSL Based Hybrid Anti-Corrosive Coatings, *J Sol-Gel Sci Technol* 69, 155–165, 2014.
- [2] Gallas, J.-P., Goupil, J.-M., Vimont, A., Lavalley, J.-C., Gil, B., Gilson, J.-P., and Miserque, O. Quantification of Water and Silanol Species on Various Silicas by Coupling IR Spectroscopy and in-Situ Thermogravimetry. *Langmuir* 25, 5825–5834, 2009.
- [3] Innocenzi, P. Infrared Spectroscopy of Sol–Gel Derived Silica-Based Films: a Spectra-Microstructure Overview. *Journal of Non-Crystalline Solids* 316, 309–319, 2003
- [4] Nogami, M., Glass Preparation of the ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> System by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids* 69, 415–423, 1985.
- [5] Cannas, C., Casu, M., Musinu, A., and Piccaluga, G., 29Si CPMAS NMR and Near-IR Study of Sol–Gel Microporous Silica with Tunable Surface Area. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 3476–3482, 2005.
- [6] Rinnert, E., Etats d’hydratation d’argiles suivis par analyses vibrationnelles de l’eau et des hydroxyles dans le proche infrarouge : Applications aux systèmes saponite et bentonite. phdthesis. Université Henri Poincaré - Nancy I, 2004.
- [7] Macan, J., Ivanković, H., Ivanković, M., and Mencer, H.J., Preparation of Epoxy-Based Organic-Inorganic Hybrids by Sol-Gel Process., 2003.
- [8] Macan, J., and Ivanković, H., Influence of Hydrolysis Conditions on Curing and Properties of an Epoxy-Silane Based Hybrid Material., 2006.
- [9] Weigel, C., and Kellner, R., FTIR-ATR-Spectroscopic Investigation of the Silanization of Germanium Surfaces with 3-aminopropyltriethoxysilane FTIR-ATR-Spektroskopische Untersuchung der Silanisierung von Germaniumoberflächen mit 3-Aminopropyltriethoxysilan. *Z. Anal. Chem.* 335, 663–668, 1989.
- [10] Antonucci, J.M., Dickens, S.H., Fowler, B.O., Xu, H.H.K., and McDonough, W.G., Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites. *J Res Natl Inst Stand Technol* 110, 541–558, 2005.
- [11] Mansur, H., Oréface, R., Pereira, M., Lobato, Z., Vasconcelos, W., and Machado, L., FTIR and UV–Vis Study of Chemically Engineered Biomaterial Surfaces for Protein Immobilization, 2002.
- [12] Aguiar, H., Serra, J., González, P., and León, B., Structural Study of Sol–Gel Silicate Glasses by IR and Raman Spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 475–480, 2009.
- [13] Álvarez, D., Collazo, A., Hernández, M., Nóvoa, X.R., and Pérez, C., Characterization of hybrid sol–gel coatings doped with hydrotalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024-T3 alloys. *Progress in Organic Coatings* 67, 152–160, 2010.
- [14] Izumi, K., Murakami, M., Deguchi, T., Morita, A., Tohge, N., and Minami, T., Zirconia Coating on Stainless Steel Sheets from Organozirconium Compounds. *Journal of the American Ceramic Society* 72, 1465–1468, 1989.

### **Annexe 4 : Mesure des contraintes résiduelles de couche mince**

L'utilisation de la diffraction des rayons X est une méthode assez efficace pour quantifier le niveau des contraintes résiduelles dans les matériaux cristallins. Cette méthode repose sur l'utilisation de distance inter-réticulaire comme jauge de déformation et donc sur le décalage du pic de diffraction d'un plan choisi lorsqu'il est soumis à une contrainte. Ce déplacement permet de mesurer les déformations de la maille cristalline et de déterminer, grâce à une loi de la mécanique des milieux continus, les contraintes résiduelles. Cependant cette méthode est dépendante de la pénétration des rayons X dans le matériau, ce qui peut compliquer l'analyse de matériau volumique et multicouches.

L'équation introduite par Stoney [284] peut aussi être utilisée. Dans ce cas, la mesure repose sur la détermination du rayon de courbure de l'échantillon avant et après dépôt. Ce modèle s'accompagne de plusieurs hypothèses, plus ou moins respectées dans la littérature :

- 1) l'épaisseur de la couche déposée doit être faible devant celle du substrat.
- 2) La couche est homogène.
- 3) Le substrat et le revêtement sont tous les deux homogènes et isotropes.
- 4) La courbure résultante de la contrainte est uniforme.
- 5) Les dimensions longitudinales du système (couche + substrat) sont bien supérieures à son épaisseur.

Si le système correspond à ces exigences, la contrainte moyenne dans la couche peut s'écrire sous la forme suivante (équation (49)):

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^2}{(1 - \nu_s) 6 t_f} \times \left( \frac{1}{R_{ap}} - \frac{1}{R_{av}} \right) \quad (49)$$

Avec  $\sigma_f$  les contraintes moyennes dans la couche,  $E_s$  et  $\nu_s$  respectivement le module d'Young et coefficient de Poisson du substrat,  $t_s$  et  $t_f$  les épaisseurs du substrat et de la couche, et  $(R_{ap}, R_{av})$  les rayons de courbure de l'échantillon avant et après dépôt de la couche mince, mesurés expérimentalement.

Ces deux méthodes sont les plus utilisées, cependant d'autres techniques ont été développées afin de pallier certaines limitations. Par exemple, les méthodes du trou incrémental ou d'érosion ionique couche par couche du revêtement peuvent permettre de remonter au profil des contraintes dans l'épaisseur du revêtement [285]. Une autre méthode, plus directe, pour obtenir ce profil est l'utilisation de rayons X sous incidence rasante [286], mais celle-ci n'est pas utilisable avec des matériaux amorphes. Enfin, lorsque la mesure du rayon de courbure n'est pas réalisable et que l'utilisation d'une méthode destructive n'est pas un problème, l'indentation du revêtement peut être une solution [287]. Cette méthode est indirecte et nécessite l'utilisation d'un modèle analytique.

### **Annexe 5 : Détermination des caractéristiques mécaniques de matériaux par micro-indentation.**

Afin d'obtenir les caractéristiques élastiques des différents revêtements utilisés, des essais de micro-indentation ont été réalisés. Cette technique instrumentée permet d'enregistrer la force normale imposée (en mN) en fonction de la profondeur d'indentation tout au long de l'essai. L'indenteur utilisé est de type Vickers, il s'agit d'une pyramide à base carrée. Un essai est constitué de deux phases : une charge et une décharge (figure a5-142).

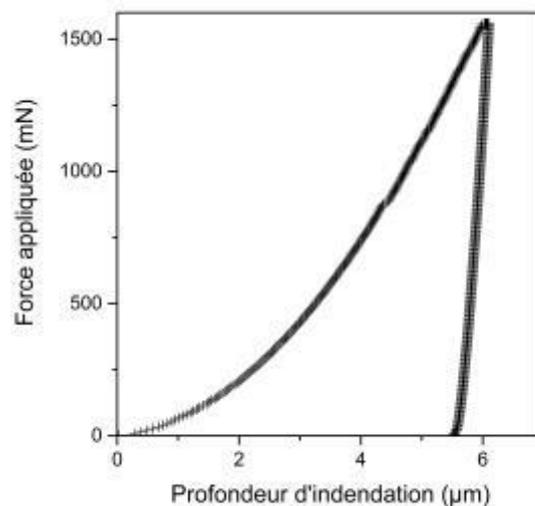


Figure a5-142 : Essai de micro-indentation : exemple d'une courbe force imposée en fonction de la profondeur d'indentation

La phase de charge s'accompagne d'une déformation élastoplastique du matériau alors que la phase de décharge rend uniquement compte de sa déformation élastique. C'est lors de cette phase que le module élastique d'indentation est calculé. Pour obtenir la dureté et le module d'Young réduit, la méthode de mesure suivante a été réalisée : (1) charge pour obtenir une profondeur d'indentation de 1 μm en 20 s, (2) décharge similaire à la charge. Les essais ont été réalisés à centrale Nantes avec un dispositif Fischerscope® HM2000.

La valeur de dureté peut être calculée à partir de l'équation (50) suivante :

$$\frac{1}{H} = \frac{L}{A} = \frac{L}{26,43h} \quad (50)$$

Avec :  $H$  la dureté,  $L$  la charge appliquée par l'indenteur,  $A$  l'aire de l'empreinte de l'indenteur,  $h$  la profondeur d'indentation et le coefficient 26,43 correspondant à un rapport géométrique existant entre  $A$  et  $h$  pour un indenteur de type Vickers.

Le module d'Young effectif peut être calculé à partir de la formule (51).

$$E_{eff} = \frac{\sqrt{\pi} \frac{dL}{dh}}{\sqrt{A_p}} \quad (51)$$

Comme expliqué précédemment, le module élastique est calculé lors de la phase de décharge. Le rapport  $dL/dh$  correspond donc à la pente de la partie linéaire de la courbe, juste après l'application de la force maximale (figure a5-142).  $A_p$  est la projection de l'aire de l'empreinte laissée par l'indenteur (pour un indenteur Vickers  $A/A_p = 1,0785$ ). À partir de ce module effectif, prenant en compte la réponse du matériau à analyser et de l'indenteur, il est possible de calculer le module d'Young réduit du premier (équation (52)).

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1}{E_r} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (52)$$

Avec :  $E_r$  le module réduit du matériau,  $E_i$  et  $\nu_i$  le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'indenteur.

Ces essais ont permis de déterminer expérimentalement un certains nombres de paramètres matériaux, notamment les modules d'Young des couches de nickel, d'oxyde de nickel, sol-gel et peinture. Les résultats sont représentés sur la figure a5-143. Les mesures ont été réalisées sur les tranches d'échantillons multicouches polies. Les barres d'erreurs correspondent aux écarts types calculés avec minimum trois valeurs.

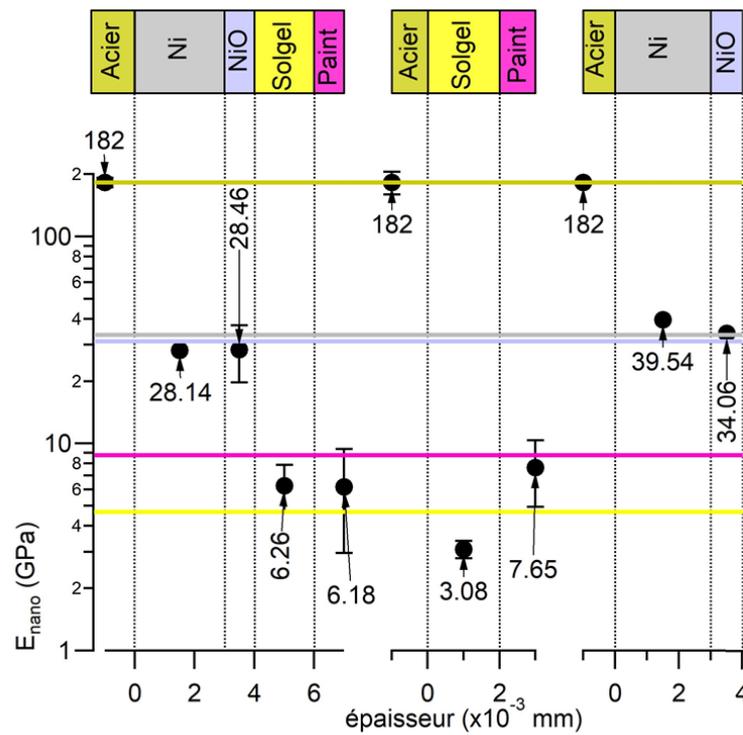


Figure a5-143 : Modules d'Young des différentes couches des systèmes peinture déterminés par micro-indentation.

## Annexe 6 : Détermination des paramètres matériaux par traction uniaxiale

La traction uniaxiale est envisagée afin d'obtenir les caractéristiques mécaniques (module élastique, limite élastique) et la loi de comportement de l'acier et des peintures.

Pour l'acier, les mesures ont été réalisées grâce à une machine de traction de la marque Instron. L'acquisition de la déformation est obtenue dans grâce à un extensomètre d'une longueur initiale de 12,5 mm, possédant une course de +/- 5 mm et permettant d'aller jusqu'à 40% de déformation. La force est enregistrée en fonction du temps, la vitesse de déplacement est fixée à 1mm/min grâce à une cellule de force de 15 kN. Connaissant les dimensions de l'éprouvette, la contrainte est calculée et il est possible de tracer la courbe caractéristique de la contrainte en fonction de la déformation. Une éprouvette a été prélevée dans un échantillon de 100 mm x 100 mm. Les dimensions ont été fixées à 100 mm x 10 mm x 1 mm. Les découpes ont été réalisées grâce à une scie à ruban.

Le traitement de la courbe de traction a permis d'obtenir le module élastique, ainsi que la limite élastique en traction. Une loi de comportement a aussi pu être calculée (traits plein sur la figure a6-144). La partie élastique est modélisée à partir de la loi de Hooke tandis que la partie plastique est calculée à partir de la loi de Hockett-Sherby (équation (53)).

$$\sigma = \sigma_0 + A[1 - \exp(-k\varepsilon^n)] \quad (53)$$

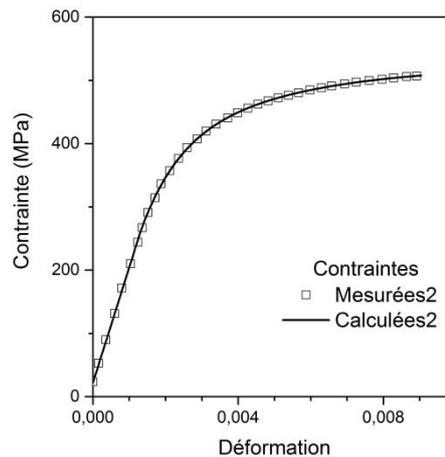


Figure a6-144 : Résultats de l'essai de traction, carrés vides : mesures, trait plein : contraintes calculées à partir de la loi de Hooke pour la partie élastique et de la loi de comportement H-S pour la partie plastique.

Les paramètres permettant la modélisation sont reportés dans le tableau a6-22.

**Tableau a6-22 : Paramètres élastiques et de la loi de comportements de type Hockett-Sherby.**

<b>E (GPa)</b>	182
<b><math>\epsilon</math> élastique</b>	0,0013
<b><math>\sigma_0</math></b>	262
<b>R<sup>2</sup> élastique</b>	0,999
<b>A</b>	250
<b>K</b>	264
<b>n</b>	0,9
<b>R<sup>2</sup> plastique</b>	0,999

La loi de comportement est en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. En effet, les coefficients de corrélation sont égaux à 0,999. De plus, le module élastique de l'acier est proche de 190 GPa, ce qui est cohérent avec ceux de la littérature avoisinant les 200 GPa [250], [288], [289].

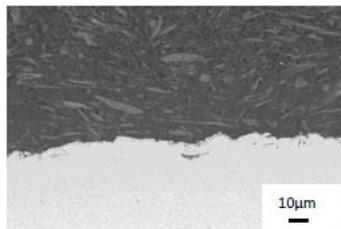
Pour la peinture, les essais ont été réalisés sur la micromachine de traction de la marque Deben. La force est enregistrée en fonction du déplacement des mors de traction. En considérant le déplacement de ces mors équivalent à l'allongement de l'éprouvette de peinture, les courbes contraintes déformation ont été obtenues. Ces éprouvettes ont été moulées grâce à des supports imprimés via une imprimante 3D (figure a6-145). Le même protocole a ensuite été suivi pour connaître les paramètres Hockett-Sherby ( $n$ ,  $K$  et  $A$ ) ainsi que les paramètres élastiques ( $E$ ,  $\epsilon$  élastique,  $\sigma_0$ ).



**Figure a6-145 : Photos du montage permettant d'obtenir des éprouvettes de traction de peinture.**

## ***Annexe 7 : Imagerie Microscopique Électronique à Balayage (MEB.)***

La Microscopie électronique à Balayage (MEB) est une technique d'imagerie haute résolution et d'analyse chimique quantitative (spectromètre en dispersion d'énergie EDX). Le principe du MEB repose sur l'interaction électron-matière. Un canon à électrons, chauffé par effet Joule émet des électrons qui sont accélérés avec une tension d'accélération (de l'ordre de 1 à 20 kV) vers une zone à analyser. Le faisceau d'électrons converge vers un point donné grâce à un système optique composé de lentilles, diaphragmes et condenseurs. L'impact du faisceau d'électrons principal sur l'échantillon est la source de plusieurs émissions radiatives et corpusculaires. Parmi ces phénomènes se distingue l'émission électronique composée d'une part d'électrons de très faible énergie (typiquement entre 5 à 10 eV), proche de la surface de l'échantillon (profondeur maximale 10 nm), que l'on nomme électrons « secondaires » et d'autre part des électrons avec une énergie plus élevée, issus d'une zone plus profonde que l'on qualifie de « rétrodiffusés ». Ces électrons sont collectés par différents détecteurs et le système vidéo analyse point par point la zone d'observation suivant le nombre d'électrons mesurés. Une image est alors visible sur l'écran à partir du contraste obtenu (figure a7-146). Les électrons secondaires sont collectés pour l'imagerie haute résolution tandis que les électrons rétrodiffusés sont plutôt utilisés pour observer un contraste chimique.



**Figure a7-146 : Exemple d'une image MEB représentant un revêtement de peinture sur acier.**

L'imagerie MEB est utilisée pour mesurer les épaisseurs des couches à partir d'observations faites depuis la tranche de l'échantillon. Elle permet aussi de s'assurer de l'homogénéité des dépôts (morphologie et épaisseur). Couplée à une analyse EDX, elle permet de dissocier les couches présentant un contraste proche. Elle permet aussi de déterminer les éléments chimiques présents dans la peinture. Les images ont été obtenues dans le laboratoire du GeM à l'IUT de Saint Nazaire par Samuel Branchu grâce à un appareil Zeiss EVO 40 (figure a7-147).



**Figure a7-147 : Photo du MEB utilisé (Zeiss EVO 40) et de l'interface de contrôle associée.**

### ***Annexe 8 : Mesure d'épaisseur par courant de Foucault.***

Pour contrôler l'épaisseur des couches de peinture sèches, des mesures par courant de Foucault ont été réalisées. Cette technique de contrôle non destructif permet la mesure d'épaisseur de revêtements isolants sur un substrat conducteur. Elle consiste à créer des courants induits par un champ magnétique variable au moyen d'un capteur. Une bobine scellée dans le boîtier du capteur est parcourue par un courant alternatif à haute fréquence. Le champ électromagnétique de la bobine induit des courants de Foucault dans l'objet à mesurer. La résistance de courant alternatif de la bobine est alors modifiée. Cette variation d'impédance délivre un signal électrique proportionnel à la distance qui sépare l'objet à mesurer de la bobine du capteur. L'appareil utilisé est un Nicety CM8806FN (figure a8-148). Préalablement aux mesures, une calibration sur le substrat acier a été réalisée grâce à des couches de calibration fournies avec l'appareil. La plage de mesure de celui-ci va de 0 à 1250  $\mu\text{m}$  avec une résolution de 1  $\mu\text{m}$  et une incertitude avant calibration de 3% +2  $\mu\text{m}$ .



**Figure a8-148 : Mesure d'épaisseur par courant de Foucault grâce à un appareil Nicety CM8806FN : mesure d'une feuille plastique de calibration de 1038  $\mu\text{m}$  sur substrat acier.**

### Annexe 9 : Mode de croissance des couches minces

Les trois principaux mode de croissance des dépôt PVD sont représentés sur la figure a9-149. Le premier mode que l'on peut qualifier d'idéal, est le mode couche par couche, appelé Frank Van Der Merv. Dans ce cas, une couche atomique se forme avant que la suivante ne démarre. Le dépôt obtenu est très dense et monocristallin. Cela se produit lorsque l'énergie de liaison des atomes déposés avec la surface est beaucoup plus grande que l'énergie de cohésion qui les lie entre eux. À l'opposé de ce mode se trouve la croissance en agrégat, appelé Volmer-Weber. Des petits agrégats nucléent directement sur la surface et croissent en îlot jusqu'à la coalescence. Ce mode apparait lorsque les atomes du dépôt sont plus fortement liés entre eux qu'avec la surface. Enfin, le mode mixte appelé Stranski-Krastanov est un cas intermédiaire. Après plusieurs couches, la croissance devient instable et se poursuit sous forme d'îlot. Ce mode est rencontré pour des dépôts de type métal-métal ou métal-semiconducteur tel que du nickel ou oxyde de nickel sur de l'acier. Les mécanismes de croissance de ce type de dépôt sont développés dans le prochain paragraphe.

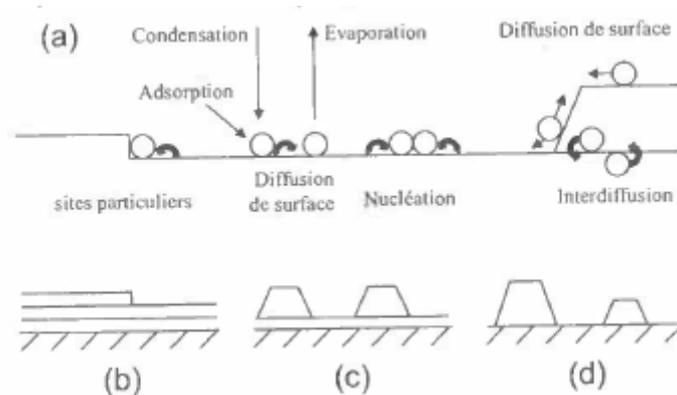


Figure a9-149 : (a) Schéma simplifié des processus de nucléation-croissance en surface et des trois modes de croissance principaux (b) Frank van der Merve (c) stranski-Krastanov (d) Volmer-Weber [290].

Après adsorption à la surface, les atomes déposés peuvent être mobiles si la diffusivité est suffisamment élevée. Ils peuvent rencontrer d'autres atomes et former des amas à la surface ou se diffuser vers des sites préférentiels, tels que des bords de terrasse ou des joints de grains. La microstructure du film évolue également à mesure que le film se développe. Partant d'un substrat nu, les atomes déposés se regroupent en îlots initialement non connectés. À mesure que l'épaisseur augmente, les groupes isolés commencent à se regrouper pour former un film continu. Cela coïncide avec la formation de joints de grain entre îlots. Finalement, le film devient relativement uniforme et plat. La taille du grain peut continuer à changer avec l'épaisseur au fur et à mesure de sa croissance, en fonction de la mobilité du matériau [291].

## Annexe 10 : Revêtements de Nickel développés à l'IMN

La thèse de Julien Kerraudy [2] s'est concentrée sur l'étude de revêtements protecteurs à base de nickel déposés par pulvérisation magnétron en mode pulsé et en mode continu. Ce métal de transition est réputé pour son excellente tenue face à la corrosion. Il est notamment utilisé dans des procédés électrochimiques de nickelage dont les résistances en brouillard salin sont d'un niveau très élevé (environ 1000 heures pour un revêtement de 50  $\mu\text{m}$ ). Plusieurs matériaux et architectures ont été envisagés, tels que les nitrures de nickel, les oxydes de nickel et les architectures multicouches. L'influence de la préparation de surface a également été mise en évidence, notamment par des essais de vieillissement en brouillard salin et par imagerie au microscope électronique à balayage.

Les résultats concernant la préparation de surface du substrat viennent appuyer la conclusion de son étude bibliographique sur les mécanismes de croissance des revêtements PVD. En effet, d'après cette dernière le premier critère pour obtenir un traitement performant concerne la qualité de l'état de surface du substrat à protéger. Celle-ci doit être quasiment parfaite préalablement à la réalisation du dépôt, sous peine de voir apparaître très rapidement (quelques heures) un produit de corrosion.

La figure 2-57 (a) illustre très bien ce cas. Elle présente l'aspect d'un substrat acier XC38 recouvert par 2  $\mu\text{m}$  de nickel (en alimentation continue). Des produits de corrosion sont visibles à la surface de l'échantillon dès 1 heure de brouillard salin. Après 24 heures 70% de la surface est corrodée. La figure 2-57 (b) permet, elle, d'expliquer ces mauvais résultats. En effet, des zones non revêtues par le procédé ont été mises en évidence par microscopie électronique à balayage. Ce manque de recouvrement peut s'interpréter par une rugosité de surface initiale de l'échantillon importante et la présence de défauts, pouvant atteindre 25  $\mu\text{m}$ . Afin d'obtenir de bonnes propriétés anticorrosion, plusieurs préparations de surface ont été envisagées : un polissage mécanique permettant de limiter la rugosité et la présence de défauts, un décapage ionique *in situ* et un décapage ionique métallique *in situ* réalisé en HiPIMS.

Les deux premières méthodes ont donné des résultats intéressants avec une amélioration de la résistance à la corrosion pendant le test de brouillard salin. Le décapage ionique notamment a montré un niveau de performance encourageant (figure a10-150). Cependant le protocole n'a pu être validé par manque de reproductibilité.

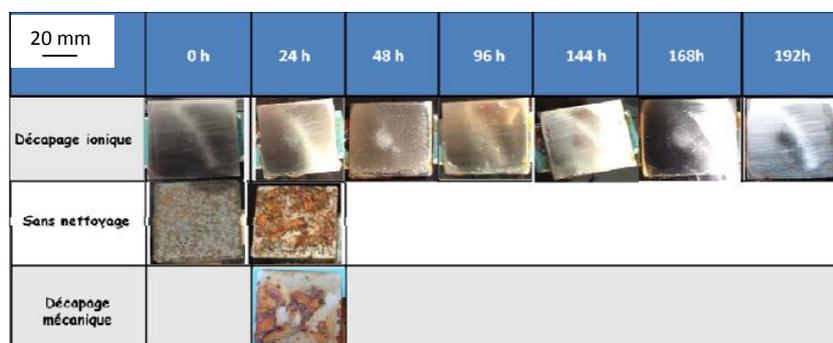


Figure a10-150 : photographies de l'état de surface d'une plaque traitée avec un revêtement de nickel. [2]

## Annexe 10 : Revêtements de Nickel développés à l'IMN

La préparation de surface par décapage ionique métallique issu d'un plasma généré par HiPIMS est la technique qui a donné les meilleurs résultats. La particularité de cette méthode est d'utiliser les ions métalliques issus de la cible pour bombarder la surface de l'acier avec une énergie proche de la tension de polarisation du porte-substrat. L'énergie des ions incidents est alors suffisamment élevée pour nettoyer la surface et éviter le dépôt d'un revêtement. La collision entre l'ion et la surface du substrat entraîne la mise en place d'un régime de pulvérisation et/ou d'implantation ionique. L'utilisation de cette technique a permis d'obtenir de très bonnes propriétés de résistance au brouillard salin avec plusieurs revêtements à base de nickel, même avec une surface rugueuse (sans polissage) (figure a10-151).

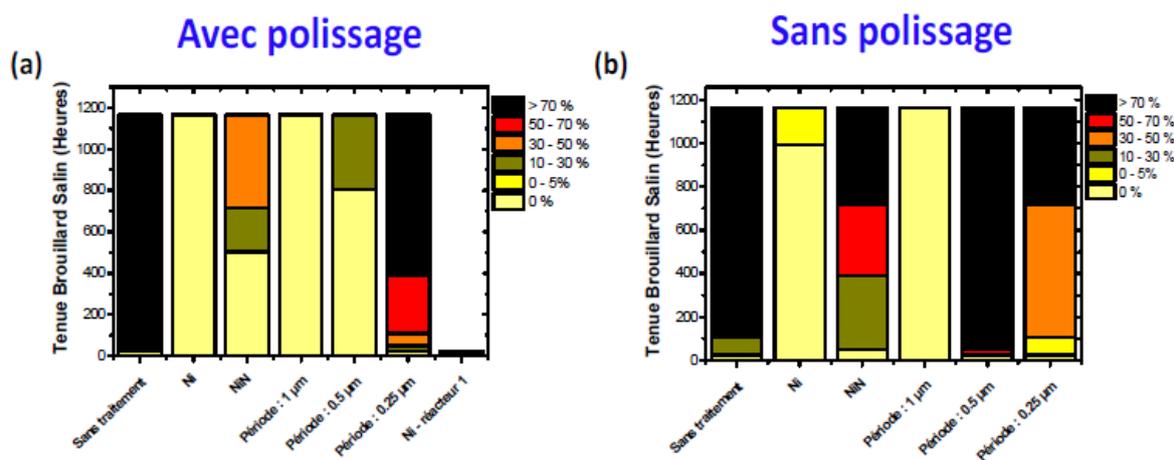


Figure a10-151 : Pourcentage de surface corrodée en fonction du temps d'exposition au brouillard salin pour différents revêtements sur substrats acier XC38 : (a) polis et (b) non polis à partir d'une cible de nickel. [2]

Après cette étape de préparation de surface, plusieurs matériaux ont été envisagés pour recouvrir le substrat. Le tableau a10-23 recense les revêtements retenus pour l'étude avec leurs propriétés intrinsèques.

Tableau a10-23 : Matériaux envisagés comme revêtement protecteur anticorrosion sur acier. [2]

Matériaux	Morphologie	Caractère électrique	Dureté (HV)	Etat électrochimique	Potentiel électrochimique (V/ECS)
<b>Cible de nickel</b>					
Ni	Dense	Conducteur	315	Noble	-0,73
NiN (N <sub>2</sub> = 60 %)	Colonnaire	Conducteur	800	Noble	-0,77
NiO (O <sub>2</sub> = 15 %)	Colonnaire	Isolant	357	Noble	-0,3

— Excellent pour l'application  
— Mauvais pour l'application  
— Neutre

Ces matériaux ont été utilisés suivant différentes configurations (figure a10-152) : (1) une architecture monocouche conventionnelle, (2) une architecture bicouche définie par une couche inter faciale de faible épaisseur et (3) une architecture multicouche définie par la mise en forme d'un empilement régulier de deux revêtements. Ces configurations permettent d'envisager différentes méthodes de protection, par exemple, en associant deux matériaux aux propriétés différentes

(résistance à la corrosion et résistance mécanique) ou en multipliant le nombre d'interfaces afin de limiter la diffusion des agents corrosifs à travers le revêtement.

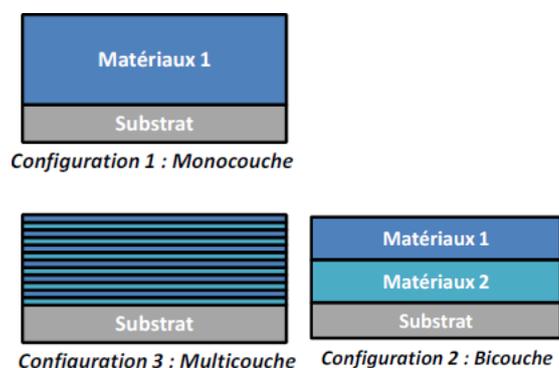


Figure a10-152: Configurations d'empilements expérimentés.

Ces essais ont démontré que les configurations et les nuances de matériaux sélectionnés permettent d'obtenir des niveaux de performance très élevés, notamment pour la configuration monocouche de nickel (plus de 1000 h au brouillard salin) et la configuration multicouche avec une période de 1 $\mu$ m (configuration 3 avec des épaisseurs de couche Ni et NiN de 500 nm). Chaque configuration a été réalisée après décapage ionique métallique du substrat. L'épaisseur déposée est de 10  $\mu$ m. L'augmentation du nombre d'interfaces n'a par contre pas permis d'améliorer les performances du revêtement. En effet lorsque la période est faible (250 nm) les résultats de résistance au brouillard salin sont moins bons (figure a10-153 (a)). Dans ces cas le nombre important de défauts de croissance serait responsable d'une plus faible tenue à la corrosion.

Des essais avec une cible de NiSi ont aussi été réalisés suivant les mêmes configurations (monocouche, bicouche, multicouche). Les résultats sont encourageants avec une tenue à la corrosion supérieure à 500 h en brouillard salin pour la majorité des configurations (figure a10-153). Cependant le test a dû être interrompu suite à un problème technique, ce qui ne permet pas de comparer aux revêtements obtenus à partir d'une cible de nickel pur.

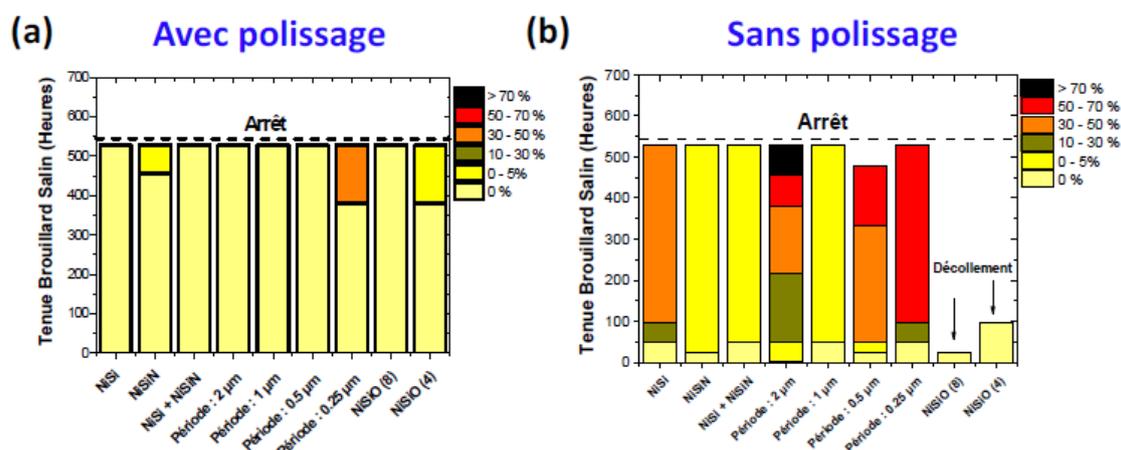


Figure a10-153 : Pourcentage de surface corrodée en fonction du temps d'exposition au brouillard salin pour différents revêtements sur substrats acier XC38 : (a) polis et (b) non polis à partir d'une cible frittée de NiSi. [2]

## Annexe 11 : Profilométrie

Le profilomètre utilisé est un Veeco Dektak 8 qui possède une pointe diamant de  $2,5 \mu\text{m}$  de rayon de courbure et dont la force d'appui sur l'échantillon a été fixée à 5 mg. Le principe de la mesure repose sur le balayage latéral de la pointe entre deux points préalablement déterminés à partir de la surface de l'acier. L'enregistrement permet d'évaluer la variation de la position verticale lorsqu'elle se déplace horizontalement sur la surface (figure a11-154) grâce à un capteur inductif LVDT (Linear Variable Differential Transformer).

La rugosité de surface pouvant être un facteur important influençant les dépôts et l'adhérence de la peinture, elle a été mesurée par profilométrie avant et après préparation de surface. Deux mesures de rugosité différentes ont été réalisées : la rugosité totale ( $R_t$ ) et la rugosité moyenne ( $R_a$ ). La rugosité totale représente la dénivellation la plus importante entre le plus haut sommet d'un pic et le fond le plus bas d'un creux. La rugosité moyenne  $R_a$  est la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts, entre les pics et les creux.

La profilométrie dispose d'un mode de cartographie 2D. Le principe de la mesure consiste à réaliser un nombre conséquent de balayages avec un pas déterminé. Cette fonction possède le désavantage d'être très longue, mais permet d'estimer une rugosité importante (supérieure à  $10 \mu\text{m}$ ) avec une bonne résolution spatiale. Les données ont été traitées avec le logiciel commercial Vision.

Les mesures de rugosité sont étroitement dépendantes de la longueur de mesure. Différentes normes existent afin de fixer ces paramètres dans le but d'obtenir des résultats exacts. Les longueurs doivent être fixées en fonction de la rugosité attendue (type de rugosité et ordre de grandeur).

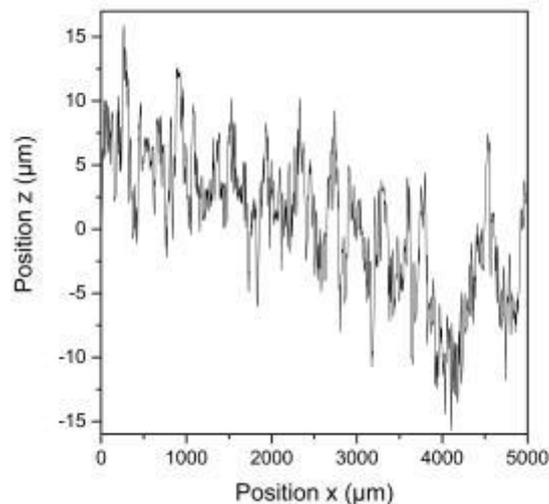


Figure a11-154: Exemple d'un profil de rugosité pour un acier sablé.

**Annexe 12 : Corrosions marines***10-a) Corrosion atmosphérique**10-a)-i Mécanismes réactionnels*

La corrosion atmosphérique résulte de l'interaction entre un matériau et son environnement potentiellement corrosif (possédant un oxydant). Dans le cas de l'acier, elle peut être représentée par l'équation stœchiométrique (54).



Le composé FeOOH désigne ici, la rouille qui peut être décrit comme un « mixte » entre l'oxyde ferrique Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'hydroxyde ferrique Fe(OH)<sub>3</sub> (équations (55) et (56)).



Cette représentation est simplifiée puisqu'en réalité une multitude d'oxyde et d'hydroxydes peuvent se former en fonction des conditions. Ainsi la rouille désigne un mélange complexe de différents composés aux structures cristallines variables. Suite à une corrosion atmosphérique, le fer se retrouve majoritairement à l'état d'oxydation (III), mais on le retrouve aussi au degré (II) [212].

Les trois composantes principales de la rouille sont :

- Goethite : α-FeOOH : oxohydroxyde de fer(III).
- Lépidocrocite : γ-FeOOH : oxohydroxyde de fer(III).
- Magnétite : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : oxyde de fer (II,III) pouvant s'écrire sous la forme FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La composition de la rouille change en fonction des conditions ambiantes, mais aussi en fonction de son épaisseur. Ainsi, la partie la plus proche du métal est généralement dense et constituée d'oxohydroxyde de fer de type goethite, alors que la partie exposée à l'atmosphère est plus poreuse et constituée de lépidocrocite et de goethite.

Cette différence de composition est due à la modification des mécanismes réactionnels en présence de produits de corrosion (figure a12-155). Dans un premier temps, le dioxygène de l'air diffuse à travers le film mince d'eau pour se réduire en ions OH<sup>-</sup> (équation (37)), tandis que le fer s'oxyde en ions ferreux Fe<sup>2+</sup> (équation (35)). Ces ions passent en solution dans l'électrolyte et réagissent ensuite pour former la lépidocrocite selon la réaction (57).

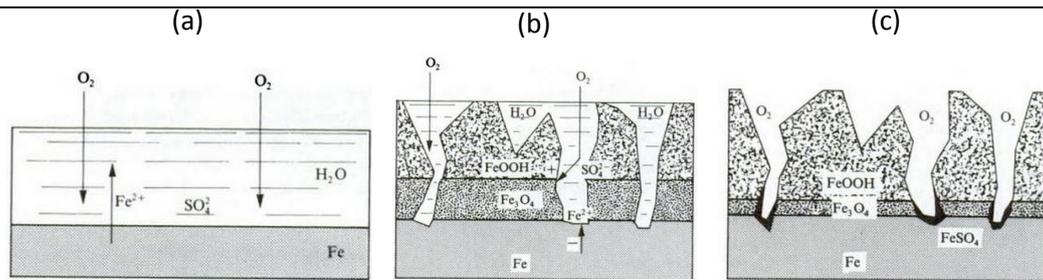
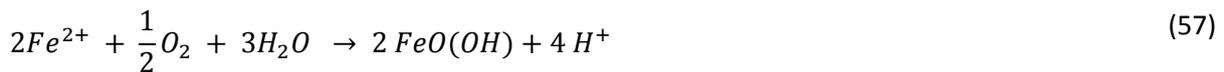


Figure a12-155 : Schéma réactionnel de la corrosion atmosphérique de l'acier : (a) phase initiale de la corrosion d'une surface couverte d'un film mince d'eau, (b) réactions en présence de produits de corrosion et d'un film d'eau, (c) surface oxydée sèche [212].



Durant cette étape d'initiation (figure a12-155 (a)), la couche de lépidocrocite augmente, ce qui ralentit les réactions d'oxydation, car, premièrement, la surface de fer métallique diminue et deuxièmement, la couche d'oxohydroxyde limite la diffusion de l'oxygène dissout.

Lorsque la quantité d'oxygène devient faible, la lépidocrocite réagit avec les ions  $Fe^{2+}$  pour donner par réaction de condensation de la magnétite (réaction (58), figure a12-155 (b)). Dans ce cas, la couche d'oxyde  $FeOOH$  se comporte comme un oxydant, au même titre que le dioxygène. Il se réduit progressivement pour former un oxyde de valence inférieure ( $Fe_3O_4$ ).



En corrosion atmosphérique, les échantillons sont soumis à des cycles. Ainsi, une fois corrodée, suite à la formation d'un film d'eau, la surface peut s'assécher. La magnétite formée peut alors réagir avec l'oxygène de l'air, dépourvu d'électrolyte, pour retrouver son état d'oxydation initiale (figure a12-155 (c)). L'influence de ces cycles sur les cinétiques de corrosion est donc déterminante.

#### 10-a)-ii Niveaux de corrosivité

Un électrolyte est nécessaire pour assurer le transport électronique entre les zones cathodiques et anodiques. La formation d'un film d'eau est donc nécessaire. Cette formation est contrôlée, d'une part par le pourcentage d'humidité relative et d'autre part par la présence de polluants dans l'atmosphère.

La condensation se produit théoriquement lorsque l'humidité relative atteint 100 %. Cependant, sous certaines conditions, elle peut se manifester à la surface d'un substrat pour des valeurs d'humidité relative inférieure. Ceci est relié aux mécanismes d'adsorption des molécules d'eau à la surface du métal, qui dépend de l'état de surface (rugosité par exemple) et de la différence de température entre le métal et l'air ambiant. Un degré d'humidité critique existe. Il correspond au pourcentage d'humidité au-delà duquel la vitesse de corrosion devient significative. Au-dessus de cette valeur, l'épaisseur de film serait supérieure à 3 monocouches d'eau adsorbées, ce qui

correspond à une épaisseur d'une dizaine de nanomètres [292]–[295]. Dans une atmosphère exempte de polluants, le degré d'humidité critique est estimé à 60 % pour une surface de fer non rugueuse [296], ce qui correspond à un nombre de monocouche d'eau absorbée compris entre 2 et 5.

Des sels présents à la surface du substrat peuvent réduire la pression de vapeur saturante. Ceux-ci proviennent notamment de polluant ou de la mer. Par exemple, le chlorure de sodium permet de baisser l'humidité relative saturante à 76 % à 20 °C (tableau a12-24, [297]). Ceci favorise d'autant plus la corrosion que les composés ioniques augmentent la conductivité de l'électrolyte qui se forme.

Tableau a12-24 : Humidité relative saturante (%) en équilibre avec des solutions salines saturées à 20 °C [297].

CuSO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	NaCl	FeCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>
98	92	90	76	56	54	47	32	10

Le film d'eau se formerait ainsi à partir de micro gouttelettes qui se déposent à la surface du substrat en raison d'un certain nombre de paramètres matériaux (rugosité par exemple), de la présence de sel et d'une humidité relative suffisante [298]. La figure a12-156 permet d'illustrer l'influence que peuvent avoir les polluants atmosphériques (SO<sub>2</sub> dans l'étude) sur la cinétique de corrosion. Ainsi, à 99 % d'humidité relative et après 60 jours de vieillissement, la masse de fer perdue par corrosion est environ 10 fois supérieure pour l'échantillon en contact avec du dioxyde de soufre.

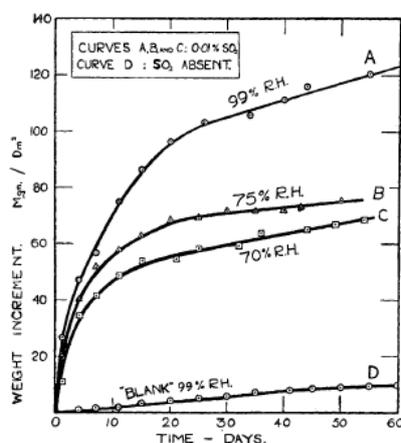


Figure a12-156 : Influence de l'humidité relative et des polluants (SO<sub>2</sub>) sur la cinétique de corrosion [299].

Des études [296], [300] ont montré que la corrosivité d'une atmosphère dépend principalement de trois paramètres :

- 1) l'humidité relative (HR), en conditionnant la formation d'un film mince d'électrolyte,
- 2) la teneur en SO<sub>2</sub> (% SO<sub>2</sub>), pour les atmosphères urbaine et industrielle,
- 3) la teneur en ion chlorure (% Cl<sup>-</sup>), pour les atmosphères marines.

La vitesse de corrosion dépend alors des vitesses de réaction partielle anodique et cathodique, associées respectivement aux réactions de dissolution du fer et de réduction du

## Annexe 12 : Corrosions marines

dioxygène dissous. Ces réactions sont elles-mêmes influencées par la conductivité et l'épaisseur du film d'électrolyte, ainsi que par la conductivité électronique des produits de corrosion.

Ces vitesses de corrosion dépendent donc de l'atmosphère dans laquelle se situe l'acier. Il est possible de classer ces atmosphères selon leur degré de corrosivité en se basant notamment sur les trois paramètres déjà évoqués (HR, % Cl<sup>-</sup>, % SO<sub>2</sub>).

Tableau a12-25 : Vitesse de corrosion de différents métaux en fonction de la corrosivité de l'atmosphère [301].

Corrosivité	Catégorie	Vitesse de corrosion					
		1 <sup>re</sup> année d'exposition *µm/an **g/(m <sup>2</sup> .an)				10 premières années µm/an	État stationnaire µm/an
		Aluminium**	Zinc*	Cuivre*	Acier*	Acier	Acier
Très faible	C1	Très faible	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 1,3	≤ 0,5	≤ 0,1
Faible	C2	≤ 0,6	0,1 – 0,7	0,1 – 0,6	1,3 – 25	0,5 – 5	0,1 – 1,5
Moyenne	C3	0,6 – 2	0,7 – 2,1	0,6 – 1,3	25 – 50	5 – 12	1,5 – 6
Élevée	C4	2 – 5	2,1 – 4,2	1,3 – 2,8	50 – 80	12 – 30	6 – 20
Très élevés	C5	5 – 10	4,2 – 8,4	2,8 – 5,6	80 – 200	30 – 100	20 – 90

Les normes ISO 9223 à 9226 définissent et précisent ces critères tout en proposant un classement à partir de la vitesse de corrosion de métaux étalons. La norme ISO 9223 [301] permet de classer les atmosphères en 5 catégories (tableau a12-25). Ce classement s'applique aux atmosphères rencontrées à l'extérieur des bâtiments. À l'intérieur la corrosivité est nettement plus faible, car ces lieux ne sont pas soumis aux vents, pluies et aux écarts brusques de température et d'humidité... Tous ces paramètres ne sont pas pris en compte dans cette norme.

Dans les cas des peintures, la norme ISO EN 12944-2 propose également une classification des atmosphères avec les pertes de masse associées (tableau a12-26). Cette classification comprend 5 classes, comprises entre C1 pour un milieu non agressif à C5 puis CX pour les plus agressifs. Cette représentation a l'avantage de distinguer les parties interne et externe. Les valeurs de vitesse de corrosion sont identiques à celle de la norme ISO 9223, avec l'ajout d'une atmosphère « extrême » pour cette nouvelle version (2017) de la norme ISO EN 12944-2. Cette corrosivité se rencontre notamment dans les zones maritimes à salinité élevée ou dans les atmosphères tropicales avec une humidité extrême.

Tableau a12-26 : Catégorie des atmosphères d'après la norme ISO EN 12944-2 part 2 [193].

Corrosivité	Catégorie	Vitesse de corrosion 1 <sup>re</sup> année d'exposition * $\mu\text{m}/\text{an}$		Exemples d'environnements types (à titre d'information)	
		Zinc	Acier	Extérieur	Intérieur
Très faible	C1	$\leq 0,1$	$\leq 1,3$	-	Bâtiments chauffés à atmosphère propre (bureau, magasins...)
Faible	C2	0,1 – 0,7	1,3 – 25	Atmosphère faiblement polluée, climat sec (zone rurale)	Bâtiment non isolé avec condensation d'eau (entrepôt et hangar sportif)
Moyenne	C3	0,7 – 2,1	25 – 50	Atmosphère urbaine ou industrielle avec une faible teneur en $\text{SO}_2$ , zone côtière avec faible salinité	Bâtiment à forte HR et contaminants dans l'air (brasseries, buanderie ou laiteries)
Élevée	C4	2,1 – 4,2	50 – 80	Environnement industriel et côtier avec une faible salinité	Piscine et industrie chimique
Très élevés	C5	4,2 – 8,4	80 – 200	Environnement industriel avec une forte HR et une atmosphère agressive ou zones côtières avec forte salinité	Bâtiments ou locaux avec une forte condensation d'eau et haute teneur en polluants
Extrême	CX	8,4 – 25	200 – 700	Zones maritimes à salinité élevée, zones industrielles avec une humidité extrême et une atmosphère agressive et atmosphères tropicales et subtropicales.	Zones industrielles avec une humidité extrême et une atmosphère agressive.

### 10-a)-ii Atmosphère marine

L'atmosphère marine possède donc une corrosivité de moyenne à extrême. Elle présente une humidité relative élevée, associée à des particules salines en suspension ou aérosols riches en sels [259], [296]. Le dépôt de ces particules est un facteur accentuant la corrosion des métaux, ce qui explique la corrosivité parfois extrême des atmosphères [302]. La formation de ces particules ou embruns salins dépend principalement de l'action des vagues proche des côtes combinée à l'action des vents dominants [259], [293], [303]. Ces fines particules en suspension dans l'air possèdent une taille allant de 0,1 à 400  $\mu\text{m}$  [302]. Des études ont porté sur la migration des aérosols salins vers l'intérieur des terres. Elles ont montré qu'une grande partie des particules, notamment celles avec un diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ , se déposent près du rivage sur des distances allant de 400 m [293] à 5 km [304]. La vitesse de dépôt des aérosols dépend des conditions climatiques, notamment l'humidité relative, mais aussi de la géographie des lieux, de l'orientation des vents, de la taille et de la densité des particules [302], [303]... Les proportions des espèces présentes dans ces particules sont proches de celles de l'eau de mer, avec une teneur en masse moyenne de : 55 %  $\text{Cl}^-$ , 30 %  $\text{Na}^+$ , 8 %  $\text{SO}_4^{2-}$ , 4 %  $\text{Mg}^{2+}$ , 1 %  $\text{Ca}^{2+}$  et 0,2 %  $\text{Br}$  [305], [306].

### 10-b) Corrosion en zone d'éclaboussures

Les structures situées près de la ligne de flottaison de la mer (éolienne off-shore par exemple) sont soumises aux éclaboussures dues aux vagues et aux vents. Ces zones sont des milieux extrêmement agressifs, car ils combinent une atmosphère riche en oxygène avec un éclaboussement continu d'électrolytes de l'eau de mer [307]. Le processus de corrosion n'est pas inhibé par manque d'électrolyte ou d'oxygène. Cette zone est donc la plus corrosive pour l'acier, comme illustré par Powell et Michels sur la figure a12-157 [308].

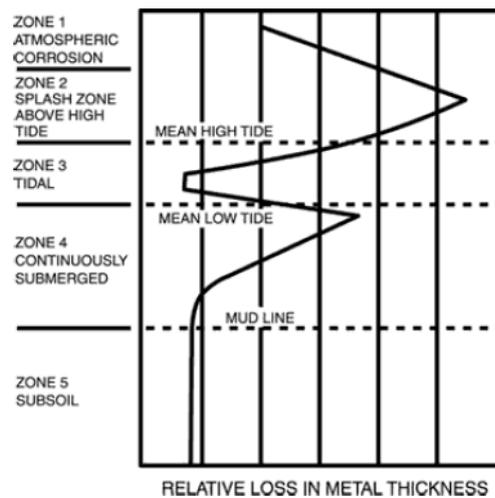


Figure a12-157 : Profil de la perte de masse suite à la corrosion d'un acier non protégé en eau de mer [308].

De plus, lorsque l'acier est protégé par un système peinture, celui-ci est soumis à d'autres sources d'usure. La dégradation du revêtement peut, en effet, être accélérée par l'exposition au rayonnement ultraviolet ou par des contraintes mécaniques engendrées par une exposition alternée à des périodes humide et sèche [309], [310].

### 10-c) Corrosion en zone de marnage

Juste sous la zone des éclaboussures se trouve la zone de marnage (zone 3, figure a12-157). Celle-ci est comprise entre le niveau de l'eau à marée haute (zone des hautes eaux) et à marée basse (zone des basses eaux). Le métal se trouve donc alternativement immergé et émergé. Deux situations peuvent être considérées.

Si la structure s'étend de la zone des sédiments à la zone atmosphérique, la continuité de la structure implique l'existence d'effet d'aération différentielle. Des couplages galvaniques se produisent entre les zones les moins aérées et les zones les plus aérées. La corrosion est importante en dessous de la zone des basses eaux qui est perpétuellement immergée. La ligne d'eau située juste au-dessus est très aérée à la différence des lignes d'eaux située en dessous. La zone aérée constitue donc une zone cathodique où les réactions de réduction sont favorisées vis-à-vis des réactions

d'oxydation. Ce phénomène bien connu est appelé ALWC dans la littérature (Accelerated Low Water Corrosion). Il a été étudié notamment par Melchers et Jeffrey [311] qui ont établi des profils de corrosion sur différents sites des côtes australiennes. La forme globale de ces profils reste identique, cependant certaines différences peuvent être identifiées en fonction de la zone d'étude (figure a12-158). Dans tous les cas, le minimum de vitesse de corrosion est toujours observé entre la zone des hautes eaux et la zone des basses eaux.

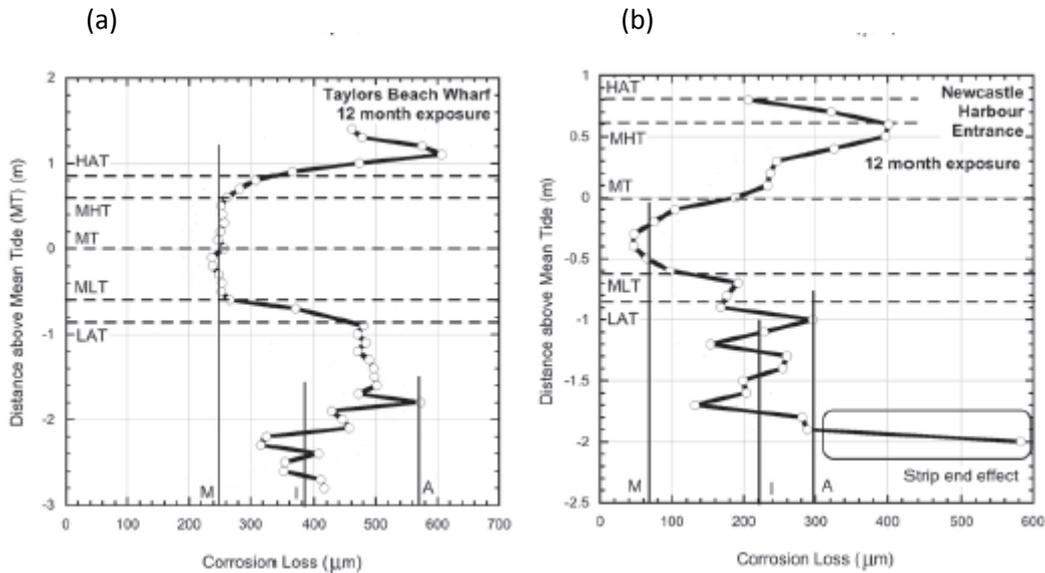


Figure a12-158 : Profil de perte de masse par corrosion de coupons d'acier pour 12 mois d'exposition, influence de la zone d'exposition (a) Taylors Beach Wharf (b) Newcastle Harbour entrance [311]. MHT : niveau moyen des hautes eaux (Mean High Tide), MT : niveau moyen (Mid-Tide), MLT : niveau moyen des basses eaux (Mean Low Tide), HAT : niveau des hautes eaux maximum (Highest Astronomical Tide), LAT : niveau des basses eaux le plus bas (Lowest Astronomical Tide).

À l'inverse, pour des structures métalliques situées dans une seule zone, le profil de corrosion est complètement différent. Dans ce cas, la vitesse de corrosion maximum se situe dans la zone de marnage, même si ce maximum est peu prononcé [312]. Ce phénomène serait dû aux effets des cycles humide/sec [312], [313] et la corrosion se rapprocherait d'une corrosion atmosphérique classique [314]. Cependant, lorsque les conditions climatiques sont particulières, le phénomène de corrosion peut être modifié. Ainsi, des coupons positionnés perpétuellement à l'ombre (entre deux pieux de soutien d'un quai du port de Saint-Nazaire) ont présenté des produits de corrosion similaire à ceux observés en immersion continue [315].

L'augmentation de la vitesse de corrosion en zone des basses eaux peut être, la plupart du temps, attribuée à l'existence de phénomènes d'aération différentielle. Cependant, dans certains cas elle ne permet pas d'expliquer, seule, les vitesses de corrosion sévères rencontrées. Le phénomène d'ALWC serait alors associé à un consortium bactérien comprenant des Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR) et des Bactéries Sulfo-Oxydantes (BSO) [311], [316], [317]. Les micro-organismes BSR associés au phénomène étant anaérobies (c.-à-d. qui ne consomme pas d'oxygène), leur développement est favorisé dans la zone des basses eaux, faiblement aéré, ce qui augmente la corrosion dans cette zone. Ces mécanismes de corrosion par les micro-organismes se retrouvent en zones immergées, c'est pourquoi ils seront détaillés dans la partie suivante.

## 10-d) Corrosion en zone marine immergée

## 10-d)-i Modèle phénoménologique

La corrosion généralisée des aciers immergés en milieu marin peut être expliquée par les travaux de Melcher, Jeffrey et Wells [318]–[320]. Ce modèle phénoménologique est constitué de plusieurs phases visibles sur la figure a12-159.

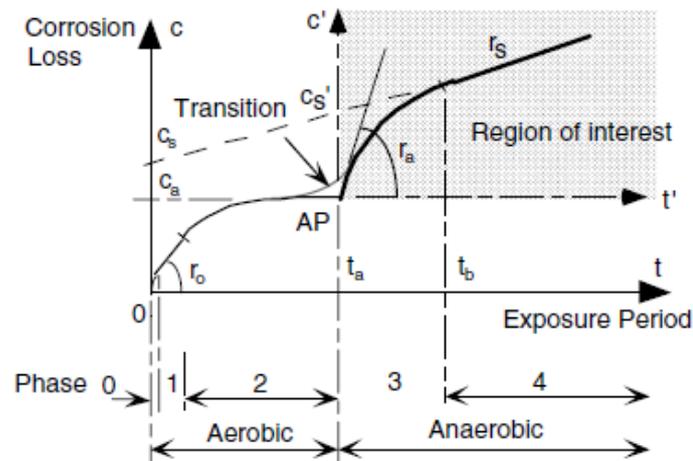


Figure a12-159 : Modèle phénoménologique de la corrosion de l'acier immergé en milieu marin [320].

Les 5 périodes (0 à 4) peuvent se séparer en 2 principales étapes, la période aérée (0 à 2) et la période anoxique (3 à 4). Pendant la première période, l'oxygène joue un rôle déterminant alors que dans la deuxième période la cinétique est contrôlée par l'activité des micro-organismes sulfurogènes et par l'apport en nutriments.

Pendant la phase 0, l'acier est à nu et en contact avec une eau aérée. La concentration en oxygène est alors maximale et la vitesse de corrosion très importante (la vitesse peut être représentée par la pente de la courbe de la figure a12-159). Cette étape est très courte et très rapidement, lors de l'étape 1, la vitesse de corrosion est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte au voisinage de la surface. Puis, une couche de corrosion suffisamment importante apparaît. À partir de l'étape 2, elle commence à jouer un rôle significatif sur la cinétique de corrosion. En effet, la vitesse est alors contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers cette couche. La vitesse diminue au cours du temps, en fonction de la croissance de cette couche d'oxydes, alors que le transport de l'oxygène vers la surface du métal devient de plus en plus difficile. Pendant ce temps, la surface des produits de corrosion est colonisée par des micro-organismes aérobies (c.-à-d. qui consomment de l'oxygène). Au bout d'un moment, la surface se retrouve donc en condition anoxique (concentration très réduite en oxygène). Ce temps varie avec la température moyenne de l'eau entre 6 mois et 4 ans pour une température respectivement de 30°C et 5°C [319]. Le début de l'étape 3 correspond à cette transition entre régime aérobie et anoxique. À ce moment, la vitesse de corrosion augmente rapidement. En effet, le passage en condition anoxique favorise le développement de bactéries anaérobies, comme les bactéries sulfurogènes au détriment des

bactéries aérobies qui meurent progressivement. Ces dernières constituent avec la matière organique associée une réserve de nutriments pour les bactéries anaérobies. L'étape 3 est donc l'étape où l'activité des bactéries impliquées dans les processus de biocorrosion (bactéries BSR) est la plus intense, ce qui explique la forte vitesse de corrosion. Au fur et à mesure que la réserve de nutriments s'épuise, l'activité des bactéries devient dépendante d'un approvisionnement par l'extérieur. L'étape 4 correspond au stade du processus, où la vitesse de corrosion et l'activité des micro-organismes sont contrôlées par le transport des nutriments au travers de la couche de produit de corrosion.

#### 10-d)-ii Corrosion influencée par les micro-organismes

La corrosion anaérobie, discutée précédemment, met en jeu des bactéries sulfurogènes qui produisent des sulfures, par réduction de composés soufrés, tels que les ions sulfates. Ces ions sont communément répandus dans les milieux naturels et notamment dans l'eau de mer [321].

Tout d'abord, l'oxydation de composés organiques (lactates par exemple  $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ ) ou de l'hydrogène fournit les électrons nécessaires à la réduction des sulfates par le métabolisme bactérien, ce qui produit des sulfures, typiquement  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{HS}^-$  (exemple donné avec l'équation (59)).



Les propriétés corrosives de ces composés sur le fer sont bien connues. La réaction d'oxydation anodique peut ainsi être représentée par une série d'étapes (équations (60) à (63)). Le rôle des bactéries est, dans ce cas, indirect via la production de composés corrosifs.



Une deuxième théorie permet de compléter ce mécanisme « classique » de la biocorrosion [322]. Dans ce cas, les bactéries influenceraient directement le processus de corrosion en utilisant le fer comme réducteur. L'équation (59) pourrait devenir :



Les BSR capables de réduire le fer sont appelés dans ce cas BSR électroactives. Elles ont été mises en évidence par Enning *et al.* [322], en plongeant l'acier dans un milieu où seul le métal pouvait fournir les électrons nécessaires à la réduction du sulfate. L'influence de ces BSR électroactives serait importante. En effet, les auteurs ont mesuré des vitesses de corrosion allant de

0,01 mm/an pour des BSR communes à 0,71 mm/an pour des BSR électroactives. Dans tous les cas, la corrosion de l'acier par les BSR, qu'elles soient électroactives ou non, entraîne la formation de produits de corrosion soufrés tels que la mackinawite FeS.

***Annexe 13 : Rugosités totales moyennes des substrats acier avant traitement de surface***

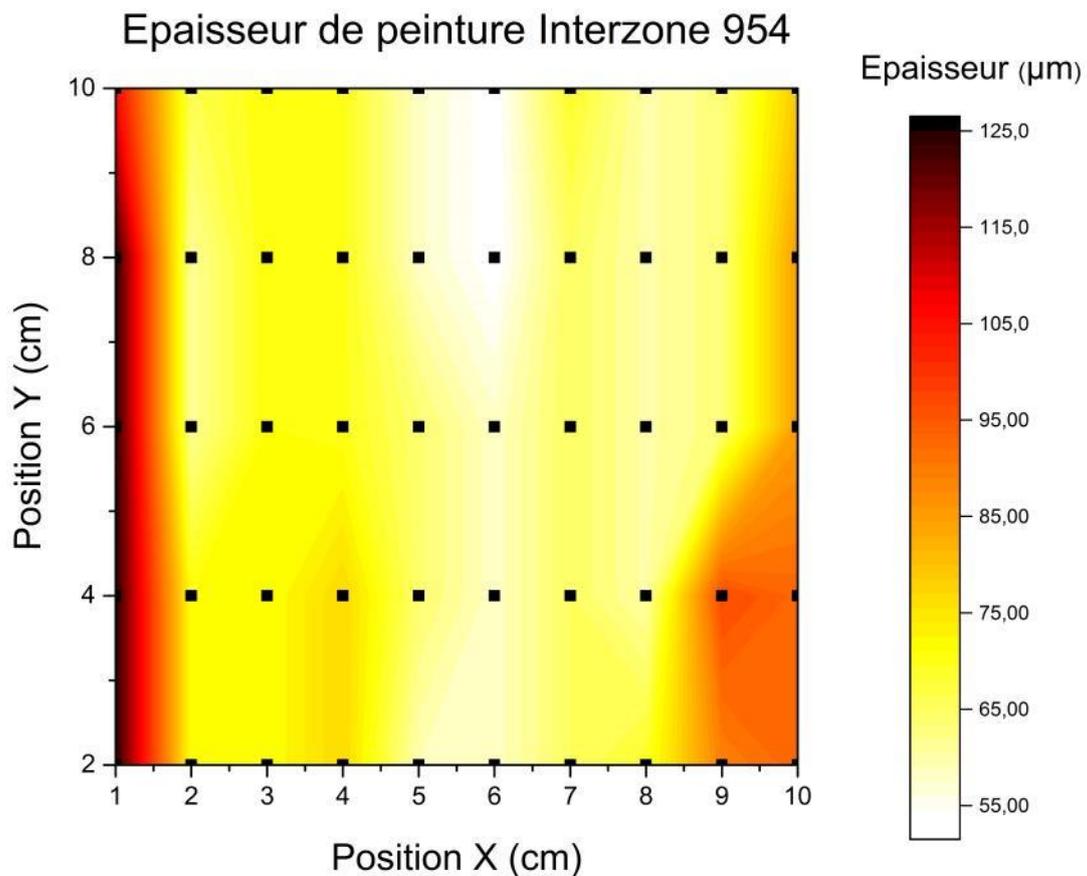
Le tableau suivant présente les résultats de mesure de rugosité donnés par le revendeur. La rugosité moyenne représente l'écart moyen arithmétique du profil.  $U_a$  est l'incertitude de type A associée à la valeur moyenne.

<b>Dimension</b>	50 x 50 mm	120 x 80 mm	100 x 100 mm
<b>Nombre d'échantillons testés</b>	20	20	32
<b>Rugosité moyenne (mm)</b>	1,25	0,56	0,81
<b><math>U_a</math> (mm)</b>	0,03	0,04	0,03

Le tableau suivant présente les deux systèmes peintures envisagés pour une application en immersion et en atmosphère marine. Les peintures Interzone 954 et intergaud 475 HS sont de type barrière époxydique bi composant, alors que l'interthane 990 est un revêtement de finition acrylique polyuréthane bi-composant. L'interzinc 52 est le PRZ permettant d'apporter une protection cathodique au substrat.

**Annexe 14 : Exemple d'une cartographie représentant l'épaisseur de peinture sur acier.**

La figure suivante est une représentation vue de dessus des points de mesures réalisés par courant de Foucault, sur chaque système peinture afin de connaître l'épaisseur moyenne du film. Dans cet exemple, les points  $x = 0$  n'ont pas été considérés pour le calcul, pour ne pas tenir compte des effets de bord.



- Point de mesure

Épaisseur moyenne =  $66 \mu\text{m}$

Incertitude de type A =  $1,4 \mu\text{m}$

### Annexe 15 : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Expérimentalement, cette méthode consiste à imposer, à une cellule électrochimique, un faible potentiel sinusoïdal  $\Delta E$ , de pulsation  $\omega=2\pi f$  (équation (65)) et à mesurer le courant résultant  $\Delta I$  (équation (66), figure a16-160). Ce courant va dépendre de la fréquence appliquée et des processus électrochimiques mis en jeu. Par conséquent, son amplitude et son déphasage  $\vartheta$  (appelé phase) seront caractéristiques de ces processus. L'impédance complexe du système  $Z$  est la fonction de transfert correspondant au rapport entre potentiel et courant à chaque fréquence  $f$  (équation (67)). Le module  $|Z|$  et la phase  $\vartheta$  de cette impédance sont définis mathématiquement par l'équation (68) et l'équation (69).

$$E(t) = \Delta E \sin(\omega t) \quad (65)$$

$$I(t) = \Delta I \sin(\omega t - \theta) \quad (66)$$

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (67)$$

$$|Z| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2} \quad (68)$$

$$\theta = \arctan \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \quad (69)$$

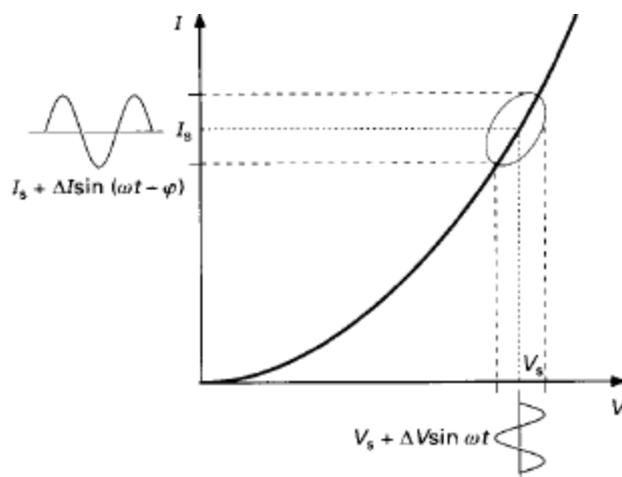


Figure a16-160 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et la réponse en courant autour d'un potentiel de fonctionnement [323].

L'analyse en grands signaux (de l'ordre de plusieurs centaines de mV) d'un système à l'aide d'un signal sinusoïdal de grande amplitude donne souvent des résultats difficiles à interpréter [323]. Cependant, le comportement d'un système non linéaire peut être entièrement défini en termes linéaires, si les équations linéaires équivalentes sont connues en chaque point de la caractéristique stationnaire. D'un point de vue expérimental, il est donc suffisant de mesurer l'impédance d'une cellule électrochimique en utilisant un signal perturbateur d'amplitude très faible tout au long de la caractéristique courant-tension. L'interprétation s'en trouve facilitée, car les équations du modèle

qui décrivent le comportement de l'interface peuvent être résolues en régime linéaire et donc être comparées avec l'expérience alors que cela est impossible ou très laborieux en régime non linéaire. Si les deux signaux sinusoïdaux sont enregistrés sur un enregistreur X-Y, une figure de Lissajous (ellipse) est observée (figure a16-160).

Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe de polarisation permet une caractérisation complète de l'interface et rend possible la comparaison avec un modèle électrique simple. Dans la norme ISO 16773-2 [324], il est expliqué que la valeur courante de sollicitation est de 20 mV RMS (correspondant à 56,6 mV de crête à crête, RMS = Route Mean Square = valeur efficace). Il est néanmoins précisé qu'il est possible d'appliquer une plus grande amplitude lorsque le système est très résistif, tel une peinture neuve dont l'impédance peut atteindre  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Pour nos essais et pour respecter le régime linéaire, la tension de sollicitation choisie est de 70 mV RMS autour du potentiel libre. La gamme de fréquence choisie correspond aux gammes usuelles pour la caractérisation des systèmes électrochimiques [324]. Elle est comprise entre 100 kHz et 0,01 Hz.

En termes de représentation des résultats, deux types de graphiques différents, mais complémentaires sont utilisés. Les revêtements barrière intacts possèdent une impédance qui varie sur plusieurs ordres de grandeur, en fonction de la fréquence de mesure. La plage dynamique complète des spectres n'est alors visible qu'en utilisant un diagramme de Bode. Ce diagramme représente le module d'impédance et le déphasage en fonction de la fréquence. Toutefois, les petites différences dans la partie basse fréquence des spectres sont mieux mises en évidence par des diagrammes de Nyquist. Ce diagramme représente la partie imaginaire du spectre en fonction de sa partie réelle ( $-Im(Z) = f(Re(Z))$ ). Ce diagramme fournit d'importantes informations notamment sur les processus faradiques intervenant à l'interface métal/peinture.

### Annexe 16 : Modélisation par des circuits électriques équivalents

Dans cette annexe sont présentées les valeurs des dipôles des différents Circuit Électrique Équivalent utilisés pour la modélisation du substrat et des systèmes peinture.

a) Réponse du substrat

Tableau a17-27 : Valeur des éléments constitutifs du circuit électrique équivalent de Randles en fonction du temps d'immersion de l'acier dans une solution de NaCl à 30g/L à 22°C.

Temps (heures)	3,0	4,7	6,6	8,8	12,6	18,6	22,6	28,6	34,6
$R_s (\Omega)$	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
$Q_{dc} (F.s^{(\alpha_1-1)})$	$21,3 \cdot 10^{-3}$	$17,7 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$
$\alpha_{dc}$	0,78	0,76	0,79	0,80	0,80	0,81	0,81	0,81	0,82
$R_{tc} (\Omega)$	70	0	188	273	411	586	561	569	718
$Q_w (F.s^{(\alpha_2-1)})$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$12,9 \cdot 10^{-3}$	$17,1 \cdot 10^{-3}$	$24,0 \cdot 10^{-3}$	$50,6 \cdot 10^{-3}$	$39,1 \cdot 10^{-3}$	$30,8 \cdot 10^{-3}$	$24,1 \cdot 10^{-3}$
$\alpha_w$	0,00	0,18	0,35	0,42	0,48	0,65	0,59	0,54	0,76

b) Traitement de surface par sablage

Tableau a17-28 : Valeur des éléments constitutifs du circuit électrique équivalent du système peinture avec traitement de surface par sablage (figure 3-116) en fonction du temps d'immersion de l'acier dans une solution de NaCl à 30g/L à 22°C.

Temps (heures)	101,2	264,2	407,9	581,4	918,7
$R_s (\Omega)$	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
$Q_p (F.s^{(\alpha_1-1)})$	$9,5 \cdot 10^{-9}$	$22,8 \cdot 10^{-9}$	$91,5 \cdot 10^{-9}$	$365,0 \cdot 10^{-9}$	$546,0 \cdot 10^{-9}$
$\alpha_p$	0,87	0,84	0,78	0,72	0,70
$R_e' (\Omega)$	$15,8 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$	$0,6 \cdot 10^4$	$0,3 \cdot 10^4$	$0,2 \cdot 10^4$
$Q_{dc} (F.s^{(\alpha_2-1)})$	$0,425 \cdot 10^{-6}$	$14,6 \cdot 10^{-6}$	$100,0 \cdot 10^{-6}$	$675,0 \cdot 10^{-6}$	$814,0 \cdot 10^{-6}$
$\alpha_{dc}$	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
$R_{tc} (\Omega)$	0,0	0,0	0,4	0,0	6,2
$Q_w (F.s^{(\alpha_2-1)})$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$26,2 \cdot 10^{-5}$	$30,0 \cdot 10^{-5}$	$33,6 \cdot 10^{-5}$
$\alpha_w$	0,14	0,19	0,22	0,25	0,33

c) Traitement de surface par voie sol-gel

**Tableau a17-29 : Valeur des éléments constitutifs du circuit électrique équivalent du système peinture avec traitement de surface déposé par voie sol-gel (figure 3-118 (a)) en fonction du temps d'immersion de l'acier dans une solution de NaCl à 30g/L à 22°C.**

<b>Temps (heures)</b>	17,4	41,8	138,0	358,8	1123,2	1580,1	2057,4	3071,2	4365,3	5086,7
<b>R<sub>s</sub> (Ω)</b>	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
<b>Q<sub>p</sub> (F.s<sup>(α1-1)</sup>)</b>	4,4.10 <sup>-09</sup>	4,9.10 <sup>-09</sup>	5,6.10 <sup>-09</sup>	6,2.10 <sup>-09</sup>	7,3.10 <sup>-09</sup>	7,6.10 <sup>-09</sup>	7,8.10 <sup>-09</sup>	8,0.10 <sup>-09</sup>	8,0.10 <sup>-09</sup>	8,0.10 <sup>-09</sup>
<b>α<sub>p</sub></b>	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89
<b>R<sub>e'</sub> (Ω)</b>	8,0.10 <sup>5</sup>	11,0.10 <sup>5</sup>	10,6.10 <sup>5</sup>	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
<b>Q<sub>SG</sub> (F.s<sup>(α2-1)</sup>)</b>	3,9.10 <sup>-8</sup>	3,9.10 <sup>-8</sup>	3,8.10 <sup>-8</sup>	2,6.10 <sup>-8</sup>	2,9.10 <sup>-8</sup>	3,1.10 <sup>-8</sup>	3,4.10 <sup>-8</sup>	3,9.10 <sup>-8</sup>	4,2.10 <sup>-8</sup>	4,2.10 <sup>-8</sup>
<b>α<sub>SG</sub></b>	0,49	0,53	0,51	0,44	0,54	0,55	0,56	0,57	0,61	0,61
<b>R<sub>SG</sub> (Ω)</b>	7,9.10 <sup>6</sup>	6,7.10 <sup>6</sup>	4,6.10 <sup>6</sup>	5,3.10 <sup>6</sup>	3,0.10 <sup>6</sup>	3,3.10 <sup>6</sup>	3,5.10 <sup>6</sup>	2,7.10 <sup>6</sup>	2,4.10 <sup>6</sup>	2,7.10 <sup>6</sup>

**Tableau a17-30 : Valeur des éléments constitutifs du circuit électrique équivalent du système peinture avec traitement de surface déposé par voie sol-gel et apparition de RV lors de l'application du sol (figure 3-118 (b)) en fonction du temps d'immersion de l'acier dans une solution de NaCl à 30g/L à 22°C.**

<b>Temps (heures)</b>	17,1	162,6	287,0	358,4	457,9	551,7	887,0	1199,6	1579,9	1891,1
<b>R<sub>s</sub> (Ω)</b>	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
<b>Q<sub>p</sub> (F.s<sup>(α1-1)</sup>)</b>	6,2.10 <sup>-09</sup>	5,5.10 <sup>-09</sup>	9,5.10 <sup>-09</sup>	10,6.10 <sup>-09</sup>	11,5.10 <sup>-09</sup>	12,5.10 <sup>-09</sup>	15,0.10 <sup>-09</sup>	16,0.10 <sup>-09</sup>	16,0.10 <sup>-09</sup>	16,0.10 <sup>-09</sup>
<b>α<sub>p</sub></b>	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,88	0,87	0,88
<b>R<sub>e'</sub> (Ω)</b>	4,5.10 <sup>5</sup>	6,9.10 <sup>5</sup>	3,8.10 <sup>5</sup>	0,7.10 <sup>5</sup>	0,0	0,0	0,0	255,7	5,1	0
<b>Q<sub>SG</sub> (F.s<sup>(α2-1)</sup>)</b>	3,9.10 <sup>-8</sup>	5,1.10 <sup>-8</sup>	6,7.10 <sup>-8</sup>	328,0.10 <sup>-8</sup>	15,2.10 <sup>-8</sup>	19,6.10 <sup>-8</sup>	71,5.10 <sup>-8</sup>	16,5.10 <sup>-8</sup>	29,4.10 <sup>-8</sup>	60,8.10 <sup>-8</sup>
<b>α<sub>SG</sub></b>	0,49	0,56	0,58	0,42	0,42	0,4	0,42	0,63	0,67	0,62
<b>R<sub>SG</sub> (Ω)</b>	68,3.10 <sup>5</sup>	17,2.10 <sup>5</sup>	8,0.10 <sup>5</sup>	0,3.10 <sup>5</sup>	0,6.10 <sup>5</sup>	0,4.10 <sup>5</sup>	0,1.10 <sup>5</sup>	8552,0	5318	5898
<b>Q<sub>dc</sub> (F.s<sup>(α2-1)</sup>)</b>	/	/	/	18,6.10 <sup>-6</sup>	36,8.10 <sup>-6</sup>	50,6.10 <sup>-6</sup>	47,1.10 <sup>-6</sup>	574,5.10 <sup>-6</sup>	1058.10 <sup>-6</sup>	1647.10 <sup>-6</sup>
<b>α<sub>dc</sub></b>	/	/	/	0,85	0,71	0,70	0,1	0,56	0,73	0,68
<b>R<sub>tc</sub> (Ω)</b>	/	/	/	62434,0	49837,0	37015,0	4003,0	2,8	2641	0
<b>Q<sub>w</sub> (F.s<sup>(α2-1)</sup>)</b>	/	/	/	3,6.10 <sup>-3</sup>	42,7.10 <sup>6</sup>	30,5.10 <sup>9</sup>	0,1.10 <sup>-3</sup>	0,1.10 <sup>-3</sup>	48,8.10 <sup>-3</sup>	0,4.10 <sup>-3</sup>
<b>α<sub>w</sub></b>	/	/	/	0,00	0,10	0,10	0,84	0,01	0,06	0,00

## Annexe 16 : Modélisation par des circuits électriques équivalents

### d) Traitement de surface par PVD

Tableau a17-31 : Valeur des éléments constitutifs du circuit électrique équivalent du système peinture avec traitement de surface déposé par PVD (figure 3-121) en fonction du temps d'immersion de l'acier dans une solution de NaCl à 30g/L à 22°C.

<b>Temps (heures)</b>	24,3	296,4	534,2	961,4	1252,1	1729,4	2068,8	2716,0	3411,0	4131,0
<b>R<sub>s</sub> (Ω)</b>	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
<b>Q<sub>p</sub> (F.S<sup>(α1-1)</sup>)</b>	3,2.10 <sup>-9</sup>	4,4.10 <sup>-9</sup>	4,9.10 <sup>-9</sup>	5,3.10 <sup>-9</sup>	5,7.10 <sup>-9</sup>	6,0.10 <sup>-9</sup>	6,2.10 <sup>-9</sup>	5,9.10 <sup>-9</sup>	6,0.10 <sup>-9</sup>	6,0.10 <sup>-9</sup>
<b>α<sub>p</sub></b>	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89
<b>R<sub>e</sub>' (Ω)</b>	7,3.10 <sup>5</sup>	6,7.10 <sup>5</sup>	9,3.10 <sup>5</sup>	4,1.10 <sup>5</sup>	3,2.10 <sup>5</sup>	2,6.10 <sup>5</sup>	1,3.10 <sup>5</sup>	3,3.10 <sup>5</sup>	11	0,0
<b>Q<sub>PVD</sub> (F.S<sup>(α2-1)</sup>)</b>	4,0.10 <sup>-8</sup>	2,9.10 <sup>-8</sup>	3,3.10 <sup>-8</sup>	7,3.10 <sup>-8</sup>	8,0.10 <sup>-8</sup>	7,1.10 <sup>-8</sup>	3,0.10 <sup>-8</sup>	2,6.10 <sup>-8</sup>	3,6.10 <sup>-8</sup>	0,1.10 <sup>-8</sup>
<b>α<sub>PVD</sub></b>	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,58	0,58	0,58	0,58	0,50
<b>R<sub>PVD</sub> (Ω)</b>	6,0.10 <sup>6</sup>	3,6.10 <sup>6</sup>	4,6.10 <sup>6</sup>	2,0.10 <sup>6</sup>	2,1.10 <sup>6</sup>	2,0.10 <sup>6</sup>	0,7.10 <sup>6</sup>	0,5.10 <sup>6</sup>	0,3.10 <sup>6</sup>	25528
<b>Q<sub>dc</sub> (F.S<sup>(α2-1)</sup>)</b>						1,0.10 <sup>-4</sup>	31,8.10 <sup>-9</sup>	59,2.10 <sup>-9</sup>	123.10 <sup>-9</sup>	5,81.10 <sup>-9</sup>
<b>α<sub>dc</sub></b>						1,00	0,80	0,73	0,63	0,50
<b>R<sub>tc</sub> (Ω)</b>						1,8.10 <sup>5</sup>	14,3.10 <sup>5</sup>	9,3.10 <sup>5</sup>	5,2.10 <sup>5</sup>	2,8.10 <sup>5</sup>
<b>Q<sub>w</sub> (F.S<sup>(α2-1)</sup>)</b>						8010	7,0.10 <sup>-6</sup>	15,1.10 <sup>-6</sup>	32,7.10 <sup>-6</sup>	30,6.10 <sup>-6</sup>
<b>α<sub>w</sub></b>						0,00	0,24	0,37	0,57	0,51

## Annexe 17 : Rouille verte

La rouille verte (RV) est un produit de corrosion du fer possédant une structure lamellaire de type pyroaurite, constituée de couches d'hydroxydes de fer Fe(II)-Fe(III), intercalées avec une couche constituée d'anions hydratés [325], [326]. Dans la couche d'hydroxyde de fer, quelques Fe(II) des sites octaédriques sont remplacés par des Fe(III), ce qui implique la formation d'une couche chargée positivement. Pour maintenir l'équilibre électronique, une couche constituée d'anions s'insère entre deux couches d'hydroxydes de fer pour former la RV (voir figure a17-161).

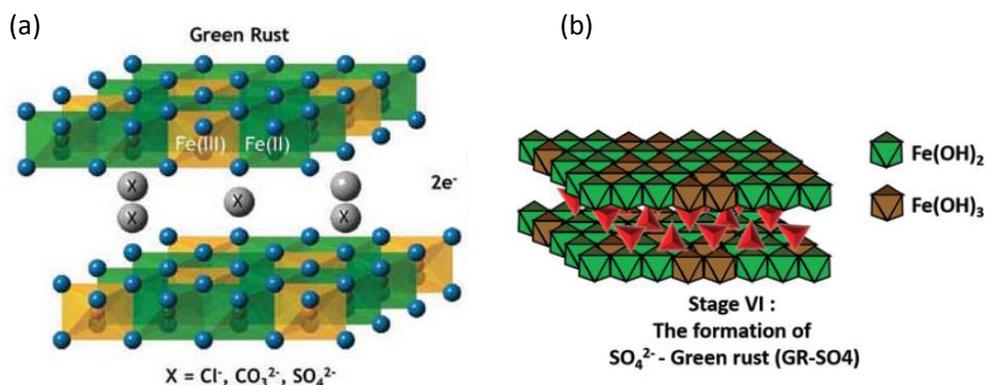


Figure a17-161 : Schémas représentant (a) la structure de la RV avec X représentant des anions [327] et (b) la structure de la RV sulfatée [328].

La RV a d'abord été identifiée comme un produit de corrosion, puis elle a été mise en évidence dans les sols [325] où le lien avec l'activité biologique a été établi. Sa formule générale peut être représentée ainsi :  $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(6-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_{12}]^{x+}[\text{A}_{x/n}^*y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$  avec A l'anion de valence n et x variant de 0,9 à 4,2. Les RV peuvent être séparées en 2 grandes familles en fonction de la couche intermédiaire. Les anions plans comme le chlore ou le carbonate formeront une structure rhomboédrique, on parlera de RV de type I. Les anions tétraédriques tels que le sulfate ou le sélénate formeront une structure hexagonale, on parlera alors de RV de type II.

Dans la nature, 3 formes de RV sont principalement retrouvées : les rouilles vertes carbonatées et chlorées de type I (RV(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), RV(Cl<sup>-</sup>)) et la RV sulfatée de type II (RV(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)) [329]–[331]. Ce sont aussi les trois principaux sujets d'étude dans la littérature. En corrosion marine la forme la plus rencontrée est la RV(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) [315], [332]. En effet, la structure lamellaire possède une grande affinité avec les anions divalents de type SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. C'est pourquoi ces formes seront privilégiées à la RV(Cl<sup>-</sup>), même si la concentration en anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est largement inférieure à la concentration en ion chlorure. De plus, en eau de mer la concentration en anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dépasse souvent la concentration en anion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

En dehors du sujet de la corrosion marine, plusieurs travaux s'intéressent à d'autres types de RV que les auteurs essaient de produire artificiellement [328], [333]. En effet, de par sa grande surface spécifique et sa forte réactivité, la RV peut être intéressante, notamment en servant de système de dépollution via la réduction de composés polluants, tels que l'uranium hexavalent [327]. Les anions de la couche intermédiaire peuvent aussi servir d'échangeur d'ion réactif. De plus, les

groupements hydroxyles de par leur caractère amphotère peuvent à la fois, fixer des cations, métalliques par exemple, ou des anions.



Figure a17-162 : RV formée par électrocoagulation avec différents acides. [326]

La RV peut être synthétisée par coprécipitation (figure a17-162) à partir d'un mélange ionique de Fe(II), Fe(III) et d'anion que l'on choisit en fonction du type de RV recherchée. Elle peut aussi être synthétisée par électrocoagulation [326]. Cette méthode peut être vue comme un procédé de corrosion accéléré. Des coupons d'acier reliés à un générateur sont plongés dans un électrolyte en circulation. Les coupons reliés à la borne négative du générateur sont oxydés. Les cations métalliques formés réagissent en solution avec les anions présents pour former la RV. L'électrolyte passe plusieurs fois dans le bain comprenant les coupons d'acier avant d'être filtré. Les produits de corrosion sont ensuite analysés. Moreno *et al.* [326] ont étudié l'influence de l'électrolyte sur la formation de RV. Ils ont montré que la présence d'ion Cl<sup>-</sup> était nécessaire à la formation de RV (mélange de sel NaCl ou KCl dans l'électrolyte). L'acide acétique n'a pas permis la création de RV. Pendant le procédé, le pH est passé de 3,28 à 7,22, le produit de corrosion observé était de la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, structure cubique). La RV a été observée dans des solutions contenant soit de l'acide phosphorique, soit de l'acide sulfurique, soit de l'acide carbonique.

Le produit de corrosion observé lors du dépôt du sol est de couleur verte, il peut donc s'agir de RV. Ce sol est une solution aqueuse diluée comprenant de l'acide acétique avec un pH proche de 4 initialement. Lors de la corrosion de l'acier, des ions métalliques se forment par oxydation de l'acier et des protons H<sup>+</sup> sont réduits ce qui entraîne une augmentation du pH. L'ion acétate peut donc théoriquement jouer le rôle d'anion intermédiaire pour la formation de RV. Cependant, le pH initial du sol est voisin de 4, les conditions sont donc proches de celles de [326]. Ceux-ci n'ont pas vu de RV apparaître lorsque l'acier était au contact d'acide acétique. Les conditions de synthèse ne sont toutefois pas totalement équivalentes et le sol contient de nombreux composés pouvant modifier la réactivité des hydroxydes et anions acétates. De plus, Ayala-Luis *et al.* [334] ont montré qu'il était possible d'obtenir de la RV contenant des carboxylates. Il est donc difficile de conclure sur le rôle de l'ion acétate sur la formation du produit de corrosion vert.

Si l'anion intermédiaire n'est pas l'ion acétate, il pourrait s'agir d'un autre composé. Après le décapage à l'acide phosphorique et avant dépôt du sol, l'analyse XPS a montré la présence de liaison phosphate en surface de l'acier. Celles-ci pourraient être à l'origine de la formation de RV. En effet

Moreno *et al.* [326] ont montré la formation de RV avec une solution initiale d'acide phosphorique. Cependant la couleur obtenue est loin de celle vue lors de l'application du sol. Enfin, peut être qu'un ou plusieurs des alcoxydes jouent un rôle dans la formation de RV.

Pour conclure, une caractérisation par DRX pourrait être envisagée afin de valider la formation de RV. Ces essais permettraient, de plus, d'apporter des informations sur l'anion intermédiaire et sa structure.

# TABLE DES FIGURES

Figure 1-1 : Mécanismes de séchage du revêtement et matériaux obtenus [3].	13
Figure 1-2 : Vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH dans le cas du TEOS.	14
Figure 1-3 : Interactions entre partie organique et partie inorganique pour OIH de classe 1, disques noirs : molécules organiques, losanges rouges : molécules inorganiques [10].	15
Figure 1-4 : Composé hybride organique inorganique de classe II avec une partie organique modificatrice [10].	16
Figure 1-5 : Composé hybride organique inorganique de classe II avec une partie organique formatrice [6].	16
Figure 1-6 : Composé hybride organique inorganique de classe III [10].	16
Figure 1-7 : Potentiel de corrosion (losanges) et courant de corrosion (croix) d'un traitement de surface silane bisulfure déposé sur aluminium (AA2024-T3) en fonction du pourcentage de charge en silice [26].	19
Figure 1-8 : Schématisation d'un revêtement sol-gel appliqué sur surface métallique et recouvert d'une résine organique [30].	20
Figure 1-9 : Formation d'un réseau organique inorganique par réactions époxy-amine des groupements organiques de précurseurs [38].	23
Figure 1-10 : Évolution de la concentration en réactifs et produits dans le gel lors du séchage [46].	24
Figure 1-11 : Carte des régimes de séchage d'un revêtement en fonction du nombre de Biot et de Damkohler. a) Type de séchage. b) Phénomène de skinning. [50].	25
Figure 1-12 : Photo des substrats utilisés pour le suivi gravimétrique et du développement des contraintes résiduelles de la transition sol-gel.	27
Figure 1-13 : Schéma vu de profil de la chambre environnementale de réflexion diffuse.	28
Figure 1-14 : Exemple de représentations de l'évolution : (a) de l'intensité spectrale en fonction du nombre d'onde et du temps après dépôt et (b) de l'intensité d'une bande caractéristique, intégrée entre deux bornes et normalisée par l'intensité initiale de cette même bande en fonction du temps.	29
Figure 1-15 : Schéma explicatif de l'origine des contraintes d'expansion thermique dans un système revêtement-substrat, (a) condition initiale sans contrainte, (b) application d'une contrainte thermique et apparition de déformations différentes liées à la différence de coefficient d'expansion thermique entre revêtement et substrat, (c) adhérence à l'interface entre le revêtement et le substrat : apparition de contraintes, (d) courbure induite et équilibre des moments. [66]	31
Figure 1-16 : Photo de l'échantillon, au moment du dépôt à gauche et après une heure de séchage à droite et schéma de principe expliquant comment obtenir la courbure expérimentale. À chaque instant elle peut être calculée par soustraction de la courbure modélisée au temps t par la courbure initiale. Le substrat fait 30 µm d'épaisseur, une courbe bleue a été superposée à celui-ci pour plus de visibilité.	35
Figure 1-17 : Modélisation du pic caractéristique du fer $Fe_{2p3/2}$ , carrés vides noirs : données expérimentales, ligne rouge : background (fond continu), (a) modélisation de la contribution $Fe_3O_4$ ,	

(b) ligne pointillée verte : modélisation de la contribution Fe-O-OH, (c) ligne pointillée bleue : modélisation de la contribution Fe(0) et ligne noire : somme de toutes les contributions. .... 39

Figure 1-18 : Modélisation des spectres de zones XPS, carrés vides noirs : mesures, ligne continue noire : somme des contributions, ligne continue rouge : background (fond continu). (a) Spectre de zone O 1s, ligne pointillée rose : H<sub>2</sub>O adsorbée, ligne pointillée bleue : OH de réseau et adsorbé, ligne pointillée verte : O<sup>2-</sup> de réseau. (b) Spectre de zone C 1s, ligne pointillée grise : C=O, ligne pointillée violette : C-OH et C-O-C, ligne pointillée bleue : C-C. (c) Spectre de zone P 2p, ligne pointillée grise : FePO<sub>4 2p3/2</sub>, ligne pointillée orange : FePO<sub>4 2p1/2</sub>. (d) Spectre de zone Si 2p, une seule contribution Si-O (silicone) représentée par la ligne continue noire. .... 40

Figure 1-19 : Définition de M<sub>sat</sub> et t<sub>sat</sub> et influence de l'humidité relative sur la variation de masse pendant le procédé de séchage du sol à 22 °C, carrés noirs : 3 % HR, ronds rouges : 30 % HR, triangles verts : 50 % HR, triangles bleus inversés : 80 % HR. .... 42

Figure 1-20 : Influence de l'humidité relative pendant le séchage du sol à 22 °C sur (a) la masse à saturation (ligne pointillée : régression linéaire pour guider l'œil) et (b) le temps de séchage (ligne pointillée : régression exponentielle pour guider l'œil). .... 43

Figure 1-21 : spectres XPS O 1s de films séchés à 22°C dans (a) une atmosphère sèche et (b) une atmosphère avec une humidité relative de 50%, carrés noirs : données expérimentales, ligne rouge pointillée : background, surface hachurée verticalement en bleu : contribution liée aux liaisons H<sub>2</sub>O, Si-OH et O-C, surface rose hachurée horizontalement : contribution des liaisons Si-O, surface verte hachurée : contribution des liaisons Zr-O. .... 44

Figure 1-22 : Évolution des fractions de liaisons chimiques pendant le séchage du sol à 22 °C (a) fraction des liaisons Si-O-Si, (b) fraction des liaisons -OH, carrés noirs : atmosphère sèche, ronds rouges : 30 % HR, triangles verts : 50 % HR, triangles bleus inversés 75 % HR et (c) évolution du rapport  $F_{max}/F_{sat}$  en fonction de l'humidité relative, droite rouge : moyenne des 4 valeurs, lignes pointillées : incertitude de type A avec un facteur d'élargissement de 3. .... 45

Figure 1-23 : Influence de la température sur le séchage du sol dans une atmosphère avec 80 % d'humidité relative, ronds rouges : 40 °C, triangles roses : 30 °C, losanges bleus : 22 °C, carrés oranges : 10 °C. .... 46

Figure 1-24 : Influence de la température pendant le séchage du sol, dans une atmosphère avec une humidité relative de 80 %, sur (a) la masse à saturation et (b) le temps de saturation (ligne pointillée : régression exponentielle pour guider l'œil). .... 47

Figure 1-25 : Méthode de détermination de la constante de vitesse  $k_v$ , cercles bleus : variation de masse (M<sub>t</sub>), croix rouges : logarithme népérien de la variation de masse, droite noire pointillée : régression linéaire du logarithme de la variation de masse. .... 47

Figure 1-26 : Calcul de l'énergie d'activation à partir de (a) la constante de vitesse de réaction  $k_v$  (b) du temps de séchage  $t_{sé}$ , carrés : donnée expérimentale, ligne pointillée : régression linéaire. .... 48

Figure 1-27 : Comparaison entre données expérimentales (carrés noirs) et calculs (courbes pointillées) : influence de (a) la température à HR = 80 % et (b) l'humidité relative à 22 °C sur le temps de séchage. .... 49

Figure 1-28 : Méthode utilisée pour remonter aux contraintes dans le revêtement, (a) champ de déplacement expérimental déterminé par traitement d'image, point expérimentaux : ronds, régression : courbe (b) rayons de courbure expérimentaux : carrés vides, calculés à partir du modèle

de Zhang : triangles pleins et extrapolés à une pièce massive : triangles vides, (c) température numérique appliquée pour reproduire les résultats expérimentaux [67], [87].....	50
Figure 1-29 : Développement des contraintes pendant le séchage du sol à 22 °C et 50 % d'humidité relative : (a) comparaison entre contraintes résiduelles calculées à partir de Stoney : carrés noirs vides, du modèle de Zhang en considérant un état de déformation plane : croix noires et de contraintes planes : croix rouges ; (b) représentation des contraintes en fonction du temps après dépôt et de l'épaisseur du revêtement.....	51
Figure 1-30 : Écart relatif entre le niveau de contrainte calculé avec l'équation de Stoney et la méthode de Zhang (%) en fonction du rapport entre l'épaisseur du revêtement et l'épaisseur du substrat (%). .....	51
Figure 1-31 : Profil des contraintes dans l'épaisseur de l'échantillon après 60 min/mg de séchage. ...	52
Figure 1-32 : Influence de l'humidité relative sur l'évolution de la vitesse de séchage pendant le procédé sol-gel, carrés noirs : sec, ronds rouges : HR 30 %, triangles verts : HR 50 %, triangles bleus inversés : HR 70 %. .....	54
Figure 1-33 : Influence de l'humidité relative sur la vitesse de séchage et l'évolution de l'intensité normalisée des bandes IR Si-O-Si et -OH pendant le procédé sol-gel à 22°C : comparaison entre deux atmosphères avec (a) une humidité relative de 30% et (b) une humidité relative de 50%. Ronds rouges : HR30%, triangles verts : 50%, figures pleines : vitesse de séchage, figures vides : liaisons –OH, figures vides avec une croix : liaisons Si-O-Si. ....	55
Figure 1-34 : Évolution de l'épaisseur du film et des contraintes résiduelles liées à la transition sol-gel avec la représentation des différentes étapes de séchage.....	57
Figure 1-35 : Influence de la température sur l'évolution de la vitesse de séchage à 80 % d'humidité relative, carrés oranges : 10°C, losanges bleus : 22 °C, triangles roses : 30 °C, ronds rouges : 40°C....	58
Figure 1-36 : (a) Évolution des contraintes résiduelles (croix rouges), lors du séchage d'un sol à 22°C et 50%HR et comparaison avec l'évolution de l'intensité normalisée des liaisons Si-O-Si (triangles verts avec une croix) et l'évolution de l'intensité normalisée des liaisons –OH (triangles vides verts). .....	59
Figure 1-37 : Schéma bilan des résultats du chapitre 1. ....	61
Figure 2-38 : Schéma d'un réacteur PVD magnétron classique, disques gris : atomes vaporisés en provenance de la cible, disques verts : atomes d'oxygène [94].....	68
Figure 2-39 : Phénomènes à la surface d'une cathode pendant la pulvérisation cathodique (atmosphère d'ionisation d'argon), (a) émission d'électrons, (b) pulvérisation d'atome de la cible, (c) ionisation d'atome d'argon, (d) ionisation des atomes pulvérisés, (e) réflexion d'atomes d'argon, (f) émission d'électrons secondaires accompagnant la pulvérisation, (g) autopulvérisation du métal, (h) implantation d'argon dans la cible [88].....	69
Figure 2-40 : Visualisation (a) de la tension et (b) du courant en alimentation HiPIMS dans le cas d'impulsions inférieures à 50 µs [94]. ....	69
Figure 2-41 : Propriétés mécaniques de revêtements en fonction de la tension bias, (a) carbure de chrome (Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> ), (b) NbAlN et CrAlN. [98], [99].....	70
Figure 2-42 : Évolution de la contrainte interne du CrAlN en fonction de la tension bias. [103] .....	71

Figure 2-43 : Images MEB d'une coupe en section de revêtements d'alliage à base titane déposés en HiPIMS et en DC [106]. ..... 72

Figure 2-44 : Évolution du produit « stress thickness » en fonction de l'épaisseur du revêtement d'Ag déposé sur substrat SiO<sub>2</sub> par electron-beam deposition : représentation permettant de calculer la contrainte incrémentale (pente de la courbe rouge) et la contrainte moyenne (pente entre l'origine et le point noir),  $h_f$  : épaisseur du film [112]. ..... 74

Figure 2-45 : Mesures *in situ* des contraintes lors de la croissance de couches minces de cuivre déposé par PVD HiPIMS et en alimentation continue (DC), en fonction de l'épaisseur du film pour une polarisation de 0 V (à la terre) et - 130 V. Évolution (a) du produit « stress thickness » et (b) de la contrainte moyenne [116]. ..... 75

Figure 2-46 : Schéma de principe expliquant l'origine des contraintes de compression en début de croissance. Les lignes pointillées correspondent au volume qu'aurait occupé le matériau s'il n'était pas attaché au substrat. L'apparition de contraintes de compression est nécessaire pour garder le paramètre de maille initial. .... 76

Figure 2-47 : Schéma du modèle de relaxation aux joints de grains proposé par Hoffman [120], figure issue de la thèse de J. Tranchant [121]. ..... 76

Figure 2-48 : Modèles expliquant la présence de contraintes de tension dans une couche mince, (a) à partir de la croissance de grains hexagonaux et (b) à partir de grains de forme elliptique [122]. ..... 77

Figure 2-49 : Schéma du modèle d'insertion d'atomes dans les joints de grain pendant la croissance du film. Le flux de particules hors équilibre déposé à la surface du dépôt induit un potentiel chimique de ceux-ci supérieur à l'état d'équilibre. L'ajout d'atome dans le joint entraîne une contrainte de compression qui augmente le potentiel chimique de celui-ci [124].  $L$  représente la distance entre 2 joints de grain,  $h$  l'épaisseur du dépôt à l'instant  $t$  et  $R=dh/dt$  représente la vitesse de dépôt..... 78

Figure 2-50 : Évolution de la contrainte en régime permanent (lorsque la vitesse de croissance du film est équivalente à la vitesse de croissance des joints de grain) en fonction de la vitesse d'électrodéposition de nickel, losanges bleus : données expérimentales, courbe rouge : modèle [125]. ..... 79

Figure 2-51 : Microstructures en fonction de : (a) la température et de la pression de travail suivant Thornton et Hoffman [107] et (b) la température homologuée généralisée, le flux d'énergie cinétique normalisé et l'épaisseur du film suivant Anders [126]. ..... 79

Figure 2-52 : Schéma des processus cinétiques par lesquels un bombardement ionique influence la microstructure. Un bombardement suffisamment intense peut effacer la structure colonnaire induite par les phénomènes d'ombrage en pulvérisant le haut des colonnes, comme suggéré en allant de gauche à droite sur la figure [132]. ..... 80

Figure 2-53 : Schéma des processus de création et d'annihilation de défauts dus au bombardement de particules énergétiques et menant à la formation de contraintes résiduelles compressives : (a) modèle de Magnfält [138] et (b) modèle retenu par Chason *et al.* [112], [139], avec  $R$  vitesse de croissance,  $f$  le flux de particules incidentes,  $L$  la taille de grain,  $D$  coefficient de diffusion du défaut considéré,  $\tau_s$  le temps caractéristique pour que le défaut diffuse vers la surface et  $l$  la distance entre défaut et surface. Dans la zone orange, les atomes se déplacent vers le joint de grain (site plus favorable, car moins dense). ..... 81

Figure 2-54 : Clichés MEB de l'état de surface d'acier traité en fonction de trois opérations de nettoyage <i>in situ</i> , (a) chauffage du substrat à 300°C, (b) décapage ionique par bombardement d'argon et (c) décapage ionique par HiPIMS. [2].....	82
Figure 2-55 : Analyse XPS : spectre large d'une surface d'acier traitée par HiPIMS indiquant la présence de nickel implanté [2]. .....	83
Figure 2-56 : illustration des deux étapes. [2].....	83
Figure 2-57 : (a) Photographies de l'état de surface d'une plaque traitée avec un revêtement de nickel après 1 et 24 h en brouillard salin et (b) image MEB de la surface d'une plaque traitée par un revêtement de nickel avant insertion dans un brouillard salin. [2] .....	84
Figure 2-58 : Photos de l'intérieur de la chambre de dépôt : (a) avant dépôt avec le cache et (b) pendant dépôt sans cache montrant le décalage du plasma vers la gauche de l'image (vers le cache et l'aspiration).....	84
Figure 2-59 : Évolution des propriétés de revêtements déposés par PVD magnétron en fonction de la position par rapport au centre du porte-substrat, (a) résistivité d'un film de ZnO dopé Al déposé avec une alimentation radio fréquence [160], [165], (b) épaisseurs normalisées de films AZO (Aluminium-doped ZnO) déposés à 90°C avec une alimentation en courant continu, LPD = Low Plasma Density, HPD = High Plasma Density (obtenu en appliquant un champ magnétique externe supplémentaire de 100 Gauss) [165].....	85
Figure 2-60 : Réacteur utilisé pour réaliser les dépôts HiPIMS. ....	88
Figure 2-61 : Photo du dispositif permettant de mesurer la répartition de l'épaisseur d'un dépôt d'oxyde de nickel sur un substrat Si + SiO <sub>2</sub> . Les zones non recouvertes forment des marches qui permettent de mesurer l'épaisseur du film par profilométrie. Les lignes noires sont dues au reflet du plafond sur la surface réfléchissante du dépôt. ....	90
Figure 2-62 : Photo du montage permettant de mesurer l'épaisseur du revêtement à différents endroits d'un substrat acier. ....	90
Figure 2-63 : Photo du porte-substrat et de l'échantillon après dépôt. Les zones non recouvertes forment des marches qui permettent de mesurer l'épaisseur du film par profilométrie. ....	91
Figure 2-64 : Photo du montage utilisé lors du dépôt PVD HiPIMS sur clinquant acier de 30 µm d'épaisseur. ....	91
Figure 2-65 : Schéma explicatif de la méthode de détermination de la courbure engendrée par le procédé de dépôt PVD HiPIMS. Une image de la tranche de l'échantillon avant et après dépôt est réalisée. Une représentation des courbures de ces échantillons est obtenue grâce à des nuages de points et des régressions polynomiales d'ordre 2. La soustraction de la courbure après dépôt, par la courbure initiale, permet d'obtenir la courbure engendrée par le procédé de dépôt.....	92
Figure 2-66 : Épaisseurs du revêtement de NiO sur un substrat SiO SiO <sub>2</sub> (surface hachurée). Les points noirs représentent les endroits où les mesures d'épaisseur ont été réalisées, la ligne continue correspond à une valeur d'épaisseur de 0,24 µm, la ligne pointillée à une épaisseur de 0,19 µm et la ligne mixte point pointillée à une épaisseur de 0,14 µm. ....	95
Figure 2-67 : Photo de la cible de nickel utilisée pendant les dépôts. La zone principalement érodée se situe à 23,55 mm du centre ( $R_{ze}$ = Rayon zone érodée, $U_a$ = incertitude de type A pour le rayon mesuré). ....	96

Figure 2-68 : Épaisseurs du revêtement bicouche Ni et NiO sur substrat acier (surface hachurée). Les points noirs représentent les endroits où les mesures d'épaisseur ont été réalisées ; (a) représentation de l'épaisseur ( $\mu\text{m}$ ), (b) représentation de l'épaisseur normalisée (unité arbitraire) et de la zone choisie pour l'étude des contraintes..... 96

Figure 2-69 : Évolution de l'épaisseur du revêtement en cours de croissance et représentation de la vitesse de dépôt pendant les 2 étapes de dépôt du procédé. .... 98

Figure 2-70 : (a) Images MEB de la surface de l'échantillon après 5 minutes de dépôt (image réalisée au niveau du cache permettant d'observer le substrat nu) (b) spectroscopies EDX des deux zones identifiées et (c) image MEB du revêtement après 20 minutes de dépôt. .... 99

Figure 2-71 : Influence du débit d'oxygène et du type d'alimentation sur la vitesse de dépôt de revêtement de NbOx, selon Hàla *et al.* [182], ronds rouges : HiPIMS, triangles noirs : Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering, carrés verts : Direct Current Magnetron Sputtering. .... 101

Figure 2-72 : (a) Évolution des contraintes résiduelles moyennes dans le revêtement à différents instants du procédé de dépôt, comparaison entre les valeurs calculées : à partir du modèle de Zhang *et al.*, en considérant un état de déformation plane (croix bleues) ou en considérant un état de contrainte plane (croix rouges) et de l'équation de Stoney (carrés noirs). (b) Représentation des contraintes (contraintes planes) dans l'ensemble de l'échantillon pour une épaisseur de dépôt de 0.2  $\mu\text{m}$  (15 minutes de dépôt) (c) Représentation des contraintes (contraintes planes) dans l'ensemble de l'échantillon pour une épaisseur de dépôt de 0,97  $\mu\text{m}$  (60 minutes de dépôt). .... 102

Figure 2-73 : Représentation de l'épaisseur et du niveau de contrainte moyen calculé à partir du modèle de Zhang *et al.* pour le film en cours de croissance. Le bleu et le rouge indiquent, respectivement, une contrainte en compression et en traction. .... 104

Figure 2-74 : Images MEB de la surface du revêtement après 20 minutes de dépôts, (a) image brute, (b) image après traitement d'image (les grains représentés en jaune ont été utilisés pour calculer la taille moyenne de grain) et (c) répartition de la taille des cristallites. .... 105

Figure 2-75 : Évolution du produit « stress-thickness » calculée à partir du modèle de Zhang *et al.* et des épaisseurs mesurées par profilométrie. La courbe bleue est donnée à titre indicatif. La pente des droites pointillées représente la contrainte instantanée (ou contrainte incrémentale) engendrée par le procédé. La droite verte correspond à la contrainte incrémentale pendant le dépôt de nickel. Sur la figure (a) la droite rose correspond à la contrainte incrémentale moyenne dans le film pendant le dépôt de NiO. Sur la figure (b) les droites noire et marron représentent respectivement les contraintes incrémentales liées au dépôt de NiO sur la couche de Ni et sur la couche de NiO..... 106

Figure 2-76 : Schéma bilan des résultats obtenus dans le chapitre 2. .... 108

Figure 3-77 : Schéma des différentes zones de corrosion [196]. .... 117

Figure 3-78 : Schéma expliquant l'influence de la forme et de la taille des pigments, sur la pénétration des agents corrosifs, (a) pigments sphériques (b) pigments lamellaires [202]. .... 120

Figure 3-79 : Mode d'action des primaires riches en zinc [210]. .... 121

Figure 3-80 : Mécanismes de dégradation des films de peinture, (a) formation de bulles par osmose, (b) décollement cathodique dû à la formation de piles de corrosion [212]. .... 123

Figure 3-81 : Évolution du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps d'immersion pour 4 PRZ différents [231]. .... 127

Figure 3-82 : Mesure du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 0,1M à 25°C, Ref : potentiel de corrosion du substrat acier, A, B, C, et D : 4 PRZ différents [233].	128
Figure 3-83 : Evolution de la corrosion le long d'entailles en fonction du temps d'immersion pour un PRZ, influence du pourcentage de particules de zinc [232].	128
Figure 3-84 : Potentiel de circuit ouvert (vs ECS) en fonction du temps d'immersion pour un PRZ avec différents pourcentages de particules de zinc [232].	129
Figure 3-85 : Exemples de microstructure pour 2 aciers S355 : a) [250] et b) [249].	132
Figure 3-86 : Applicateur manuel.	135
Figure 3-87 : Enceinte de vieillissement utilisée pour réaliser les essais de vieillissement au brouillard salin sur le PRZ.	136
Figure 3-88 : Principe de calcul de la surface corrodée après 138h de vieillissement au brouillard salin pour un échantillon revêtu par une couche PVD et un PRZ.	136
Figure 3-89 : Exemple de résultats d'essais de quadrillage selon la norme ISO 2409 [239].	137
Figure 3-90 : Positest AT automatique.	138
Figure 3-91 : Photo illustrant un essai de flexion 4 points, mesure de la flèche pendant essai.	139
Figure 3-92 : Graphique permettant d'obtenir la relation entre flèche et déplacement, ligne pointillée : régression linéaire (coefficient de corrélation $r^2 = 0,998$ ).	139
Figure 3-93 : Schéma d'une poutre soumise à un essai de flexion 4 points, vu de dessus : calcul du rayon de courbure à partir de la flèche.	140
Figure 3-94 : Montage expérimental pour les mesures de SIE, figure adaptée de la référence [258].	142
Figure 3-95 : Photo d'un échantillon comportant un système peinture à protection cathodique réalisé pour les essais de potentiel de circuit ouvert et d'évolution de la corrosion le long de la scarification.	143
Figure 3-96 : Principe de la mesure du degré de corrosion suivant la norme ISO 4628-8, avec m1, m2, m3, m4 et m5 des mesures ponctuelles réalisées aléatoirement au niveau du défaut.	144
Figure 3-97 : Résultat type d'un essai de cross-cut réalisé sur un système peinture barrière avec traitements de surface PVD et gel.	146
Figure 3-98 : Cartes des gradients de contraintes pour : (a) un clinquant (résultats expérimentaux graphes du bas) et un substrat massif après extrapolation (graphe du haut), (b) une pièce massive (résultats extrapolés), noir : peinture seule (1), gris : gel + peinture (4), gris clair : PVD+ gel +peinture (3). (c) Différence de contraintes aux interfaces entre chaque couche pour une pièce massive	147
Figure 3-99 : Caractérisation en flexion <i>in situ</i> quatre points dans un MEB : (a) cartographie des contraintes pour le système gel + peinture barrière (4), (b) dispositif expérimental, (c) observation MEB de la fissure à l'interface et (d) comparaison entre les trois systèmes pour prédire l'interface défaillante et caractériser leurs adhérences	148

Figure 3-100 : Imagerie MEB pendant la flexion 4 points, échantillon PVD + gel + peinture : (a) avant délamination, (b) après délamination (1.5 mm et  $\Delta\sigma = -743$  MPa), (c) analyse EDX de la surface du substrat après délamination. .... 149

Figure 3-101 : Évolution du module d'impédance basse fréquence (à 0,01 Hz) pour trois échantillons sablés avec une peinture barrière en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22°C, avec  $E_p$  représentant l'épaisseur des revêtements caractérisés. .... 151

Figure 3-102 : Evolution des modules basse fréquence en fonction de la durée d'immersion en solution NaCl à 30 g/L à différentes températures [267]...... 152

Figure 3-103 : Apparition de bulles d'environ 1 mm de diamètre après 1000 h d'immersion pour un système sablé avec peinture barrière en immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22°C. ... 153

Figure 3-104 : Apparition de point de corrosion après 300 h d'immersion pour un système sablé avec peinture barrière en immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22°C. .... 154

Figure 3-105 : Diagrammes de Nyquist pour un échantillon sablé en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C, carrés noirs : 26 heures, ronds rouges : 100 heures, triangles verts : 190 heures. .... 154

Figure 3-106 : Diagrammes de Bode d'un échantillon sablé en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C ; figure (a) évolution du module d'impédance et figure (b) évolution de la phase ; carrés noirs : 26 heures, ronds rouges : 100 heures, triangles verts : 190 heures..... 155

Figure 3-107 : (a) Schéma représentant une peinture poreuse ou défectueuse (b) CEE utilisé pour modéliser la réponse de ce type de peinture [271]. ..... 155

Figure 3-108 : Évolution du module d'impédance basse fréquence (à 0,01 Hz) en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C, pour : (a) 3 échantillons avec gel (b) 3 échantillons avec traitement de surface 2, avec  $E_p$  représentant l'épaisseur des revêtements caractérisés..... 156

Figure 3-109 : Apparition de rouille verte après application du sol sur une surface décapée à l'acide phosphorique dans des conditions d'immersion en zone confinée, image prise après dépôt de peinture..... 157

Figure 3-110 : Diagrammes de Nyquist pour un échantillon avec traitement de surface Wb9-5 (et mauvaise préparation de surface) en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C, carrés noirs : 17 heures, ronds rouges : 138 heures, triangles verts : 360 heures..... 158

Figure 3-111 : Evolution du module d'impédance basse fréquence (à 0,01 Hz) en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C, pour 3 échantillons avec traitement de surface PVD, avec  $E_p$  représentant l'épaisseur des revêtements caractérisés..... 159

Figure 3-112 : Évolution des modules d'impédance moyens basse fréquence (à 0,01 Hz) en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22 °C, pour des échantillons, sablés : carrés noirs, avec préparation de surface PVD : triangles verts, avec gel : ronds rouges et avec préparation de surface 2 : triangles bleus inversés, avec  $E_p$  représentant l'épaisseur des revêtements caractérisés..... 160

Figure 3-113 : Évolution du degré de corrosion de systèmes peintures barrières incisées en fonction, du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 30 g/L et 22°C et du traitement de surface ; ronds

rouges : gel, carrés noirs : sablage, triangles verts : PVD, ligne pointillée : régression linéaire pour tous les échantillons de pente  $2,03 \cdot 10^{-3}$  mm/h (écart type =  $2 \cdot 10^{-5}$  mm/h et  $r^2 = 0,998$ ). ..... 161

Figure 3-114 : Circuit électrique équivalent de Randles,  $R_s$  : résistance de la solution,  $C_{dc}$  : capacité de la double couche,  $R_{tc}$  : résistance au transfert de charge,  $Z_w$  : impédance de Warburg..... 161

Figure 3-115 : Évolution du diagramme de Nyquist de l'acier dans une solution de NaCl à 30 g/L à 22°C en fonction du temps d'immersion et modélisation par un circuit électrique équivalent de Randles. .... 162

Figure 3-116 : CEE utilisé pour le système peinture avec traitement de surface par sable,  $R_s$  : résistance de la solution,  $Q_p$  : capacité du revêtement,  $R_e'$  : résistance au passage du courant à travers les pores du revêtement,  $Q_{dc}$  : capacité de la double couche,  $R_{tc}$  : résistance au transfert de charge,  $Z_w$  : impédance de Warburg. .... 163

Figure 3-117 : Évolution du diagramme de Nyquist du système peinture avec traitement de surface par sablage dans une solution de NaCl à 30 g/L à 22°C en fonction du temps d'immersion et modélisation par un circuit électrique équivalent de la figure 3-116. .... 163

Figure 3-118 : (a) : CEE utilisé pour le système peinture avec traitement de surface déposé par voie sol-gel,  $R_s$  : résistance de la solution,  $Q_p$  : capacité du revêtement,  $R_e'$  : résistance au passage du courant à travers les pores du revêtement,  $Q_{sg}$  : capacité liée à la présence du gel,  $R_{sg}$  : résistance liée à la présence du gel, (b) CEE utilisée lorsque l'interface est touchée par la corrosion,  $Q_w$  : impédance de Warburg..... 164

Figure 3-119 : Évolution du diagramme de Nyquist du système peinture avec traitement de surface déposé par voie sol-gel dans une solution de NaCl à 30 g/L à 22°C en fonction du temps d'immersion et modélisation par un circuit électrique équivalent de la figure 3-118 (a). .... 165

Figure 3-120 : Évolution du diagramme de Nyquist du système peinture avec traitement de surface déposé par voie sol-gel dans une solution de NaCl à 30 g/L à 22°C en fonction du temps d'immersion et modélisation par un circuit électrique équivalent de la figure 3-118 (a), puis de la figure 3-118 (b) après 287 heures de vieillissement. .... 166

Figure 3-121 : CEE utilisé pour le système peinture avec traitement de surface déposé par PVD,  $R_s$  : résistance de la solution,  $Q_p$  : capacité du revêtement,  $R_e'$  : résistance au passage du courant à travers les pores du revêtement,  $Q_{PVD}$  : capacité liée à la présence du dépôt PVD,  $R_{PVD}$  : résistance liée à la présence du dépôt PVD, (b) CEE utilisée lorsque l'interface est touchée par la corrosion,  $Q_w$  : impédance de Warburg..... 166

Figure 3-122 : Évolution du diagramme de Nyquist du système peinture avec traitement de surface déposé par PVD dans une solution de NaCl à 30 g/L à 22°C en fonction du temps d'immersion et modélisation par un circuit électrique équivalent de la figure 3-121. .... 167

Figure 3-123 : (a) courbes de sorption pour 4 systèmes peinture différents, (b) fits par une loi de type Fick, (c) fits par une loi de type dual Fick pour les échantillons avec traitement de surface par PVD (courbe bleue) et sol-gel (courbe rouge). .... 169

Figure 3-124 : Évolution des capacités mesurées à 10 kHz, du CPE ou calculées suivant l'équation de Brug en fonction de la durée d'immersion d'un film dans une solution de NaCl à 30g/l à 30°C [267]. ..... 170

## Tables des figures

---

Figure 3-125 : Évolution (a) du degré de polymérisation et (b) de la température de transition vitreuse, d'une colle époxydique en fonction de la distance par rapport à l'interface [278].....	171
Figure 3-126 : Principe de formation d'une interphase pour un revêtement époxydique sur substrat métallique [278].	172
Figure 3-127 : Contraintes résiduelles du système peinture : (a) acier + PRZ et (b) acier + gel + PRZ (pour plus de visibilité, les échelles d'épaisseur sont différentes entre couches). Carrés noirs : substrat, triangles rouges : PRZ, ronds bleus : gel.....	173
Figure 3-128 : Différence de contraintes entre couches du système peinture, (a) échantillon sans traitement de surface et (b) échantillon avec gel ; carrés pleins : interface substrat-gel, carrés vides : interface gel-PRZ. ....	174
Figure 3-129 : Sablage + gel + Interzinc 52 : fissuration à partir d'une particule abrasive incluse, substrat à droite. ....	174
Figure 3-130 : Sablage + Interzinc 52 : fissuration le long de l'interface après 1,28 mm de déplacement, substrat à droite. ....	175
Figure 3-131 : Résultats des essais de vieillissement au brouillard salin sur le PRZ, influence des traitements de surface. Ronds rouges : échantillon sans traitement de surface, carrés verts : gel, triangles bleus : PVD, losanges bleus ciel : PVD + gel [264]. ....	176
Figure 3-132 : Image MEB d'un échantillon PVD + PRZ, manque de recouvrement du dépôt PVD. ..	176
Figure 3-133 : Image MEB et analyse EDX, corrosion à l'interface acier/nickel due à un couplage galvanique pour un système sablage + PVD + PRZ après vieillissement au brouillard salin [264].....	177
Figure 3-134 : Image MEB d'un échantillon gel + PRZ, manque de recouvrement du dépôt réalisé par voie sol-gel.....	178
Figure 3-135 : Résultats des essais de potentiel de circuit ouvert, (a) répétabilité sur 4 échantillons avec gel, (b) comparaison pour différents traitements de surface. Ronds rouges : gel, carrés noirs : sablage, triangles bleus inversés : traitement de surface chimique 2. ....	178
Figure 3-136 : Image MEB, recouvrement du gel sur une surface non sablée. ....	179
Figure 3-137 : Évolution du degré de corrosion en fonction du temps d'immersion, (a) étude de la répétabilité sur le système « traitement de surface chimique 2 », (b) résultats pour tous les traitements de surface. Ronds rouges : gel, carrés noirs : sablage, triangles bleus inversés : traitement de surface chimique 2. Lignes pointillées = régressions linéaires associées, rouge : gel ( $a = 6,33 \cdot 10^{-4}$ mm/h, $\sigma = 5,3 \cdot 10^{-6}$ mm/h, $r^2 = 0,997$ ), noire : sablage ( $a = 2,01 \cdot 10^{-4}$ mm/h, $\sigma = 1,7 \cdot 10^{-6}$ mm/h, $r^2 = 0,995$ ), bleue : traitement de surface chimique 2 ( $a = 7,8 \cdot 10^{-4}$ mm/h, $\sigma = 1,4 \cdot 10^{-5}$ mm/h, $r^2 = 0,991$ ). ....	179
Figure 3-138 : Photos des échantillons avec traitement de surface : (a) par sablage après 336 heures d'immersion et (b) gel après 267 heures d'immersion. ....	180
Figure a2-139 : Description phénoménologique des processus d'interaction photoélectrons - solide au voisinage de la surface [281]. ....	212
Figure a2-140 : Niveau d'énergie en XPS [283]. ....	213

Figure a2-141 : Exemple de résultats XPS pour une surface acier nettoyée à l'alcool : (a) spectre large et (b) spectre de zone.....	214
Figure a5-142 : Essai de micro-indentation : exemple d'une courbe force imposée en fonction de la profondeur d'indentation.....	219
Figure a5-143 : Modules d'Young des différentes couches des systèmes peinture déterminés par micro-indentation. ....	221
Figure a6-144 : Résultats de l'essai de traction, carrés vides : mesures, trait plein : contraintes calculées à partir de la loi de Hooke pour la partie élastique et de la loi de comportement H-S pour la partie plastique. ....	222
Figure a6-145 : Photos du montage permettant d'obtenir des éprouvettes de traction de peinture. ....	223
Figure a7-146 : Exemple d'une image MEB représentant un revêtement de peinture sur acier. ....	224
Figure a7-147 : Photo du MEB utilisé (Zeiss EVO 40) et de l'interface de contrôle associé.....	224
Figure a8-148 : Mesure d'épaisseur par courant de Foucault grâce à un appareil Nicety CM8806FN : mesure d'une feuille plastique de calibration de 1038 $\mu\text{m}$ sur substrat acier.....	225
Figure a9-149 : (a) Schéma simplifié des processus de nucléation-croissance en surface et des trois modes de croissance principaux (b) Frank van der Merve (c) stranski-Krastanov (d) Volmer-Weber [290]. ....	226
Figure a10-150 : photographies de l'état de surface d'une plaque traitée avec un revêtement de nickel. [2].....	227
Figure a10-151 : Pourcentage de surface corrodée en fonction du temps d'exposition au brouillard salin pour différents revêtements sur substrats acier XC38 : (a) polis et (b) non polis à partir d'une cible de nickel. [2].....	228
Figure a10-152: Configurations d'empilements expérimentées.....	229
Figure a10-153 : Pourcentage de surface corrodée en fonction du temps d'exposition au brouillard salin pour différents revêtements sur substrats acier XC38 : (a) polis et (b) non polis à partir d'une cible frittée de NiSi. [2].....	229
Figure a11-154: Exemple d'un profil de rugosité pour un acier sablé. ....	230
Figure a12-155 : Schéma réactionnel de la corrosion atmosphérique de l'acier : (a) phase initiale de la corrosion d'une surface couverte d'un film mince d'eau, (b) réactions en présence de produits de corrosion et d'un film d'eau, (c) surface oxydée sèche [212]. ....	232
Figure a12-156 : Influence de l'humidité relative et des polluants ( $\text{SO}_2$ ) sur la cinétique de corrosion [299]. ....	233
Figure a12-157 : Profil de la perte de masse suite à la corrosion d'un acier non protégé en eau de mer [308]. ....	236
Figure a12-158 : Profil de perte de masse par corrosion de coupons d'acier pour 12 mois d'exposition, influence de la zone d'exposition (a) Taylors Beach Wharf (b) Newcastle Harbour entrance [311]. MHT : niveau moyen des hautes eaux (Mean High Tide), MT : niveau moyen (Mid-Tide), MLT : niveau	263

## Tables des figures

---

moyen des basses eaux (Mean Low Tide), HAT : niveau des hautes eaux maximum (Highest Astronomical Tide), LAT : niveau des basses eaux le plus bas (Lowest Astronomical Tide). .....	237
Figure a12-159 : Modèle phénoménologique de la corrosion de l'acier immergé en milieu marin [320]. .....	238
Figure a16-160 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et la réponse en courant autour d'un potentiel de fonctionnement [323].....	244
Figure a17-161 : Schémas représentant (a) la structure de la RV avec X représentant des anions [327] et (b) la structure de la RV sulfatée [328]. .....	249
Figure a17-162 : RV formée par électrocoagulation avec différents acides. [326].....	250



# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Réactions chimiques entraînant la formation du gel par voie organo-métallique. ....	12
Tableau 1-2 : Exemples de bis-silanes utilisés comme traitement de surface pour applications anticorrosion [20]......	18
Tableau 1-3 : Résultats d'essais d'adhérence plot d'un système comprenant un traitement de surface hybride et une résine époxydique en fonction de la concentration en amine dans le traitement de surface [31]. À titre de comparaison, les résultats obtenus traitement de surface sont : 4,12 MPa et rupture cohésive. ....	21
Tableau 1-4 : Résultats des analyses XPS après préparation de surface, comparaison entre éthanol et acide phosphorique.....	41
Tableau 1-5 : Influence du temps de vieillissement après dépôt et séchage du sol à 0% HR et 22°C, sur la chimie de surface du revêtement (résultats d'analyses XPS).....	44
Tableau 2-6 : Paramètres de dépôt HiPIMS. ....	89
Tableau 2-7 : Paramètres matériaux pour le substrat et les couches déposées par PVD HiPIMS, (*) valeurs couramment utilisées. ....	93
Tableau 2-8 : Synthèse de l'ensemble des échantillons réalisés pour l'étude du développement des contraintes résiduelles. ....	94
Tableau 2-9 : Vitesse de dépôt de revêtements d'oxyde de nickel déposés en alimentation continue, sur substrat silicium, en fonction de la tension de polarisation du porte-substrat et du pourcentage d'oxygène introduit dans la chambre de dépôt. Les valeurs indiquées sont des moyennes réalisées sur 8 échantillons par Molleja [179].....	101
Tableau 3-10 : Actions anticorrosion spécifiques sur les éléments du système matériau-surface-milieu [197]. ....	118
Tableau 3-11 : Principaux pigments anticorrosion et leur mode d'action [198].....	119
Tableau 3-12 : Évaluation de la dégradation du revêtement à partir de la quantité et de la taille de défauts présents selon la norme ISO 4628 [219]. ....	125
Tableau 3-13 : Composition chimique massique des éléments minoritaires du substrat acier S355K2 (%). ....	132
Tableau 3-14 : Systèmes peintures envisagés dans le cadre du projet OPTISURF.....	134
Tableau 3-15 : Paramètres matériaux pour le substrat, la peinture et les revêtements intermédiaires [261]. (*) valeurs couramment utilisées. ....	140
Tableau 3-16 : Résultats des essais de cross-cut avant et après immersion de 14 jours et d'adhérence plot pour la peinture barrière en fonction du traitement de surface (avec Y/Z : rupture adhésive à l'interface colle plot et B/C rupture adhésive à l'interface entre la deuxième et la troisième couche). ....	145
Tableau 3-17 : Résultats des essais de vieillissement au brouillard salin. ....	150
Tableau 3-18 : Résultats des paramètres calculés pour réaliser les modélisations en considérant une diffusion de type Fick et dual Fick en fonction du traitement de surface envisagé.....	170

## Liste des tableaux

---

Tableau 3-19 : Résultats des essais de cross-cut avant et après immersion de 14 jours et d'adhérence plot pour le PRZ en fonction du traitement de surface. ....	173
Tableau 3-20 : Synthèse des essais réalisés sur la peinture barrière en fonction du traitement de surface utilisé et indice de performance associé, sab = sablage, BS = Brouillard Salin, SIE = spectroscopie d'impédance électrochimique. Lorsque la case est vide l'essai n'a pas été fait.....	182
Tableau 3-21 : Synthèse des essais réalisés sur le PRZ en fonction du traitement de surface utilisé et indice de performance associé, sab = sablage, BS = Brouillard Salin, SIE = spectroscopie d'impédance électrochimique. Lorsque la case est vide l'essai n'a pas été fait. ....	183
Tableau a6-22 : Paramètres élastiques et de la loi de comportements de type Hockett-Sherby. ....	223
Tableau a10-23 : Matériaux envisagés comme revêtement protecteur anticorrosion sur acier. [2].	228
Tableau a12-24 : Humidité relative saturante (%) en équilibre avec des solutions salines saturées à 20 °C [297]. ....	233
Tableau a12-25 : Vitesse de corrosion de différents métaux en fonction de la corrosivité de l'atmosphère [301]. ....	234
Tableau a12-26 : Catégorie des atmosphères d'après la norme ISO EN 12944-2 part 2 [193]. ....	235
Tableau a17-27 : Valeur des éléments constitutifs du circuit électrique équivalent de Randles en fonction du temps d'immersion de l'acier dans une solution de NaCl à 30g/L à 22°C. ....	246
Tableau a17-28 : Valeur des éléments constitutifs du circuit électrique équivalent du système peinture avec traitement de surface par sablage (figure 3-116) en fonction du temps d'immersion de l'acier dans une solution de NaCl à 30g/L à 22°C. ....	246
Tableau a17-29 : Valeur des éléments constitutifs du circuit électrique équivalent du système peinture avec traitement de surface déposé par voie sol-gel (figure 3-118 (a)) en fonction du temps d'immersion de l'acier dans une solution de NaCl à 30g/L à 22°C. ....	247
Tableau a17-30 : Valeur des éléments constitutifs du circuit électrique équivalent du système peinture avec traitement de surface déposé par voie sol-gel et apparition de RV lors de l'application du sol (figure 3-118 (b)) en fonction du temps d'immersion de l'acier dans une solution de NaCl à 30g/L à 22°C. ....	247
Tableau a17-31 : Valeur des éléments constitutifs du circuit électrique équivalent du système peinture avec traitement de surface déposé par PVD (figure 3-121) en fonction du temps d'immersion de l'acier dans une solution de NaCl à 30g/L à 22°C. ....	248



# TABLE DES ACRONYMES ET ABREVIATIONS

<b><math>\Delta T</math></b>	différence de température
<b><math>\Delta \epsilon</math></b>	différence de déformation entre couches et substrat
<b><math>\Delta \sigma</math></b>	différence de contrainte à l'interface (similaire à du cisaillement)
<b>A</b>	facteur préexponentiel de la loi d'Arrhenus
<b>a</b>	rayon des cristallites
<b>AEPTMS</b>	N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>atm</b>	atmosphère
<b>AZO</b>	Aluminum-doped ZnO
<b>B</b>	constante
<b>Bi</b>	nombre de Biot
<b>BS</b>	Brouillard Salin
<b>BTSE</b>	bis-1,2-(triethoxysilyl) ethane
<b>C</b>	constante
<b>c</b>	degré de corrosion
<b><math>C_{dl}, C_d</math></b>	Capacité de la double couche
<b>CEE</b>	Circuit Électrique Équivalent
<b>CET</b>	Coefficient d'Expansion Thermique
<b><math>C_{f(0)}</math></b>	Capacité du revêtement à l'état initial
<b><math>C_{f(t)}</math></b>	Capacité du revêtement à l'instant t
<b>CMR</b>	Cancérigène Mutagène Reprotoxique
<b>CNRS</b>	Centre National de la Recherche Scientifique
<b>COV</b>	Composé Organique Volatile
<b><math>C_p</math></b>	capacité du revêtement
<b>CPE</b>	Élément à Phase Constante
<b>CPV</b>	Concentration Pigmentaire Volumique
<b><math>\chi_v</math></b>	pourcentage de prise en eau
<b>D</b>	constante
<b>d(Ar)</b>	débit d'argon
<b>d(O2)</b>	débit d'oxygène
<b>Da</b>	nombre de Damköhler
<b>DC</b>	Direct current, courant continue
<b>dh/dt</b>	vitesse de dépôt
<b>DMA</b>	Dynamic Mechanical Analysis, analyse mécanique dynamique
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimétry, calorimétrie différentielle à balayage
<b>DVS</b>	Dynamiv Vapor Sorption, sorption de vapeur dynamique
<b>E</b>	constante
<b>E3M</b>	État mécanique et microstructure des matériaux
<b><math>E_a</math></b>	Énergie d'activation
<b><math>E_{corr}</math></b>	potentiel de corrosion
<b>ECS</b>	Électrode au Calomel Saturé
<b>EDX</b>	Energy Dispersive X-ray spectrometry, analyse dispersive en énergie
<b><math>E_i</math></b>	module d'Young de la couche i
<b>EMR</b>	Énergie marine renouvelable
<b><math>E_s</math></b>	module d'Young du substrat
<b><math>E_p</math></b>	épaisseur de peinture

## Table des acronymes et abréviations

---

<b>f</b>	flèche
<b>F<sub>i</sub></b>	force dans la couche i
<b>F<sub>max</sub></b>	fraction normalisée maximum des liaisons -OH
<b>F<sub>s</sub></b>	force dans le substrat
<b>F<sub>sat</sub></b>	fraction à l'équilibre des liaisons -OH
<b>GeM</b>	institut de recherche en Génie civil et Mécanique
<b>GPTMS, GLYMO</b>	(3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane
<b>h<sub>i</sub></b>	distance entre l'interface substrat-1ère couche et l'interface supérieure de la couche i
<b>HiPIMS</b>	High Power Impulse Magnetron Sputtering, pulvérisation en mode d'impulsion de haute fréquence
<b>HR</b>	Humidité Relative
<b>H-S</b>	Hockett Sherby
<b>imm</b>	immersion
<b>IRT</b>	Institut de Recherche Technologique
<b>IRTF</b>	InfraRouge à Transformé de Fourier
<b>ISO</b>	International Organization for Standardization
<b>IUT</b>	Institut Universitaire Technologique
<b>J</b>	flux de particules
<b>K</b>	courbure (m <sup>-1</sup> )
<b>k</b>	numéro de la couche
<b>k<sub>B</sub></b>	constante de Boltzman
<b>K<sub>exp</sub></b>	courbure expérimentale
<b>k<sub>v</sub></b>	constante de vitesse de réaction
<b>L</b>	taille des cristallites
<b>M</b>	Moment de flexion
<b>Me</b>	atome métallique
<b>MEB</b>	Microscope Électronique à Balayage
<b>MPF</b>	Matériaux et Procédés de Fabrication
<b>M<sub>sat</sub></b>	masse d'équilibre due à la perte de masse et liée à l'évaporation des solvants
<b>N</b>	coordinence de l'atome
<b>n</b>	nombre de couche(s) dans un système substrat revêtement(s)
<b>n<sub>H_S</sub></b>	exposant dans la loi de Hockett Sherby
<b>OCP</b>	Open Circuit Potentiel, potentiel de circuit ouvert
<b>OIH</b>	Organic Inorganic Hybrid, composé hybride organique inorganique
<b>OPTISURF</b>	Optimisation de Surface
<b>P<sub>a</sub></b>	Pression de vapeur à l'intérieur de la chambre de dépôt
<b>P<sub>eq</sub></b>	Pression d'équilibre vapeur/liquide
<b>pH</b>	potentiel à Hydrogène
<b>P<sub>liq</sub></b>	Pression du liquide pendant l'évaporation
<b>PRZ</b>	Primaire riche en Zinc
<b>P<sub>s</sub></b>	Pression de vapeur au niveau de la surface du sol
<b>PVD</b>	Physical Vapor Deposition, dépôt physique en phase vapeur
<b>R<sub>gp</sub></b>	constante des gaz parfaits
<b>R</b>	groupement organique
<b>r<sup>2</sup></b>	coefficient de corrélation

<b>R<sub>ct</sub></b>	Résistance de transfert de charge
<b>R<sub>e</sub></b>	résistance au passage du courant dans l'électrolyte
<b>R<sub>e</sub>'</b>	résistance au passage du courant à travers des défauts de la peinture
<b>REACH</b>	enRegistrement, Evaluation et Autorisation des produits Chimiques
<b>RRAM</b>	Resistive Random Access Memory
<b>R<sub>ref</sub></b>	Réflectance diffuse de référence
<b>R<sub>sample</sub></b>	Réflectance diffuse de l'échantillon
<b>R<sub>t</sub></b>	Rugosité totale
<b>RV</b>	Rouille Verte
<b>sccm</b>	Standard Cubic Centimeters per Minute = débit volumique de gaz en cm <sup>3</sup> /min en condition standard de température et de pression
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
<b>T</b>	Température
<b>t<sub>c</sub></b>	épaisseur total du revêtement
<b>TEOS</b>	orthosilicate de tétraéthyle
<b>t<sub>g</sub></b>	température de transition vitreuse
<b>t<sub>i</sub></b>	épaisseur de la couche i
<b>T<sub>liq</sub></b>	Température du liquide
<b>TMOS</b>	Orthosilicate de tétraméthyle
<b>t<sub>s</sub></b>	épaisseur du substrat
<b>T<sub>sat</sub></b>	temps de séchage pour atteindre un état d'équilibre
<b>t<sub>sé</sub></b>	temps de séchage
<b>VTAS</b>	Vinyltriacetoxy silane
<b>W</b>	largeur de la rayure d'origine
<b>W<sub>c</sub></b>	la largeur totale moyenne de la corrosion
<b>X</b>	groupement chimique fonctionnel
<b>XPS</b>	Spectroscopie de Photoélectron X
<b>Y</b>	groupement chimique fonctionnel différent de X
<b>Y<sub>0</sub></b>	équation de la courbure au moment de l'application du sol
<b>Y<sub>contraintes</sub></b>	équation de la courbure liée au développement des contraintes résiduelles
<b>Y<sub>n</sub></b>	équation de la courbure à un temps t après le dépôt du sol
<b>Z</b>	degré d'oxydation de l'atome
<b>z</b>	distance par rapport à l'interface substrat première couche
<b>Z<sub>f</sub></b>	impédance liée aux réactions chimiques se produisant à l'interface métal électrolyte
<b>ZrTPO</b>	tetra-1- propoxide
<b>α<sub>i</sub></b>	coefficient d'expansion thermique de la couche i
<b>α<sub>s</sub></b>	coefficient d'expansion thermique du substrat
<b>γ<sub>gb</sub></b>	énergie libre du joint de grain
<b>γ<sub>sv</sub></b>	énergie de surface
<b>δ</b>	distance par rapport à l'axe de courbure
<b>ε(K)</b>	déformation liée à la courbure de l'échantillon
<b>ε<sub>el</sub></b>	déformation élastique
<b>ε<sub>H2O</sub></b>	constante diélectrique de l'eau
<b>ε<sub>i</sub></b>	déformation dans la couche i
<b>ε<sub>s</sub></b>	déformation dans la couche s
<b>ε<sup>T</sup></b>	déformation thermique

## Table des acronymes et abréviations

---

$\nu$	coefficient de Poisson
$\nu_i$	coefficient de Poisson de la couche i
$\nu_s$	coefficient de Poisson du substrat
$\rho$	rayon de courbure (m)
$\sigma$	contrainte
$\sigma_i$	contrainte dans la couche i
$\sigma_i(\mathbf{Z})$	contrainte dans la couche i à une distance Z de l'interface
$\sigma_s$	contrainte dans le substrat
$\sigma_s(\mathbf{Z})$	contrainte dans le substrat à une distance Z de l'interface
$\sigma_{xx}$	contrainte liée à la dernière couche déposée
$\tau_s$	temps caractéristique pour que le dépôt diffuse vers la surface
$\bar{\sigma}$	contrainte moyenne



**Titre : Influence des conditions de mise en œuvre sur les propriétés de revêtements protecteurs - Application à la corrosion sur acier**

**Mots clefs :** Sol-gel, PVD HiPIMS, suivi de procédé, peinture, corrosion, durabilité

<p><b>Résumé :</b> Les peintures sont classiquement utilisées dans le domaine des énergies marines renouvelables pour protéger les structures acier de la corrosion. Afin d'améliorer l'adhérence et donc la durabilité de ces revêtements, des traitements de surface peuvent être employés. Habituellement, celui-ci est réalisé par sablage.</p> <p>Dans cette étude, des traitements de surface innovants ont été testés. Les technologies sol-gel et PVD HiPIMS ont montré de bonnes propriétés d'adhérence et de durabilité au vieillissement en milieu humide, ce qui en fait des candidats intéressants pour remplacer l'étape de sablage qui fragilise mécaniquement le système peinture.</p> <p>Par ailleurs, une industrialisation de ces méthodes nécessite une maîtrise parfaite des procédés. C'est pourquoi l'influence des paramètres de mise en œuvre des revêtements par sol-gel et PVD a été étudiée.</p>	<p>La cinétique de transition sol-gel est affectée par la température et l'humidité relative ce qui modifie les propriétés du gel formé. T et HR doivent donc être mesurées pour ajuster le temps de séchage.</p> <p>La croissance du revêtement PVD entraîne la formation de contraintes résiduelles qui peuvent être évaluées par une méthode détaillée dans ce rapport. L'étude de ces phénomènes a permis de faire des suggestions en vue d'améliorer l'efficacité du revêtement. Par exemple, le niveau et le signe des contraintes pourront être modifiés en jouant sur l'épaisseur et la polarisation du porte-échantillon.</p> <p>Finalement, de nombreux tests de caractérisation physico-chimique ont été utilisés et les résultats obtenus ont pu être confrontés ce qui a permis d'évaluer de la pertinence des différents essais.</p>
--	--

**Titre : Influence of monitoring conditions on the properties of protective coatings – Application to corrosion on steel**

**Keywords :** Sol-gel, PVD HiPIMS, process monitoring, paint, corrosion, durability

<p><b>Abstract :</b> Paints are conventionally used in the field of marine renewable energies to protect steel structures from corrosion. To improve the adhesion and therefore the durability of these coatings, surface treatments can be used. Usually, this is done by sandblasting.</p> <p>In this study innovative surface treatments were tested. The sol-gel and PVD technologies have shown good adhesion and durability properties in humid environments, making them attractive candidates for replacing the sandblasting step which mechanically weakens the paint system.</p> <p>In addition, an industrialization of these methods requires a perfect control of the processes. This is why the influence of the monitoring conditions on the sol-gel and PVD processes was studied.</p>	<p>The sol-gel transition kinetics is affected by temperature and relative humidity which modify the properties of the gel formed. T and RH must therefore be measured to adjust the drying time.</p> <p>The growth of the PVD coating results in the formation of residual stresses that can be evaluated by a method detailed in this report. The study of these phenomena made it possible to make suggestions in view of improving the effectiveness of the coating. For example, the level and the sign of stresses can be modified by adjusting the thickness and bias voltage.</p> <p>Finally, many physicochemical characterization tests were used and the results obtained could be compared, that made it possible to evaluate the relevance of the various tests.</p>
--	---