



**HAL**  
open science

# Etude du comportement anticorrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur

David Pech

► **To cite this version:**

David Pech. Etude du comportement anticorrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur. Matériaux. INSA de Lyon, 2006. Français. NNT : . tel-00120312

**HAL Id: tel-00120312**

**<https://theses.hal.science/tel-00120312>**

Submitted on 14 Dec 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

# **Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma.**

présenté devant  
**L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon**

pour obtenir  
**le grade de docteur**

Ecole doctorale : Ecole doctorale Matériaux de Lyon  
Spécialité : Microstructure et comportement mécanique  
et macroscopique des matériaux – Génie des matériaux

par

**Sarinn David PECH**

Ingénieur IST

Soutenue le 1<sup>er</sup> décembre 2006 devant la Commission d'examen

## **Jury**

---

Directeurs de thèse	Jean-Pierre MILLET	Professeur (INSA Lyon)
	Philippe STEYER	Maître de conférences (INSA Lyon)
Président	Francis DALARD	Professeur (INP Grenoble – ENSEEG)
Rapporteurs	Nadine PEBERE	Directrice de recherche CNRS (Toulouse)
	Emma ANGELINI	Professeur (Ecole Polytechnique de Turin)
Examineurs	Christophe HEAU	Docteur (HEF R&D Saint-Etienne)
	Juan Carlos SÁNCHEZ-LÓPEZ	Docteur (ICMSE de Séville)

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Physico-Chimie Industrielle (LPCI)



## Résumé

Ce travail porte sur l'étude du comportement protecteur vis-à-vis de la corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur.

Le caractère protecteur de revêtements de type  $\text{SiO}_x$  et  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  a été analysé sur différents types de substrats. La tenue à la corrosion résulte de la faible porosité et de la nature très isolante de ces couches.

La protection fournie par des dépôts  $\text{SiC}_x$  et  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  utilisés comme couche d'accrochage au DLC ("Diamond Like Carbon") a ensuite été étudiée. L'influence du taux d'incorporation d'azote de films  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  a révélé une corrélation entre la structure chimique, déterminée par XPS, et le caractère semi-conducteur de la couche, établi par Mott-Schottky. La tenue à la corrosion a été directement associée à la densité de porteurs de charge.

L'étude a été complétée par une caractérisation électrochimique et une approche tribocorrosion du caractère protecteur fourni par des revêtements duplex  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  / DLC.

**Mots-clés :** corrosion, PACVD, revêtements amorphes base Si, XPS, SIE, Mott-Schottky.

## Abstract

The aim of this work is to analyse the corrosion protective properties of amorphous Si based coatings deposited by plasma assisted chemical vapour deposition (PACVD).

The corrosion protective ability of  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  coatings is mainly explained by a very low open porosity and a high insulating nature of the films.

The electrochemical behaviour of  $\text{SiC}_x$  and  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , typically used as under layers to promote DLC (Diamond Like Carbon) adhesion, have also been studied. The nitrogen content within the coatings was varied by changing the synthesis conditions. The semiconductive properties of  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  coatings have been related to their chemical nature. An adapted incorporation of nitrogen leads to an adequate balance between positive and negative free charge carriers that help to reduce the corrosion rate.

We have finally studied the corrosion resistance and the wear-corrosion synergism provided by  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  / DLC duplex coatings for multifunctional purposes

**Keywords :** corrosion, PACVD, amorphous Si based coatings, XPS, EIS, Mott-Schottky.



SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
	<b>CHIMIE DE LYON</b>  Responsable : M. Denis SINOÛ	M. Denis SINOÛ Université Claude Bernard Lyon 1 Lab Synthèse Asymétrique UMR UCB/CNRS 5622 Bât 308 2 <sup>ème</sup> étage 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.44.81.83 Fax : 04 78 89 89 14 <a href="mailto:sinou@univ-lyon1.fr">sinou@univ-lyon1.fr</a>
<b>E2MC</b>	<b>ECONOMIE, ESPACE ET MODELISATION DES COMPORTEMENTS</b>  Responsable : M. Alain BONNAFOUS	M. Alain BONNAFOUS Université Lyon 2 14 avenue Berthelot MRASH M. Alain BONNAFOUS Laboratoire d'Economie des Transports 69363 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 <a href="mailto:Alain.bonnafous@ish-lyon.cnrs.fr">Alain.bonnafous@ish-lyon.cnrs.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b>  M. Daniel BARBIER	M. Daniel BARBIER INSA DE LYON Laboratoire Physique de la Matière Bâtiment Blaise Pascal 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.64.43 Fax 04 72 43 60 82 <a href="mailto:Daniel.Barbier@insa-lyon.fr">Daniel.Barbier@insa-lyon.fr</a>
<b>E2M2</b>	<b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b> <a href="http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2">http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2</a>  M. Jean-Pierre FLANDROIS	M. Jean-Pierre FLANDROIS UMR 5558 Biométrie et Biologie Evolutive Equipe Dynamique des Populations Bactériennes Faculté de Médecine Lyon-Sud Laboratoire de Bactériologie BP 1269600 OULLINS Tél : 04.78.86.31.50 Fax 04 72 43 13 88 <a href="mailto:E2m2@biomserv.univ-lyon1.fr">E2m2@biomserv.univ-lyon1.fr</a>
<b>EDIIS</b>	<b>INFORMATIQUE ET INFORMATION POUR LA SOCIETE</b> <a href="http://www.insa-lyon.fr/ediis">http://www.insa-lyon.fr/ediis</a>  M. Lionel BRUNIE	M. Lionel BRUNIE INSA DE LYON EDIIS Bâtiment Blaise Pascal 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.60.55 Fax 04 72 43 60 71 <a href="mailto:ediis@insa-lyon.fr">ediis@insa-lyon.fr</a>
<b>EDISS</b>	<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</b> <a href="http://www.ibcp.fr/ediss">http://www.ibcp.fr/ediss</a>  M. Alain Jean COZZONE	M. Alain Jean COZZONE IBCP (UCBL1) 7 passage du Vercors 69367 LYON Cedex 07 Tél : 04.72.72.26.75 Fax : 04 72 72 26 01 <a href="mailto:cozzone@ibcp.fr">cozzone@ibcp.fr</a>
	<b>MATERIAUX DE LYON</b> <a href="http://www.ec-lyon.fr/sites/edml">http://www.ec-lyon.fr/sites/edml</a>  M. Jacques JOSEPH	M. Jacques JOSEPH Ecole Centrale de Lyon Bât F7 Lab. Sciences et Techniques des Matériaux et des Surfaces 36 Avenue Guy de Collongue BP 163 69131 ECULLY Cedex Tél : 04.72.18.62.51 Fax 04 72 18 60 90 <a href="mailto:Jacques.Joseph@ec-lyon.fr">Jacques.Joseph@ec-lyon.fr</a>
<b>Math IF</b>	<b>MATHEMATIQUES ET INFORMATIQUE FONDAMENTALE</b> <a href="http://www.ens-lyon.fr/MathIS">http://www.ens-lyon.fr/MathIS</a>  M. Franck WAGNER	M. Franck WAGNER Université Claude Bernard Lyon1 Institut Girard Desargues UMR 5028 MATHEMATIQUES Bâtiment Doyen Jean Braconnier Bureau 101 Bis, 1 <sup>er</sup> étage 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.27.86 Fax : 04 72 43 16 87 <a href="mailto:wagner@desargues.univ-lyon1.fr">wagner@desargues.univ-lyon1.fr</a>
	<b>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b> <a href="http://www.lmfa.ec-lyon.fr/autres/MEGA/index.html">http://www.lmfa.ec-lyon.fr/autres/MEGA/index.html</a>  M. François SIDOROFF	M. François SIDOROFF Ecole Centrale de Lyon Lab. Tribologie et Dynamique des Systèmes Bât G8 36 avenue Guy de Collongue BP 163 69131 ECULLY Cedex Tél : 04.72.18.62.14 Fax : 04 72 18 65 37 <a href="mailto:Francois.Sidoroff@ec-lyon.fr">Francois.Sidoroff@ec-lyon.fr</a>



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physico-Chimie Industrielle (Equipe *Réactivité aux Interfaces et Ingénierie des Surfaces* du laboratoire MATEIS), sous la direction de Philippe STEYER et Jean-Pierre MILLET. Je tiens à les remercier pour la façon dont ils ont dirigé ce travail tout au long de ces trois années. Mon passage au LPCI, riche en expériences, me marquera tout le long de ma vie professionnelle.

Cette thèse a été effectuée dans le cadre d'un projet européen, en collaboration avec des partenaires industriels et universitaires. Elle a été pour moi une aventure très enrichissante, tant au niveau scientifique que sur le plan culturel et humain. J'espère qu'un jour émergera le sentiment d'une identité européenne. Je tiens plus particulièrement à remercier Juan Carlos SANCHEZ-LOPEZ et Anne-Sophie LOIR de l'Institut des Sciences des Matériaux de Séville, pour notre fructueuse collaboration, nos discussions et leurs amitiés. Sans eux, ce travail n'aurait pas pu voir le jour. Je tiens également à remercier Yves Gachon et Christophe HEAU de la société HEF R&D pour l'élaboration des revêtements étudiés dans le cadre de cette thèse, mais également pour leurs remarques toujours pertinentes et les nombreuses discussions que nous avons eues pendant ce travail. Je souhaite enfin exprimer mes remerciements à Stefania LAERA, Fabio PALUMBO et son équipe de l'Université de Bari pour l'élaboration des différents échantillons, Sabrina GRASSINI, Emma ANGELINI de l'Ecole Polytechnique de Turin ainsi que tous les acteurs de ce projet pour leur sympathie.

Je souhaiterais également exprimer ma gratitude à Robert DI FOLCO pour son savoir-faire inégalé, Jean GERINGER pour ses précieuses indications sur la tribocorrosion, Armel DESCAMPS pour son aide en AFM, Catherine ALEMANY-DUMONT, Robert DIEMIASZONEK, Bernard NORMAND et Henri MAZILLE pour leur disponibilité et leurs conseils avisés, ainsi que les doctorants et étudiants de passage.

J'exprime enfin ma reconnaissance à Madame Nadine PEBERE (ENSCIACET-CNRS), Emma ANGELINI et Monsieur Francis DALARD (LEPMI-ENSEEG) pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et de faire partie des membres de mon jury de thèse.

Merci également aux personnes non citées que j'ai eu la chance de croiser durant ces années, à Pascale, ma mère, mon père et ma famille pour leur soutien.





# SOMMAIRE

Liste des symboles.....	5
-------------------------	---

Introduction générale.....	9
----------------------------	---

---

## Chapitre 1: Propriétés des revêtements amorphes

---

### I – LES REVETEMENTS AMORPHES BASE SILICIUM

I-1 Synthèse.....	15
I-2 Propriétés.....	16
<i>I-2.1 Transport de charge dans les solides amorphes</i> .....	16
<i>I-2.2 Propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements amorphes</i> .....	19
<i>I-2.3 Résistance à la corrosion</i> .....	20

### II – DIAMOND LIKE CARBON (DLC)

II-1 Elaboration des couches minces de DLC.....	22
II-2 Structure chimique.....	23
II-3 Propriétés.....	23
<i>II-3.1 Propriétés mécaniques</i> .....	24
<i>II-3.2 Propriétés tribologiques</i> .....	24
<i>II-3.3 Propriétés électriques</i> .....	24
<i>II-3.4 Résistance à la corrosion</i> .....	25

### III – CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1

---

## Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux

---

### I – LE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PLASMA

I-1 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	39
I-2 Le dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (PACVD).....	39
<i>I-2.1 Principe</i> .....	40
<i>I-2.2 Utilisation d'un champ magnétique</i> .....	41
<i>I-2.3 Polarisation du substrat</i> .....	42
I-3 Configuration des réacteurs.....	43
<i>I-3.1 Réacteur d'UNIBA</i> .....	43
<i>I-3.2 Réacteur d'HEF</i> .....	44

<b>II – TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES</b>	
II-1 Techniques stationnaires.....	46
II-2 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	46
II-2.1 Principe.....	46
II-2.2 Décomposition de l'impédance en éléments électriques simples, et recherche d'un circuit électrique équivalent.....	48
II-2.3 Correspondance entre éléments simples d'un circuit équivalent et phénomènes électrochimiques.....	49
II-3 Approche tribocorrosion.....	51
<b>III – METHODES D'ANALYSE</b>	
III-1 Mesures microgravimétriques.....	53
III-2 La microscopie à force atomique.....	54
III-3 La spectroscopie de photoélectrons X et d'électrons Auger.....	57
III-4 La microscopie électronique en transmission.....	59
III-5 La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier.....	60

---

## **Chapitre 3 : Les revêtements a-SiO<sub>x</sub> pour applications anticorrosion**

---

<b>I – ELABORATION DES REVETEMENTS a-SiO<sub>x</sub></b>	
<b>II – COMPORTEMENT SUR ACIER M2</b>	
II-1 Caractérisations chimique et structurale.....	67
II-2 Rôle d'un revêtement en anti-corrosion.....	70
II-2.1 Réactivité du revêtement vis-à-vis du milieu.....	70
II-2.2 Porosité du revêtement.....	71
II-2.3 Résistivité électrique intrinsèque des revêtements a-SiO <sub>x</sub> .....	73
II-3 Modélisation interfaciale et tenue à la corrosion en fonction du temps d'immersion.....	76
II-4 Conclusion.....	84
<b>III – COMPORTEMENT SUR ACIER INOXYDABLE</b>	
III-1 Amélioration des propriétés passives de l'acier inoxydable.....	86
III-2 Interprétation du pouvoir protecteur.....	90
III-3 Conclusion.....	92
<b>IV – COMPORTEMENT DE L'ALUMINIUM REVETU</b>	
IV-1 Considérations générales.....	93
IV-2 Comportement électrochimique de l'alliage 5005 en milieu salin.....	96
IV-3 Etude en milieu acide.....	98
IV-3.1 Comportement du substrat nu.....	98
IV-3.2 Comportement du substrat revêtu.....	101
IV-3.3 Evolution de la couche passive.....	103
IV-3.4 Comparaison avec l'acier inoxydable – Interprétations.....	105

<b>V – LES REVETEMENTS AMORPHES a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> : INFLUENCE DE L’AZOTE</b>	
V-1 Elaboration des films d’oxynitrure de silicium.....	109
V-2 Etude morphologique des revêtements.....	110
V-3 Composition et structure chimique des revêtements a-SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .....	112
V-4 Résistivité électrique intrinsèque des revêtements a-SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .....	114
V-5 Caractère protecteur des revêtements a-SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .....	115
V-5.1 Comportement électrochimique.....	115
V-5.2 Modélisation des réactions interfaciales.....	117
V-5.3 Dégradation des revêtements a-SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .....	119
V-6 Conclusion.....	124

## VI – CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3

---

## Chapitre 4 : Les revêtements a-SiC<sub>x</sub> multifonctionnels

---

<b>I – ANALYSE DU POUVOIR PROTECTEUR VIS-A-VIS DE LA CORROSION</b>	
I-1 Elaboration des revêtements.....	139
I-2 Caractérisation du revêtement.....	140
I-3 Tenue à la corrosion.....	143
<b>II – LES REVETEMENTS SiCHN (SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H) : INFLUENCE DE L’AZOTE</b>	
II-1 Résistance à la corrosion.....	146
II-2 Composition et structure chimiques des revêtements SiCHN.....	148
II-3 Influence du taux d’azote incorporé sur les propriétés de l’acier revêtu....	151
II-4 Analyse du pouvoir protecteur.....	153
<b>III – LES REVETEMENTS DUPLEX SiCH(N) / DLC</b>	
III-1 Influence d’un dépôt DLC élaboré en mode DC-PACVD.....	161
III-2 Influence d’un dépôt DLC élaboré en mode MO-PACVD.....	166
<b>IV – APPROCHE TRIBOCORROSION</b>	
IV-1 Définition de la synergie usure – corrosion.....	171
IV-2 Revêtements SiC <sub>x</sub> /DLC .....	173
IV-3 Revêtements SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /DLC .....	179
<b>V – CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4</b>	
<b>Conclusions générales – Perspectives.....</b>	<b>195</b>



## **Liste des symboles**

- $B_0$  : champ magnétique appliqué (T)  
 $C(\infty)$  : capacité infinie à haute fréquence ( $F.cm^{-2}$ )  
 $C_{CE}$  : capacité associée à la charge d'espace ( $F.cm^{-2}$ )  
 $C_{dc}$  : capacité de double couche ( $F.cm^{-2}$ )  
 $C_{rev}$  : capacité du revêtement ( $F.cm^{-2}$ )  
 $C_W$  : corrosion en condition de frottement (mg)  
 $C_0$  : corrosion sans frottement (mg)  
 $D$  (paramètre) : largeur du pic  $C_{KLL}$  (eV)  
 $e$  : épaisseur du film ( $\mu m$ )  
 $e\phi$  : énergie d'extraction du spectromètre (eV)  
 $E$  : tension (V)  
 $E_c$  : énergie cinétique du photoélectron (eV)  
 $E_{cl}$  : potentiel de claquage diélectrique (V)  
 $E_{corr}$  : potentiel de corrosion (V)  
 $E_f$  : niveau de Fermi  
 $E_{fb}$  : potentiel de bande plate  
 $E_{f,0}$  : niveau de Fermi à l'équilibre  
 $E_g$  : potentiel de couplage galvanique (V)  
 $E_l$  : énergie de liaison (eV)  
 $E_{oc}$  : potentiel à l'équilibre (V)  
 $E_p$  : potentiel de piqure (V)  
 $E_{rep}$  : potentiel de repassivation (V)  
 $E_v$  : niveau de la bande de valence  
 $E_1, E_2, E_3$  : niveaux d'énergie (eV)  
 $f$  : fréquence (Hz)  
 $f_0$  : fréquence d'excitation (Hz)  
 $F_z$  : composante de la force électrostatique suivant l'axe z (N)  
 $h\nu$  : énergie du rayonnement (eV)  
 $i$  : densité de courant ( $A.cm^{-2}$ )  
 $i_a$  : densité de courant anodique de l'acier nu au potentiel de couplage galvanique ( $A.cm^{-2}$ )  
 $i_{corr}$  : densité de courant de corrosion ( $A.cm^{-2}$ )  
 $i_g$  : densité de courant de corrosion de l'acier revêtu ( $A.cm^{-2}$ )  
 $i_p$  : densité de courant passif ( $A.cm^{-2}$ )

**I** : courant (A)

**I<sub>g</sub>** : courant galvanique (A)

**Im(Z)** ou **Z''** : partie imaginaire de l'impédance électrochimique ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

**j** : unité imaginaire

**k** : constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

**L** : inductance ( $\text{H} \cdot \text{cm}^2$ )

**m<sub>e</sub>** : masse de l'électron ( $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ )

**n, N** : densité de porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )

**N<sub>a</sub>** : concentration d'accepteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )

**N<sub>d</sub>** : concentration de donneurs ( $\text{cm}^{-3}$ )

**p** : porosité débouchante (%)

**P** : pression (Pa)

**q** : charge de l'électron ( $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )

**Q** : Élément à phase constante ( $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha \cdot \text{cm}^{-2}$ )

**r** : rapport des débits  $\text{NH}_3$  / TMS

**rms** : facteur de rugosité de surface (nm)

**R<sub>e</sub>** : résistance de l'électrolyte ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

**R<sub>p</sub>** : résistance de polarisation ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

**R<sub>pore</sub>** : résistance de transfert ionique à travers les pores ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

**R<sub>rev</sub>** : résistance électrique intrinsèque du revêtement ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

**R<sub>tc</sub>** : résistance de transfert de charge ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

**Re(Z)** ou **Z'** : partie réelle de l'impédance électrochimique ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

**S** : synergie usure - corrosion (mg)

**S'** : terme synergique corrosion induite par le frottement (mg)

**S''** : terme synergique usure induite par la corrosion (mg)

**t** : temps (s)

**T** : température (K)

**U<sub>0</sub>** : tension constante (V)

**W<sub>C</sub>** : usure en milieu corrosif (mg)

**W<sub>0</sub>** : usure en absence de corrosion (mg)

**α** : constante comprise entre 0 et 1

**α'** : paramètre Auger modifié (eV)

**β** : constante comprise entre 0 et 1



$\Delta C$  : amplitude de la dispersion capacitive de la relaxation dipolaire ( $F.cm^{-2}$ )

$\Delta E$  : variation de potentiel (V)

$\Delta f$  : variation de fréquence (Hz)

$\Delta I$  : variation de courant (A)

$\Delta m$  : perte de masse (g)

$\Delta \alpha'$  : variation du paramètre Auger modifié (eV)

$\Delta \varepsilon$  : amplitude de la dispersion de la relaxation dipolaire

$\varepsilon$  : constante diélectrique relative au film

$\varepsilon^*$  : pseudo-permittivité

$\varepsilon_0$  : permittivité du vide ( $8,85 \cdot 10^{-14} F.cm^{-1}$ )

$\varepsilon(\infty)$  : permittivité infinie à haute fréquence

$\mu$  : coefficient de frottement

$\mu_Q$  : coefficient de vibration du quartz ( $2,947 \cdot 10^{11} dyne.cm^{-2}$ )

$\rho, \rho_t, \rho_{rev}$  : résistivité électrique ( $\Omega.cm$ )

$\rho_Q$  : densité du quartz ( $2,648 g.cm^{-3}$ )

$\tau$  : temps de relaxation dipolaire (s)

$\varphi$  : phase ( $^\circ$ )

$\varphi(x, y)$  : potentiel de surface (V)

$\chi^2$  : facteur statistique d'erreur

$\omega$  : pulsation ( $s^{-1}$ )

# **Introduction générale**



Les agressions dues à l'usure ou à la corrosion constituent un problème récurrent en ingénierie. Il en résulte une modification du matériau et en particulier de ses propriétés fonctionnelles mécaniques, électriques, optiques, esthétiques ou autres. En général, l'endommagement causé en service peut être atténué voire évité par l'emploi de matériaux plus résistants. Cependant, une telle démarche s'accompagne le plus souvent d'un surcoût rédhibitoire. Il peut alors être envisagé le recours à un traitement ou un revêtement de surface.

L'application d'un revêtement sur un substrat métallique permet d'éviter tout contact entre le métal et l'agent corrosif. Ce revêtement doit au moins garder les caractéristiques fonctionnelles intéressantes que possède d'origine le substrat, voire les accroître. Le choix d'un revêtement demeure toutefois complexe au regard des nouvelles contraintes environnementales. Une directive européenne en vigueur en 2007 interdira par exemple toute utilisation du chrome hexavalent employé encore à l'heure actuelle pour certains dépôts. De nombreuses recherches sont ainsi en cours pour trouver une alternative aux couches de conversion de chromates pour la protection anti-corrosion.

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte et fait partie d'un projet européen (STREP) destiné à développer de nouveaux revêtements multifonctionnels à base de Si. Ces derniers sont élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (PACVD). Cette technique de synthèse permet de déposer des couches minces à caractère amorphe, généralement associé à une forte résistivité et une inertie électrochimique. Les revêtements ainsi obtenus devront combiner diverses propriétés spécifiques selon les applications visées tout en associant une résistance vis-à-vis de la corrosion. De nombreux partenaires universitaires et industriels sont directement impliqués dans ce projet (HEF R&D, TEFAL, FIAT, EADS, l'Université de Bari, l'Ecole Polytechnique de Turin, l'Institut des Sciences des Matériaux de Séville, le laboratoire d'Elaboration par Procédé Magnétique, et le laboratoire de Physico-Chimie Industrielle). Ces revêtements doivent satisfaire à un cahier des charges spécifique à chaque utilisateur industriel (contraintes d'ordres tribologique, esthétique, mécanique et électrique) tout en combinant une protection efficace vis-à-vis de la corrosion.

Ce dernier point constituera la majeure partie de ce manuscrit, structuré en quatre chapitres.

Le premier est consacré à une présentation générale relative aux revêtements amorphes, et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les propriétés des revêtements base silicium et les caractéristiques des dépôts de carbone amorphe (DLC).

Le second chapitre présente la configuration des réacteurs PACVD utilisés pour le dépôt des revêtements, les conditions expérimentales de l'étude ainsi que les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation de surface mises en œuvre.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les deux chapitres suivants.

Le troisième chapitre concerne l'étude du pouvoir protecteur de revêtements amorphes de type  $\text{SiO}_x$  en vue d'une application anti-corrosion. Nous y présentons le rôle apporté par ce type de dépôt sur la protection de matériaux sensibles à la corrosion généralisée et localisée (acier inoxydable et aluminium). L'influence de l'incorporation d'azote est analysée par l'étude du comportement électrochimique de pièces revêtues d'un dépôt de type  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ .

Enfin, le dernier chapitre est consacré aux propriétés d'anti-corrosion de film amorphes de type  $\text{SiC}_x$ , en vue de l'élaboration d'un revêtement duplex  $\text{SiC}_x$  / DLC multifonctionnel. Est considérée plus particulièrement l'influence de la composition chimique, et des paramètres d'élaboration sur le comportement électrochimique de revêtements de type  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ .

L'étude est finalement complétée par une caractérisation électrochimique et une approche tribocorrosion du caractère protecteur fourni par le revêtement duplex dans son ensemble.

# Chapitre 1 :

## Propriétés des revêtements amorphes

Ce chapitre rappelle, par une étude bibliographique, les principales caractéristiques des revêtements amorphes. La première partie concerne plus particulièrement les dépôts base Si. La synthèse, les propriétés mécaniques et tribologiques sont passées en revue. Le mécanisme de transport de charge spécifique aux dépôts amorphes, à la base de l'interprétation de certains de nos résultats, est rappelé. Nous recensons par la suite les quelques travaux concernant le pouvoir protecteur de ces dépôts vis-à-vis de la corrosion électrochimique. Un état de l'art est finalement rapporté sur les propriétés remarquables des dépôts amorphes de carbone (DLC).

### Sommaire

---

#### I – LES REVETEMENTS AMORPHES BASE SILICIUM

I-1 Synthèse

I-2 Propriétés

*I-2.1 Transport de charge dans les solides amorphes*

*I-2.2 Propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements amorphes*

*I-2.3 Résistance à la corrosion*

#### II – DIAMOND LIKE CARBON (DLC)

II-1 Elaboration des couches minces de DLC

II-2 Structure chimique

II-3 Propriétés

*II-3.1 Propriétés mécaniques*

*II-3.2 Propriétés tribologiques*

*II-3.3 Propriétés électriques*

*II-3.4 Résistance à la corrosion*

#### III – CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1

---



## I – LES REVETEMENTS AMORPHES BASE SILICIUM

### I-1 Synthèse

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (“Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition”, PACVD) est une technique de choix pour l’élaboration de matériaux amorphes [1-4]. Les collisions des ions et des électrons du plasma fournissent l’énergie nécessaire à la croissance du film solide. Le substrat est peu chauffé, ce qui entraîne une faible mobilité des espèces adsorbées. Il en résulte une mauvaise migration de ces espèces vers les sites plus énergétiques de nucléation, d’où un ralentissement des réarrangements structuraux nécessaires à la formation d’un édifice cristallin. Ce caractère amorphe est généralement associé à une faible conductivité électrique des couches, qui permet d’éviter tout couplage galvanique avec le substrat métallique, qui est ainsi protégé.

La PACVD est une technique souple qui permet d’optimiser assez rapidement les propriétés des revêtements en ajustant simplement les paramètres d’élaboration [5]. Les études concernant l’influence des conditions d’élaboration sur la structure des films sont nombreuses et variées, et nous ne les détaillerons pas dans ce manuscrit. Cette technique permet d’obtenir des films adhérents et denses, avec une vitesse de dépôt relativement élevée ( $\sim \mu\text{m/h}$ ). Les faibles températures mises en jeu permettent en outre le revêtement de substrats thermiquement sensibles, tels les polymères [6-8]. En revanche, les faibles températures de dépôt sont souvent responsables d’une mauvaise désorption des sous produits des réactions, notamment l’hydrogène (entre 10 et 30 % at. d’hydrogène pour les revêtements base silicium) et le carbone sous forme de groupement méthyl. La pureté de ces films peut néanmoins être améliorée par un plasma plus réactif ou l’ajout de certains gaz ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) destinés à piéger le carbone et l’oxygène par formation de molécules  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  volatiles. Plus la pression partielle de ces gaz est élevée, plus le caractère inorganique est fort [1, 9, 10].

Elle permet enfin la synthèse de composés multicouches. Cette caractéristique sera mise à profit, dans notre cas, pour le dépôt au sein du même réacteur d’une couche anti-corrosion et d’une couche de DLC.

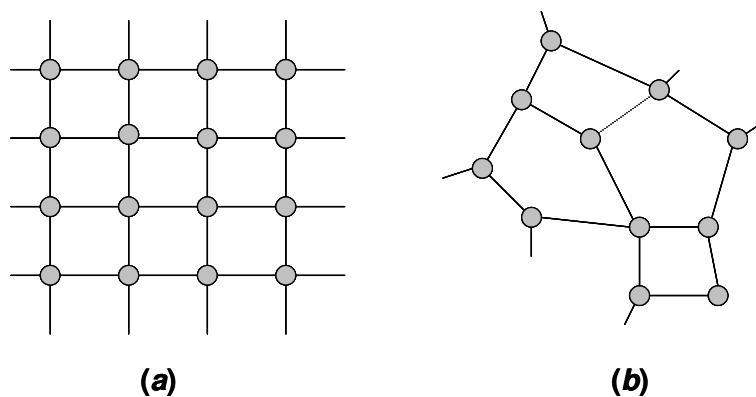


## I-2 Propriétés

Nous allons dans cette partie présenter les propriétés caractéristiques aux dépôts amorphes, et plus spécifiquement aux revêtements base silicium. Nous aborderons les propriétés mécaniques, anticorrosion, et la compréhension du mécanisme de transport électronique dans les solides amorphes (plus particulièrement les semi-conducteurs amorphes). Comme nous le verrons au chapitre 4, le transport de charge dans les revêtements détermine directement les propriétés électrochimiques du matériau, et sa compréhension est nécessaire à l'interprétation du pouvoir protecteur des revêtements vis-à-vis de la corrosion.

### I-2.1 Transport des charges dans les solides amorphes

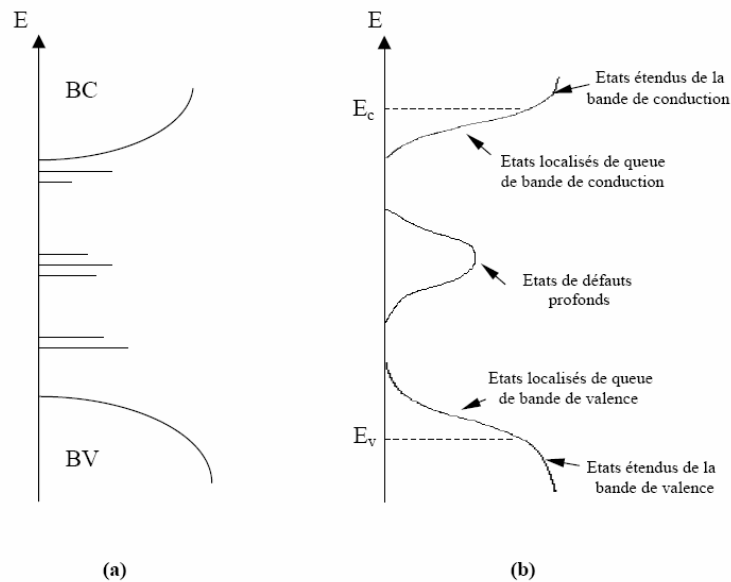
Dans un cristal parfait, les atomes sont ordonnés, le réseau est périodique et l'existence de bandes est prédictible grâce au théorème de Bloch. Les différents types de défauts que l'on peut rencontrer dans cette structure peuvent créer des états discrets dans la bande interdite. Dans un solide amorphe, l'ordre atomique à grande distance a disparu mais l'existence d'un ordre local préserve l'existence d'une bande de valence et d'une bande de conduction. Comme le schématise la figure 1.1, la structure peut-être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angle variables.



**Figure 1.1 :** Vue schématique de l'arrangement atomique dans une structure : cristalline (a) – amorphe (b).

Ce désordre et ces distorsions d'angles entre les liaisons sont à l'origine de l'apparition d'une queue de bande de conduction et d'une queue de bande de valence dans la bande interdite du matériau. La figure 1.2 montre le passage de l'état cristallin, caractérisé par des bandes de

conduction et de valence bien marquées, séparées par une bande interdite pouvant contenir des états discrets, à l'état amorphe, caractérisé par une densité d'états qui chute quasi-exponentiellement avec l'énergie aux extrémités des bandes de valence et de conduction. La présence de liaisons pendantes dans une telle structure crée également des états localisés dans la bande interdite [11-13].



**Figure 1.2** : Distribution de la densité d'états dans une structure cristalline (a) et une structure amorphe (b).

La différence entre les propriétés de transport électronique des solides amorphes et cristallins provient essentiellement de la contribution de ces états localisés. Si ces sites sont suffisamment proches spatialement et énergétiquement, les porteurs de charge peuvent se déplacer en "sautant" de site en site [14, 15]. Cette conduction par sauts ou *hopping* entre différents états d'énergie dans les queues de bandes est généralement associée à une très faible mobilité des porteurs de charge (inférieure à  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V).

La structure amorphe rend le dopage difficile. En raison du désordre, il existe de nombreuses liaisons incomplètes qui peuvent piéger les porteurs fournis par les dopants, ne les rendant donc plus disponibles pour le transport du courant. L'élaboration en présence d'hydrogène par la technique PACVD permet toutefois un dopage du matériau amorphe. L'hydrogène passive les liaisons pendantes et une partie des électrons fournis par les donneurs devient alors disponible pour le transport [16-20]. Mais quel que soit le dopage, le niveau de Fermi reste

dans les états localisés sans jamais atteindre le seuil de mobilité (états délocalisés). La conduction métallique n'est donc pas possible.

Les revêtements a-SiO<sub>x</sub> sont des isolants qui possèdent une large bande interdite [21, 22]. La résistivité électrique de ces films élaborés par PACVD est comprise entre 10<sup>9</sup> et 10<sup>15</sup> Ω.cm [23-26], ce qui est inférieur à la résistivité théorique de la silice de l'ordre de 10<sup>16</sup> Ω.cm [27]. Les propriétés résistives de ces revêtements dépendent cependant de la qualité des dépôts, elle-même contrôlée par les conditions d'élaboration. Une réduction de la quantité d'hydrogène dans les revêtements permet d'accroître la quantité de liaison Si-O et d'améliorer les propriétés résistives, indispensables pour une application anti-corrosion.

Les carbures de silicium a-SiC<sub>x</sub> sont des semi-conducteurs amorphes qui présentent des résistivités à température ambiante comprises entre 10<sup>5</sup> Ω.cm et 10<sup>6</sup> Ω.cm [28]. Comme pour a-SiO<sub>x</sub>, les propriétés électriques dépendent des conditions d'élaboration et de la structure chimique des films. La présence d'hydrogène peut provoquer la formation de liaisons Si-H et accroître la résistivité électrique du film [29]. Cette résistivité peut néanmoins être modulée par un dopage contrôlé des revêtements a-SiC<sub>x</sub> par l'azote [30-32].

L'introduction d'une quantité importante d'azote peut cependant provoquer une modification structurale dans le réseau amorphe, associée à une augmentation de la résistivité imputable à l'élargissement de la bande interdite et une diminution des états localisés [33].

Dans le cas des films amorphes PACVD impliquant des plus faibles températures de dépôt, l'incorporation massive d'azote n'entraîne aucun changement structural et permet d'améliorer le dopage [34, 35]. L'efficacité du dopage, définie comme le rapport de la concentration de porteurs n à la concentration de donneur N<sub>d</sub>, est en effet très faible pour les semi-conducteurs amorphes du fait du piégeage d'un certain nombre d'électrons sur les liaisons pendantes non passivées.

### ***1-2.2 Propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements amorphes***

Les matériaux amorphes ont des propriétés mécaniques spécifiques, généralement inférieures à celles des métaux. Les variations par rapport à l'état cristallisé s'expliquent par les différences de compacité et d'ordre à courte distance. L'absence d'ordre structural engendre également des contraintes internes d'origine intrinsèque [36]. Ces contraintes peuvent limiter l'épaisseur des couches minces, mais confèrent généralement aux revêtements amorphes une grande dureté.

Les revêtements  $\text{SiO}_x$  amorphes peuvent ainsi présenter des duretés supérieures aux aciers usuels [37, 38]. Ces revêtements n'ont cependant pas de bonnes propriétés mécaniques. La silice est un matériau fragile qui ne présente aucune plasticité macroscopique [39]. Les films  $\text{SiO}_x$  obtenus par PACVD sont néanmoins denses et possèdent en général une bonne adhérence avec le substrat, une inertie chimique et une imperméabilité aux gaz qui peuvent intéresser l'industrie de l'emballage [40, 41].

L'élaboration d'oxynitride de silicium  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$  permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques des revêtements  $a\text{-SiO}_x$ , en ajustant les propriétés physiques du matériau entre celles de  $a\text{-SiO}_2$  et celles de  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  [42-46].

Les couches minces de  $\text{SiC}$  amorphes peuvent également présenter des duretés comparables au composé cristallin [47]. Concernant les films hydrogénés  $a\text{-SiC}_x\text{:H}$  élaborés par PACVD, la dureté et les propriétés mécaniques sont altérées par la présence d'hydrogène, qui peut entraîner d'une part une relaxation des contraintes du réseau amorphe, et d'autre part conduire à une réduction du nombre de liaisons Si-C [48-50].

Cependant, dans le cas des revêtements amorphes, Porada *et al.* ont montré que la résistance à l'usure n'était pas directement corrélée aux propriétés mécaniques ni à la dureté du matériau [51, 52]. En dépit de la présence inévitable d'hydrogène, les films PACVD  $a\text{-SiC}_x$  peuvent ainsi révéler une bonne adhésion et une très bonne résistance à l'usure [53].

Les propriétés mécaniques des carbonitrides de silicium  $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$  sont également excellentes [54, 55], mais dépendent beaucoup plus de la structure physique du dépôt ternaire que de sa teneur en azote [56-60].

### **I-2.3 Résistance à la corrosion**

La résistivité électrique élevée, l'homogénéité chimique, l'absence de joint de grains et de précipités confèrent généralement aux alliages amorphes de bonnes résistances à la corrosion. Les dépôts amorphes sont généralement inertes, et permettent une fonctionnalisation du substrat métallique tout en le protégeant efficacement de la corrosion. Peu d'études poussées ont cependant été menées sur le comportement électrochimique et le caractère protecteur vis-à-vis de la corrosion des revêtements amorphes, ce dernier étant déterminé le plus souvent par des essais au brouillard salin [61, 62].

Une bonne protection nécessite des films dénués de défauts, recouvrant uniformément la surface à protéger. La performance anti-corrosion d'un dépôt PACVD dépend également de son adhésion au substrat, beaucoup plus que de sa composition chimique [63]. L'obtention de revêtements de bonne qualité nécessite donc au préalable une bonne préparation de la surface du substrat non revêtu. Les prétraitements plasma sont à ce titre particulièrement efficaces. Ils permettent un nettoyage des contaminations organiques superficielles, ce qui améliore l'adhésion et limite la formation de défauts dans le revêtement [64-66].

Les études concernant le pouvoir protecteur des revêtements amorphes vis-à-vis de la corrosion se rapportent le plus souvent à la silice amorphe de type a-SiO<sub>x</sub>.

L'effet barrière apporté par ce type de dépôt ne dépend pas de l'épaisseur mais plutôt de la qualité de la couche. Dalbin *et al.* ont ainsi étudié des revêtements de silice élaborés par voie sol gel de manière à réduire la sensibilité d'aciers métalliques vis-à-vis de la corrosion [67]. La protection est efficace mais peu durable, du fait d'une perméabilité de leur couche de silice vis-à-vis de l'électrolyte.

Contrairement à la voie sol gel, la PACVD est une technique plus adaptable qui permet de modifier facilement la structure chimique d'un dépôt en changeant les conditions d'élaboration. Fracassi *et al.* ont analysé le pouvoir protecteur de différents revêtements a-SiO<sub>x</sub> élaborés par PACVD [68, 69]. Ils ont montré que de la silice à caractère très inorganique (réseau Si-O-Si), obtenue à partir de conditions de dépôts adéquats, améliore l'étanchéité vis-à-vis du milieu et de ce fait la protection anti-corrosion du revêtement. A l'inverse, la présence de groupements organiques (de type Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>) et de groupements silanol (Si-OH), en diminuant les points de réticulation et la compacité du réseau amorphe,

favorise une perméabilité de la couche. Par ailleurs, les groupements silanol peuvent interagir avec le milieu électrolytique, et conduire à une dégradation intrinsèque du film protecteur [70].

Enfin, quelques études rapportent l'influence de revêtements  $a\text{-SiO}_x$  sur la protection des matériaux passifs contre la corrosion localisée [71-73]. Notamment dans le cas de l'acier inoxydable, le dépôt isolant peut retarder l'amorçage des piqûres, et diminuer la densité de courant passif du matériau.

L'effet barrière de revêtements amorphes  $a\text{-SiC}_x$  a également été étudié par quelques auteurs [74-76]. Concernant ces revêtements, Mathews *et al.* ont montré une dépendance de leur comportement électrochimique vis-à-vis de l'acidité du milieu [77]. La sensibilité du comportement de  $a\text{-SiC}_x$  vis-à-vis du potentiel redox de l'électrolyte est expliquée par la théorie des jonctions métal / semi-conducteur pour lequel le dépôt amorphe joue le rôle du semi-conducteur, et l'électrolyte celui du métal. Comme nous le verrons au chapitre 4, le comportement électrochimique d'une telle jonction peut se répercuter sur le pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion du revêtement.

Le revêtement amorphe base silicium de type  $a\text{-SiC}_x$  est couramment utilisé en tant que sous couche d'accrochage au revêtement DLC [78]. Une couche anti-corrosion  $a\text{-SiC}_x$  efficace permettrait de combiner un effet protecteur aux caractéristiques tribologiques du DLC. Le chapitre 4 est notamment consacré à l'étude de tels revêtements multifonctionnels. L'analyse du pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion de ces revêtements nécessite cependant de considérer la bicouche SiCH / DLC dans son ensemble. Cette partie a pour but de nous familiariser avec les propriétés des DLC hydrogénés.

## II – DIAMOND LIKE CARBON (DLC)

L'appellation générique "Diamond-like carbon" englobe une variété de formes métastables amorphes de carbone présentant des propriétés mécaniques et physiques proches de celles du diamant [79]. Les "DLC" contiennent généralement entre 20 et 40 % at. d'hydrogène. Ce terme est couramment utilisé pour désigner la forme hydrogénée, tandis que le terme de "taC" (pour "tetrahedral carbon") est plutôt employé pour la forme non hydrogénée. Il existe cependant une importante nomenclature ambiguë sur ces matériaux (DLC, a-DLC, a-C, a-C:H, ta-C, a-D, i-C *etc.*) avec des noms similaires pouvant faire référence à des formes différentes.

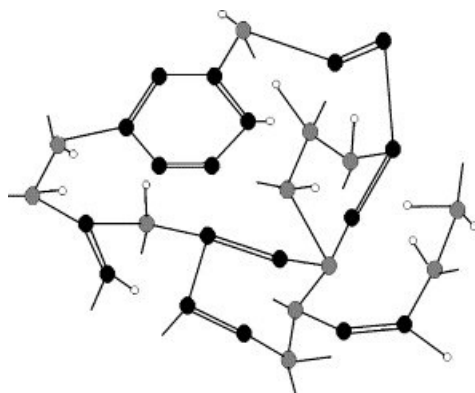
Les premières recherches sur ce matériau ont commencé en 1971 et se sont considérablement amplifiées depuis les années 1990 [80]. Les connaissances sur son élaboration et sur ses propriétés remarquables sont maintenant bien établies, et les applications industrielles sont désormais en plein essor, couvrant un spectre très large allant de la mécanique à la microélectronique en passant par les domaines de l'optique et du biomédical [81].

### II-1 Elaboration des couches minces de DLC

Le procédé PACVD est largement utilisé pour l'obtention de la structure métastable du DLC, qui nécessite des températures de dépôts peu élevées. Lorsque ces composés sont chauffés à des températures supérieures à 400°C, ou exposés à une forte irradiation, leurs structures évoluent vers celle du graphite. Les applications des DLC sont également limitées à des faibles températures.

## II-2 Structure chimique

Les DLC sont constitués d'atomes de carbone liés entre eux aussi bien dans un état d'hybridation  $sp^2$  (de type graphite) que  $sp^3$  (de type diamant). La structure peut ainsi être décrite comme un réseau amorphe plus ou moins hydrogéné d'atomes de carbone covalents sous différentes hybridations (figure 1.3). Les propriétés des couches minces carbonées dépendent des proportions relatives  $sp^2/sp^3$ , et de la quantité d'hydrogène incorporé.

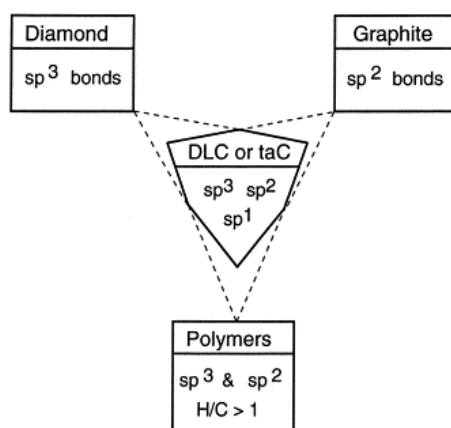


**Figure 1.3 :** Représentation de la structure amorphe d'un DLC (d'après [82]).

Points noirs : C  $sp^2$ , points gris : C  $sp^3$ , points blancs : H.

## II-3 Propriétés

Les couches minces de carbone amorphe DLC constituent une vaste famille de matériaux dont les propriétés sont très diverses, allant de couches dures et transparentes dans l'infrarouge rappelant les propriétés du diamant, à des couches très hydrogénées s'apparentant aux films polymères (figure 1.4).



**Figure 1.4 :** Délimitations des propriétés des DLC (d'après [83])



### ***II-3.1 Propriétés mécaniques***

La dureté des films de carbone amorphe est étroitement liée à la proportion d'atomes de carbone hybridés  $sp^3$ . Plus ce taux d'hybridation est élevé, plus la dureté s'approche de celle du diamant. Un état de l'art effectué par Grill rapporte pour les DLC des duretés comprises entre 10 et 30 GPa, et un module d'élasticité 6 à 10 fois plus important [83]. Ces bonnes performances mécaniques coïncident souvent avec des contraintes internes élevées. L'incorporation d'atomes d'azote, de silicium ou d'oxygène permet de réduire ces contraintes et d'améliorer l'adhérence au niveau de l'interface film-substrat, mais elle entraîne également une baisse des caractéristiques mécaniques de la couche.

### ***II-3.2 Propriétés tribologiques***

La plupart des applications impliquant les couches minces de DLC exploitent leurs propriétés tribologiques, à savoir leurs faibles coefficients de frottement et leurs grandes résistances à l'usure [84]. Le comportement tribologique des DLC est contrôlé par une couche interfaciale formée à la surface du DLC durant les premiers cycles du frottement. Cette couche de transfert possède un effet lubrifiant à l'origine des faibles valeurs du coefficient de frottement [85]. Ce coefficient varie de 0,007 à 0,4 sous une pression résiduelle inférieure à  $10^{-4}$  Pa, et de 0,05 à 1 sous pression atmosphérique avec un taux d'hygrométrie compris entre 20 % et 60 % [83]. Ces valeurs dépendent bien entendu de la structure [86], de la rugosité [87], de la composition du matériau, et de l'environnement dans lequel ont été effectués les essais de frottement [88].

### ***II-3.3 Propriétés électriques***

Le DLC est un semi-conducteur amorphe avec un gap qui varie entre 1 et 4 eV. Sa nature n ou p est encore débattue selon les auteurs [16, 82]. Ses propriétés électriques sont cependant étroitement liées aux conditions de dépôts avec des résistivités allant de  $10^2$  à  $10^{16}$   $\Omega$ .cm [89]. Ainsi par exemple, l'incorporation d'hydrogène (en diminuant notamment la polarisation dans le cas de la PACVD) permet une relaxation des contraintes et une saturation des liaisons pendantes, et abaisse ainsi considérablement la densité des états profonds ainsi que la mobilité des porteurs.

### II-3.4 Résistance à la corrosion

Les couches minces de DLC sont surtout utilisées en tant que revêtements anti-frottement et anti-usure, mais quelques auteurs rapportent également un certain effet protecteur de ces couches vis-à-vis de la corrosion [90, 91]. Les caractéristiques anti-corrosion dépendent bien entendu de la structure et de la teneur en hydrogène, et donc du type de DLC. Un effet barrière nécessite une couche peu poreuse, et un DLC peu conducteur. Kim *et al.* ont étudié les performances anti-corrosion de films de DLC [92]. Leurs couches présentent une certaine perméabilité et une prise en eau, ce qui limite les applications purement anti-corrosion des DLC en tant que revêtements protecteur.

Les propriétés de la famille des DLC comparées au graphite et au diamant sont sommairement résumées tableau 1.1.

**Tableau 1.1** : Propriétés des DLC comparées au diamant et au graphite.

	<b>DLC</b>	<b>Diamant</b>	<b>Graphite</b>
<b>Résistivité</b>	$10^2$ à $10^{16}$ $\Omega$ .cm	$10^{16}$ $\Omega$ .cm	$10^{-2}$ $\Omega$ .cm
<b>Gap optique</b>	1 à 4 eV	5,5 eV	0 eV
<b>Dureté</b>	10 à 30 GPa	120 GPa	
<b>Coefficient de frottement</b>	< 0,01 à 0,7	0,1 ( $C_d / C_d$ à sec)	0,1 ( $C_g / C_g$ à sec)
<b>Module d'élasticité</b>	< 900 GPa	1000 à 1200 GPa	686 GPa ( <i>// a</i> )
<b>Fraction <math>sp^3</math></b>	0 à 80 %	100 %	0 %
<b>Stabilité thermique</b>	400°C	> 700°C	> 700°C

### III – CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1

Il existe peu d'études approfondies concernant la protection apportée par les revêtements amorphes à base de silicium contre la corrosion. Les composés amorphes hydrogénés dérivés des éléments Si, C, N, et O semblent cependant très prometteurs pour de telles applications. Ces matériaux sont généralement denses, durs, inertes et très peu conducteurs, et satisfont aux conditions nécessaires à une protection efficace du substrat.

Les composés binaires de type  $a\text{-SiO}_x$  et ternaires de type  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$  sont particulièrement isolants. Ces revêtements destinés à des applications purement anti-corrosion font l'objet du chapitre 3.

Les DLC sont connus pour leurs excellentes propriétés mécaniques et tribologiques. Ces caractéristiques dépendent de la quantité de carbone hybridés  $sp^2$  et  $sp^3$ , et de la quantité d'hydrogène incorporée dans le film. Une couche d'accrochage anti-corrosion permettrait d'améliorer la résistance à la corrosion de ces revêtements à emploi tribologique.

Pour cet usage, les composés de type  $a\text{-SiC}_x$  et  $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$  sont étudiés au chapitre 4 en tant que revêtements multifonctionnels.

## Références bibliographiques du Chapitre 1 :

- [1] HEGEMANN D., VOHRER U., OEHR C., RIEDEL R., *Deposition of SiO<sub>x</sub> films from O<sub>2</sub>/HMDSO plasmas*. Surface and Coatings Technology, 1999, vol. 116-119, pp. 1033-1036.
- [2] HURAN J., HRUBCIN L., KOBZEV A.P., LIDAY J., *Properties of amorphous silicon carbide prepared by PECVD*. Vacuum, 1996, vol. 47, pp. 1223-1225.
- [3] CRIADO D., PEREYRA I., ALAYO M.I., *Study of nitrogen-rich silicon oxynitride films obtained by PECVD*. Materials Characterization, 2003, vol. 50, pp. 167-171.
- [4] DESHAYES L., *Dépôt par PACVD de films de carbone amorphe hydrogéné sur acier inoxydable. Caractérisation spectroscopique des interfaces et propriétés d'adhésion*. Thèse Génie des Matériaux. Lyon : Université Claude Bernard, 1993, 185 p.
- [5] LIEHR M., DIEGUEZ-CAMPO M., *Microwave PECVD for large area coating*. Surface and Coatings Technology, 2005, vol. 200, pp. 21-25.
- [6] TESHIMA K., INOUE Y., SUGIMURA H., TAKAI O., *Synthesis of silica films on a polymeric material by plasma-enhanced CVD using tetramethoxysilane*. Surface and Coatings Technology, 2003, vol. 169-170, pp. 583-586.
- [7] HEDENQVIST M.S., JOHANSSON K.S., *Barrier properties of SiO<sub>x</sub>-coated polymers : multi-layer modelling and effects of mechanical folding*. Surface and Coatings Technology, 2003, vol. 172, pp. 7-12.
- [8] LAMENDOLA R., FAVIA P., PALUMBO F., D'AGOSTINO R., *Plasma-modification of polymers : process control in PE-CVD of gas-barrier films and plasma-processes for immobilizing anti-thrombotic molecules*. European Physical Journal, 1998, vol.4, pp. 65-71.
- [9] CREATORE M., PALUMBO F., D'AGOSTINO R., FAYET P., *RF plasma deposition of SiO<sub>2</sub>-like films: plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimisation*. Surface and Coatings Technology, 2001, vol. 142-144, pp. 163-168.
- [10] D'AGOSTINO R., FRACASSI F., PALUMBO F., ANGELINI E., GRASSINI S., ROSALBINO F., *Protection of silver-based alloys from tarnishing by means of plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Plasma Processes and Polymers, 2005, vol. 2, pp. 91-96.
- [11] MOTT N.F. *Conduction in non-crystalline materials. III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands*. Philosophical Magazine, 1969, vol. 19, pp. 835-852.

- 
- [12] CHAO C.W. *Transport des charges dans le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)*. Thèse EPM. Montréal : Université de Montréal, 1999, 112 p.
- [13] KERBAL K. *Etats électroniques localisés dans a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H massif et poreux : Spectroscopie IR et photoluminescence*. Thèse PMC. Palaiseau : Ecole Polytechnique, 2004, 139 p.
- [14] MATSUTANI S., SUZUKI A., *Hopping conductivity associated with activation energy in disordered carbons*. Physics Letters A, 1996, vol. 216, pp. 178-182.
- [15] BARANOVSKII S.D., RUBEL O., THOMAS P., *On the concentration and field dependences of the hopping mobility in disordered organic solids*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, vol. 352, pp. 1644-1647.
- [16] VEERASAMYV.S., YUAN J., AMARATUNGA G.A.J., MILNE W.I., GILKES K.W.R., WEILER M., BROWN L.M., *Nitrogen doping of highly tetrahedral amorphous carbon*. Physical Review B, 1993, vol. 48, pp. 17954-17959.
- [17] AIDA M.S., GHRIEB M., *Electrical and optical properties of phosphorus-doped a-SiC:H thin films*. Materials Chemistry and Physics, 1997, vol. 47, pp. 97-100.
- [18] SAITO N., INUI Y., YAMAGUCHI T., NAKAOKI I., *Indium doping of amorphous SiC:H films prepared by reactive magnetron co-sputtering*. Thin Solid Films, 1999, vol. 353, pp. 189-193.
- [19] GRILL A., *Electrical and optical properties of diamond-like carbon*. Thin Solid Films, 1999, vol. 335-336, pp. 189-193.
- [20] CAPUTO D., CESARE G., IRRERA F., NASCETTI A., PALMA F., *On the relation between defect density and dopant concentration in amorphous silicon films*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, vol. 266-269, pp. 565-568.
- [21] BACIOGLU A., KODOLBAS A.O., OKTU O., *Deposition of highly photoconductive wide band gap a-SiO<sub>x</sub>:H thin films at a high temperature without H<sub>2</sub>-dilution*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, vol. 89, pp. 49-59.
- [22] DAS D., IFTIQUAR S.M., BARUA A.K., *Wide optical-gap a-SiO:H films prepared by rf glow discharge*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, vol. 210, pp. 148-154.
- [23] MATSUMOTO Y., *Hot wire-CVD deposited a-SiO<sub>x</sub> and its characterization*. Thin Solid Films, 2006, vol. 501, pp. 95-97.

- 
- [24] PFUCH A., HEFT A., WEIDL R., LANG K., *Characterization of SiO<sub>2</sub> thin films prepared by plasma-activated chemical vapour deposition*. Surface and Coatings Technology, 2005, *In Press*.
- [25] HE L.-N., XU J., *Properties of amorphous SiO<sub>2</sub> films prepared by reactive RF magnetron sputtering method*. Vacuum, 2002, vol. 68, pp. 197-202.
- [26] REGNIER C., TRISTANT P., DESMAISON J., *Remote microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition of insulating coatings (SiO<sub>2</sub>) on metallic substrates: film properties*. Surface and Coatings Technology, 1996, vol. 80, pp. 18-22.
- [27] BULKIN P., BERTRAND N., DREVILLON B., ROSTAING J.C., DELMOTTE F., HUGON M.C., AGIUS B., *Plasma enhanced chemical vapour deposition of silica thin films in an integrated distributed electron cyclotron resonance reactor*. Thin Solid Films, 1997, vol. 308-309, pp. 63-67.
- [28] CHOI W.K., CHONG N.B., TAN L.S., HAN L.J., *Effects of RF power and annealing on the electrical and structural properties of sputtered amorphous silicon carbide films*. Materials Science and Engineering B, 2000, vol. 72, pp. 132-134.
- [29] CHOI W.K., HAN L.J., LOO F.L., *Electrical characterization of radio frequency sputtered hydrogenated amorphous silicon carbide films*. Journal of Applied Physics, 1997, vol. 81, pp. 276-280.
- [30] VETTER M., VOZ C., FERRE R., MARTIN I., ORPELLA A., PUIGDOLLERS J., ANDREU J., ALCUBILLAR., *Electronic properties of intrinsic and doped amorphous silicon carbide films*. Thin Solid Films, 2006, vol. 511-512, pp. 290-294.
- [31] OLIVEIRA A.R., CARRENO M.N.P., *N and p-type doping of PECVD a-SiC:H obtained under "silane starving plasma" condition with and without hydrogen dilution*. Materials Science and Engineering B, 2006, vol. 128, pp. 44-49.
- [32] HURAN J., HOTOVY I., KOBZEV A.P., BALALYKIN N.I., *Further studies of N doped a-SiC:H films deposited by PECVD and annealed by pulse electron beam*. Thin Solid Films, 2004, vol. 459, pp. 149-151.
- [33] BARRECA F., FAZIO E., NERI F., TRUSSO S., *Electronic properties of PLD prepared nitrogenated a-SiC thin films*. Thin Solid Films, 2003, vol. 433, pp. 34-38.
- [34] HURAN J., HOTOVY I., KOBZEV A.P., BALALY N.I., *Influence of nitrogen concentration on conductivity of N-doped a-SiC:H films deposited by PECVD*. Vacuum, 2002, vol. 67, pp. 567-570.
- [35] SAFRANKOVA J., HURAN J., HOTOVY I., KOBZEV A.P., KORENEV S.A., *Characterization of nitrogen-doped amorphous silicon carbide thin films*. Vacuum, 1998, vol. 51, pp. 165-167.

- 
- [36] PECHEUR A., AUTRAN J.L., LAZARRI J.P., PINARD P., *Properties of SiO<sub>2</sub> films deposited on silicon at low temperatures by plasma enhanced decomposition of hexamethyldisilazane*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, vol. 245, pp. 20-26.
- [37] BENITEZ F., MARTINEZ E., ESTEVE J., *Improvement of hardness in plasma polymerized hexamethyldisiloxane coatings by silica-like surface modification*. Thin Solid Films, 2000, vol. 377-378, pp. 109-114.
- [38] BOUSQUET A., BURSIKOVA V., GOULLET A., DJOUADI A., ZAJICKOVA L., GRANIER A., *Comparison of structure and mechanical properties of SiO<sub>2</sub>-like films deposited in O<sub>2</sub>/HMDSO pulsed and continuous plasmas*. Surface and Coatings Technology, 2006, vol. 200, pp. 6517-6521.
- [39] TSUCHIYA T., INOUE A., SAKATA J., *Tensile testing of insulating thin films ; humidity effect on tensile strength of SiO<sub>2</sub> films*. Sensors and Actuators, 2000, vol. 82, pp. 286-290.
- [40] CREATORE M., PALUMBO F., D'AGOSTINO R., *Diagnostics and insights on PECVD for gas-barrier coatings*. Pure and Applied Chemistry, 2002, vol. 74, pp. 407-411.
- [41] BIEDER A., GRUNIGER A., RUDOLF VON ROHR P., *Deposition of SiO<sub>x</sub> diffusion barriers on flexible packaging materials by PECVD*. Surface and Coatings Technology, 2005, vol. 200, pp. 928-931.
- [42] DANAIE K., BOSSEBOEUF A., CLERC C., GOUSSET C., JULIE G., *Fabrication of UV-transparent Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> membranes with a low frequency PECVD reactor*. Sensors and Actuators A: Physical, 2002, vol. 99, pp. 78-81.
- [43] JOZWIK M., DELOBELLE P., GORECKI C., SABAC A., NIERADKO L., MEUNIER C., MUNNIK F., *Optomechanical characterisation of compressively prestressed silicon oxynitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition on silicon membranes*. Thin Solid Films, 2004, vol. 468, pp. 84-92.
- [44] CRIADO D., PEREYRA I., ALAYO M.I., *Study of nitrogen-rich silicon oxynitride films obtained by PECVD*. Materials Characterization, 2003, vol. 50, pp. 167-171.
- [45] BECK U., SMITH D.T., REINERS G., DAPKUNAS S.J., *Mechanical properties of SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coatings : a BAM/NIST co-operative project*. Thin Solid Films, 1998, vol. 332, pp. 164-171.
- [46] HABRAKEN F.H.P.M., KUIPER A.E.T., *Silicon nitride and oxynitride films*. Materials Science and Engineering, 1994, vol. 12, pp. 123-175.

- 
- [47] COSTA A.K., CAMARGO S.S., ACHETE C.A., CARIUS R., *Characterization of ultra-hard silicon carbide coatings deposited by RF magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 2000, vol. 377-378, pp. 243-248.
- [48] BAYNE M.A., KUROKAWA Z., OKORIE N.U., ROE B.D., JOHNSON L., MOSS R.W., *Microhardness and other properties of hydrogenated amorphous silicon carbide thin films formed by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 1983, vol. 107, pp. 201-206.
- [49] SOUM-GLAUDE A., THOMAS L., TOMASELLA E., *Amorphous silicon carbide coatings grown by low frequency PACVD: Structural and mechanical description*. Surface and Coatings Technology, 2006, vol. 200, pp. 6425-6429.
- [50] LO H.C., WU J.J., WEN C.Y., WONG T.S., LIN S.T., CHEN K.H., CHEN L.C., *Bonding characterization and nano-indentation study of the amorphous  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  films with and without hydrogen incorporation*. Diamond and Related Materials, 2001, vol. 10, pp. 1916-1920.
- [51] PORADA O.K., IVASHCHENKO V.I., IVASHCHENKO L.A., RUSAKOV G.V., DUB S.N., STEGNIJ A.I., *a-SiC:H films as perspective wear-resistant coatings*. Surface and Coatings Technology, 2004, vol. 180-181, pp. 122-126.
- [52] IVASHCHENKO V.I., DUB S.N., PORADA O.K., IVASHCHENKO L.A., SKRYNSKYY P.L., STEGNIY A.I., *Mechanical properties of PECVD a-SiC:H thin films prepared from methyltrichlorosilane*. Surface and Coatings Technology, 2006, vol. 200, pp. 6533-6537.
- [53] BLUM T., DRESLER B., KABNER S., HOFFMANN M., *Wear-resistant amorphous SiC coatings produced by plasma-enhanced CVD*. Surface and Coatings Technology, 1999, vol. 116-119, pp. 1024-1028.
- [54] JEDRZEJOWSKI P., CIZEK J., AMASSIAN A., KLEMBERG-SAPIEHA J.E., VLCEK J., MARTINU L., *Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD*. Thin Solid Films, 2004, vol. 447-448, pp. 201-207.
- [55] BENEDEDOUCHE A., BERJOAN R., BECHE E., HILLEL R., *Hardness and stiffness of amorphous  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  chemical vapor deposited coatings*. Surface and Coatings Technology, 1999, vol. 111, pp. 184-190.
- [56] BLASZCZYK-LEZAK I., WROBEL A.M., BIELINSKI D.M., *Remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition of silicon carbonitride films from a (dimethylamino)dimethylsilane precursor: Compositional and structural dependencies of film properties*. Diamond and Related Materials, 2006, vol. 15, pp. 1650-1658.



- 
- [57] TOTH A., MOHAI M., UJVARI T., BERTOTI I., *Composition, structure and nanomechanical properties of C-Si-N thin films deposited by ion implantation assisted plasma beam CVD*. Surface and Coatings Technology, 2006, vol. 200, pp. 6420-6424.
- [58] KUO D.-H., YANG D.-G., *Plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon carbonitride using hexamethyldisilazane and nitrogen*. Thin Solid Films, 2000, vol. 374, pp. 92-97.
- [59] BOUGHABA S., SPROULE G.I., MCCAFFREY J.P., ISLAM M., GRAHAM M.J., *Synthesis of amorphous silicon carbonitride films by pulsed laser deposition*. Thin Solid Films, 2002, vol. 402, pp. 99-110.
- [60] MOURA C., CUNHA L., ORFAO H., PISCHOW K., DE RIJK J., RYBINSKI M., MRZYK D., *Effect of nitrogen gas flow on amorphous Si-C-N films produced by PVD techniques*. Surface and Coatings Technology, 2003, vol. 174-175, pp. 323-330.
- [61] QI Y., MANTEI T.D., *Pulse-modulated plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub> coatings from octamethylcyclotetrasiloxane*. Surface and Coatings Technology, 2004, vol. 177-178, pp. 394-398.
- [62] ZHOU Y., PROBST D., THISSEN A., KROKE E., RIEDEL R., HAUSER R., HOCHE H., BROSZEIT E., KROLL P., STAFAST H., *Hard silicon carbonitride films obtained by RF-plasma-enhanced chemical vapour deposition using the single-source precursor bis(trimethylsilyl) carbodiimide*. Journal of the European Ceramic Society, 2006, vol. 26, pp. 1325-1335.
- [63] VOULGARIS C., AMANATIDES E., MATARAS D., GRASSINI S., ANGELINI E., ROSALBINO F., *RF power and SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H<sub>z</sub> deposition efficiency in TEOS/O<sub>2</sub> discharges for the corrosion protection of magnesium alloys*. Surface and Coatings Technology, 2006, vol. 200, pp. 6618-6622.
- [64] FRACASSI F., D'AGOSTINO R., BUCCOLIERI A., COLAPRICO V., ANGELINI E., GRASSINI S., ROSALBINO F., *PECVD organosilicon thin films for corrosion protection*. In : Proceedings 15<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry ISPC15, 9 July - 13 July 2001, Orléans, France, pp. 115-119.
- [65] ANGELINI E., GRASSINI S., ROSALBINO F., FRACASSI F., D'AGOSTINO R., *Corrosion behaviour of a mild steel coated with PECVD organosilicon thin films*. In : Congress Proceedings EUROCORR 2001, 30 September - 4 October 2001, Riva del Garda, Italy, pp. 130-139. ISBN 88-85298-41-9
- [66] ANGELINI E., GRASSINI S., ROSALBINO F., FRACASSI F., D'AGOSTINO R., *Electrochemical impedance spectroscopy evaluation of the corrosion behaviour of Mg alloy coated with PECVD organosilicon thin film*. Progress in Organic Coatings, 2003, vol. 46, pp. 107-111.
- [67] DALBIN S., MAURIN G., NOGUEIRA R.P., PERSELLO J., POMMIER N., *Silica-based coating for corrosion protection of electrogalvanized steel*. Surface and Coatings Technology, 2004, vol. 194, pp. 363-371.

- 
- [68] FRACASSI F., D'AGOSTINO R., PALUMBO F., ANGELINI E., GRASSINI S., ROSALBINO F., *Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals*. Surface and Coatings Technology, 2003, vol.174-175, pp. 107-111.
- [69] ANGELINI E., D'AGOSTINO R., FRACASSI F., GRASSINI S., ROSALBINO F., *Surface analysis of PECVD organosilicon films for corrosion protection of steel substrates*. Surface and Interface Analysis, 2002, vol. 34, pp. 155-159.
- [70] VASSALLO E., CREMONA A., LAGUARDIA L., MESTO E., *Preparation of plasma-polymerized SiO<sub>x</sub>-like thin films from a mixture of hexamethyldisiloxane and oxygen to improve the corrosion behaviour*. Surface and Coatings Technology, 2006, vol. 200, pp. 3035-3040.
- [71] VASCONCELOS D.C.L., CARVALHO J.A.N., MANTEL M., VASCONCELOS W.L., *Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, vol. 273, pp. 135-139.
- [72] BABA K., HATADA R., NAGATA S., FUJIYAMA H., WOLF G.K., ENSINGER W., *SiO<sub>2</sub> coatings produced by ion beam assisted ECR-plasma CVD*. Surface and Coatings Technology, 1995, vol. 74-75, pp. 292-296.
- [73] THIM G.P., OLIVEIRA M.A.S., OLIVEIRA E.D.A., MELO F.C.L., *Sol-gel silica film preparation from aqueous solutions for corrosion protection*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, vol. 273, pp. 124-128.
- [74] ORDINE A., ACHETE C.A., MATTOS O.R., MARGARIT I.C.P., CAMARGO S.S., HIRSCH T., *Magnetron sputtered SiC coatings as corrosion protection barriers for steels*. Surface and Coatings Technology, 2000, vol. 133-134, pp. 583-588.
- [75] JIANG L., CHEN X., WANG X., XU L., STUBHAN F., MERKEL K.H., *a-SiC<sub>x</sub>:H films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature used for moisture and corrosion resistant applications*. Thin Solid Films, 1999, vol. 352, pp. 97-101.
- [76] RIVIERE J.-P., DELAFOND J., MISAELIDES P., NOLI F., *Corrosion protection of an AISI 321 stainless steel by SiC coatings*. Surface and Coatings Technology, 1998, vol. 100-101, pp. 243-246.
- [77] MATHEWS N.R., MILLER E.L., SEBASTIAN P.J., HERNANDEZ M.M., MAHEW X., GAMBOA S.A., *Electrochemical characterization of a-SiC in different electrolytes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, vol. 29, pp. 941-944.

- 
- [78] LUNG B.H., CHIANG M.J., LON M.H., *Effect of gradient a-SiC<sub>x</sub> interlayer on adhesion of DLC films*. Materials Chemistry and Physics, 2001, vol. 72, pp. 163-166.
- [79] ROBERTSON J., *Diamond-like amorphous carbon*. Materials Science and Engineering R, 2002, vol. 37, pp. 129-281.
- [80] LIFSHITZ Y., *Diamond-like carbon – present status*. Diamond and Related Materials, 1999, vol. 8, pp. 1659-1676.
- [81] LOIR A.S., *Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables*. Thèse SGM. Saint-Etienne : Université Jean Monnet, 2004, 201 p.
- [82] STARYGA E., BAK G.W., *Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films*. Diamond and Related Materials, 2005, vol. 14, pp. 23-34.
- [83] GRILL A., *Diamond-like carbon : state of the art*. Diamond and Related Materials, 1999, vol.8, pp. 428-434.
- [84] BULL S.J., *Tribology of carbon coatings : DLC, diamond and beyond*. Diamond and Related Materials, 1995, vol. 4, pp. 827-836.
- [85] GRILL A., *Tribology of diamond-like carbon and related materials : an updated review*. Surface and Coatings Technology, 1997, vol. 94-95, pp. 507-513.
- [86] VLADIMIROV A.B., TRAKHTENBERG I.S., RUBSHEIN A.P., PLOTNIKOV S.A., BAKUNIN O.M., KORSHUNOV L.G., KUZMINA E.V., *The effect of substrate and DLC morphology on the tribological properties of coating*. Diamond and Related Materials, 2000, vol. 9, pp. 838-842.
- [87] JIANG J., ARNELL R.D., *The effect of substrate surface roughness on the wear of DLC coatings*. Wear, 2000, vol. 239, pp. 1-9.
- [88] LIU E., DING Y.F., LI L., BLANPAIN B., CELIS J.P., *Influence of humidity on the friction of diamond and diamond-like carbon materials*. Tribology International, 2007, vol. 40, pp. 216-219.
- [89] GRILL A., *Electrical and optical properties of diamond-like carbon*. Thin Solid Films, 1999, vol. 355-356, pp. 189-193.
- [90] SUI J., CAI W., *Mechanical properties and anti-corrosion behavior of the diamond-like carbon films*. Surface and Coatings Technology, 2006, vol. 201, pp. 1323-1327.

---

[91] KAMINSKI J., RUDNICKI J., NOUVEAU C., SAVAN A., BEER P., *Resistance to electrochemical corrosion of Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>- and DLC-coated steel tools in the environment of wet wood*. Surface and Coatings Technology, 2005, vol. 200, pp. 83-86.

[92] KIM H.G., AHN S.H., KIM J.G., PARK S.J., LEE K.R., *Corrosion performance of diamond-like carbon (DLC)-coated Ti alloy in the simulated body fluid environment*. Diamond and Related Materials, 2005, vol. 14, pp. 35-41.

---

# Chapitre 2 :

## Dispositifs expérimentaux

Ce chapitre a pour but de présenter le principe du dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (“Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition”, PACVD) utilisé pour l’élaboration des couches minces amorphes étudiées dans le cadre de cette thèse. Nous décrivons par la suite les configurations expérimentales des réacteurs employés pour l’élaboration de ces revêtements.

Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l’étude des revêtements protecteurs. Les méthodes d’analyse chimique et de topographie de surface utilisées permettent d’apporter des informations souvent complémentaires à l’interprétation des résultats issus des caractérisations électrochimiques.

### Sommaire

---

#### I – LE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PLASMA

I-1 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

I-2 Le dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (PACVD)

*I-2.1 Principe*

*I-2.2 Utilisation d’un champ magnétique*

*I-2.3 Polarisation du substrat*

I-3 Configuration des réacteurs

*I-3.1 Réacteur d’UNIBA*

*I-3.2 Réacteur d’HEF*

#### II – TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

II-1 Techniques stationnaires

II-2 La Spectroscopie d’Impédance Electrochimique

*II-2.1 Principe*

*II-2.2 Décomposition de l’impédance en éléments électriques simples, et recherche d’un circuit électrique équivalent*

*II-2.3 Correspondance entre éléments simples d’un circuit équivalent et phénomènes électrochimiques*

II-3 Approche tribocorrosion

#### III – METHODES D’ANALYSE

III-1 Mesures microgravimétriques

III-2 La microscopie à force atomique

III-3 La spectroscopie de photoélectrons X et d’électrons Auger

III-4 La microscopie électronique en transmission

III-5 La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

---



## **I – LE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PLASMA**

### **I-1 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

Les techniques permettant de déposer des matériaux en couches minces se divisent en deux grandes catégories, selon que le dépôt du matériau résulte d'un simple transfert d'atomes d'une cible vers un substrat (on parle de méthodes physiques), ou d'une réaction chimique localisée au niveau du substrat (on parle de méthodes chimiques).

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur ("Chemical Vapor Deposition", CVD) consiste à déposer un film solide sur un substrat *via* une ou plusieurs réactions chimiques à partir d'une phase gazeuse. Des composés volatils contenant les atomes constitutifs du matériau à déposer (les précurseurs) sont transportés par un gaz porteur neutre (Ar, N<sub>2</sub>..) vers un substrat chauffé. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique à la surface du substrat donnant le produit solide souhaité. Les sous-produits gazeux de la réaction sont évacués.

La CVD possède de nombreux avantages. Elle permet une bonne adhérence des couches, un contrôle de la stœchiométrie et de la composition des films, et le recouvrement uniforme de pièces de formes complexes. Cette technique ne nécessite pas non plus un vide aussi poussé que les dépôts physiques en phase vapeur ("Physical Vapor Deposition", PVD).

L'inconvénient majeur de cette technique est la nécessité d'opérer à de hautes températures (800-1100°C), ce qui limite le choix des substrats. C'est également un procédé d'équilibre, ne convenant pas à l'obtention de phases métastables. Enfin, la CVD nécessite souvent des précurseurs peu stables et toxiques, avec des sous-produits de réaction pouvant se déposer sur les zones chauffées du réacteur [1].

### **I-2 Le dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (PACVD)**

Afin de diminuer la température d'élaboration de la CVD, on peut mettre en jeu des espèces activées chimiquement par un plasma et/ou un rayonnement (CVD assisté par plasma ou laser). Dans le cas de la PACVD, on fait appel à des plasmas fortement ionisés afin d'obtenir des espèces très réactives. Dans le plasma, les molécules activées et fragmentées du monomère se recombinaient à la surface du substrat pour former le revêtement souhaité.



L'activation par un plasma permet de faire réagir chimiquement les différentes espèces avec une température du gaz plasmagène comprise entre seulement 25 et 350°C. Cette technique permet donc de combiner la bonne adhésion obtenue par CVD et les faibles températures de dépôt des procédés PVD. Ces faibles températures entraînent cependant une mauvaise désorption des sous produits de la réaction, notamment l'hydrogène qui peut influencer les propriétés du film.

### ***I-2.1 Principe***

Le principe consiste à appliquer une décharge électrique en présence d'un gaz facilement ionisable tel que l'argon pour amorcer un plasma et le stabiliser. Alors que les particules (ions, radicaux, fragments de molécules..) restent à température ambiante, les électrons sont portés à haute température. Les collisions essentiellement inélastiques entre ces électrons libres et les molécules du gaz produisent les espèces actives précurseurs des réactions chimiques.

Le plasma est souvent caractérisé par le type de décharge utilisé pour sa création : décharges continues (DC), basses fréquences (BF), radiofréquences (RF) ou micro-ondes (MO). La densité électronique est aussi un paramètre fréquemment employé pour caractériser un plasma. Une densité électronique élevée ( $n_e > 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) entraîne un taux d'ionisation et de dissociation élevé et une densité d'espèces actives importantes, permettant d'accroître la vitesse de dépôt. L'application d'un champ magnétique permet également d'optimiser le transfert d'énergie de la source excitatrice aux électrons, permettant une meilleure ionisation et dissociation du gaz [2, 3].

### ***1-2.2 Utilisation d'un champ magnétique***

Les plasmas soumis à un champ magnétique statique sont appelés magnétoplasmas et sont caractérisés par un degré d'ionisation plus important. Ceci résulte de la réduction des pertes aux parois obtenue grâce au confinement du champ magnétique.

Par ailleurs, une charge en mouvement dans le champ magnétique est soumise à la force de Lorentz qui provoque un mouvement hélicoïdal de la particule avec une pulsation cyclotronique donnée. Le champ magnétique a donc aussi pour effet d'allonger la trajectoire des électrons ce qui augmente encore le degré d'ionisation. Ceci est mis à profit pour améliorer l'efficacité des décharges diodes.

#### ***Configuration ECR (Résonance Cyclotronique Electronique)***

L'application d'une onde électromagnétique de fréquence identique à la fréquence de giration des électrons permet d'accélérer les électrons, dont le rayon de giration augmente. C'est le phénomène de résonance électronique cyclotronique (ECR). Ainsi, pour une fréquence d'excitation  $f_0$  donnée, il suffit de choisir une valeur de champ magnétique  $B_0$  appliqué appropriée, selon :

$$B_0 = 2\pi m_e f_0 / e$$

où  $m_e$  et  $e$  correspondent respectivement à la masse et la charge de l'électron. Le transfert d'énergie de l'onde électromagnétique injectée dans la source vers les électrons libres du plasma est alors optimisé.

Cependant, pour que la puissance absorbée par les électrons soit maximale, il faut qu'ils puissent osciller de nombreuses fois entre deux collisions. C'est la raison pour laquelle ce type de couplage n'est efficace que pour des basses pressions (inférieures à 1 mTorr). La valeur de la densité électronique peut alors atteindre  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

### ***I-2.3 Polarisation du substrat***

L'application d'une tension électrique négative aux substrats permet d'attirer et d'accélérer les ions qui bombardent le dépôt en croissance. Le réglage de la tension de polarisation permet d'ajuster les propriétés des couches par modification des liaisons chimiques sous l'impact des ions. On peut ainsi par exemple faire varier sur une large gamme la dureté des couches de carbone amorphe (DLC). L'utilisation d'une polarisation améliore en règle générale les propriétés du revêtement par une meilleure réaction entre les espèces actives et le film en croissance.

La polarisation est également utilisée par exemple pour le revêtement de substrat isolant. Dans des systèmes à courant continu, les charges électriques des ions bombardant un substrat isolant s'accumulent à sa surface. Elles y créent un champ électrique qui repousse les ions du plasma. Le recours à une polarisation RF alternative du substrat permet d'éviter cela. Pendant l'alternance négative, le substrat attire les ions qui la bombardent en la chargeant positivement. Pendant l'alternance positive, il attire les électrons qui la déchargent.

Afin d'ajuster l'énergie et le flux du bombardement ionique du revêtement, la polarisation du substrat est souvent conjointement utilisée avec un plasma micro-onde. La fréquence micro-onde est supérieure à la fréquence d'oscillation propre des ions et des électrons du plasma. L'emploi d'un plasma micro-onde permet donc de geler les ions et les électrons par rapport au champ électrique et d'éviter toute pulvérisation incontrôlée du revêtement.

### I-3 Configurations des réacteurs

Les revêtements anti-corrosion à base de silicium étudiés dans le cadre de cette thèse ont été développés et élaborés à partir de deux réacteurs PACVD standards couramment utilisés par le département chimie de l'Université de Bari (UNIBA) et la société HEF R&D.

#### I-3.1 Réacteur d'UNIBA

Ce réacteur utilise une décharge électrique RF à 13,56 MHz (autorisée en radiotélécommunication) de type capacitif : la création du plasma est réalisée entre deux électrodes internes planes et parallèles. Le porte échantillon constitue une des électrodes reliée directement à la masse tandis que l'autre électrode est connectée au générateur RF (figure 2.1).

Le précurseur et les différents gaz sont directement introduits dans l'enceinte par des débitmètres massiques. Le pompage de l'enceinte s'effectue par une pompe turbomoléculaire et une pompe à vide rotative. Une jauge de pression (baratron) assistée par une vanne papillon permettent de maintenir dans l'enceinte une pression constante de 100 mTorr pendant le dépôt. Les sous-produits de la réaction sont récupérés par un piège froid à azote liquide.

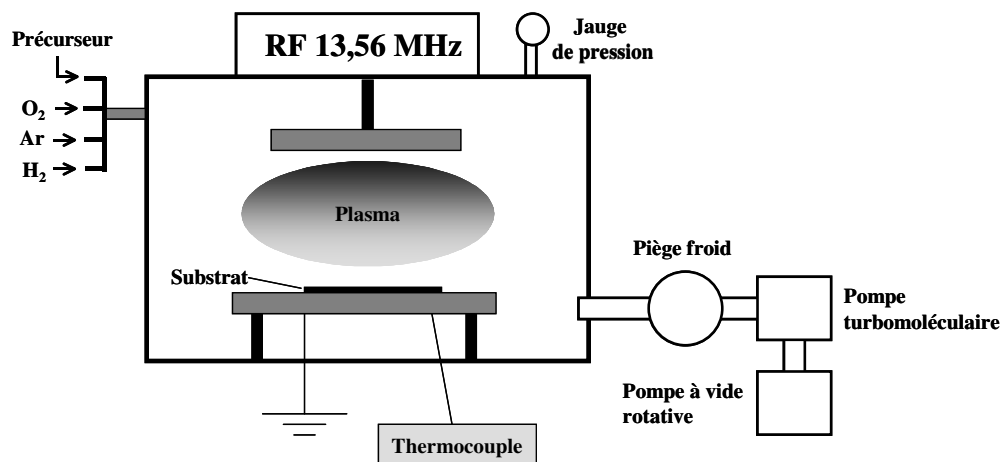


Figure 2.1 : Représentation schématique du réacteur PACVD d'UNIBA.

Avant chaque dépôt, le substrat est nettoyé par un prétraitement plasma. Ce réacteur a été utilisé pour la synthèse des revêtements  $a\text{-SiO}_x$  et  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$  à vocation anti-corrosion, et discutés chapitre 3.

### I-3.2 Réacteur d'HEF

Les revêtements fournis par HEF R&D sont élaborés dans un réacteur unique fonctionnant selon deux configurations : le mode en décharge diode direct (DC-PACVD) et le mode en décharge micro-onde (MO-PACVD) (figure 2.2).

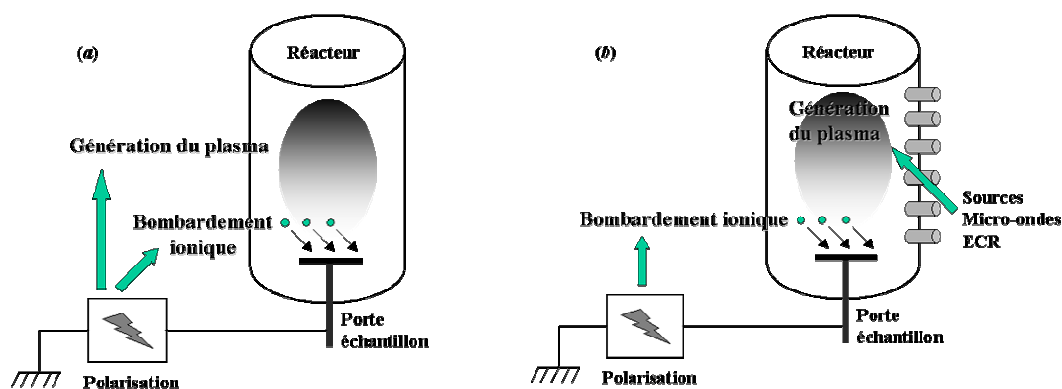
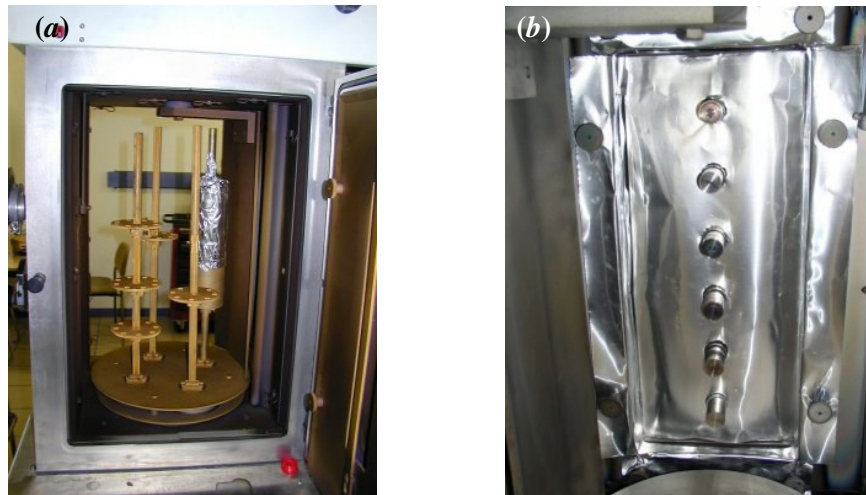


Figure 2.2 : (a) Mode DC-PACVD – (b) Mode MO-PACVD

En mode DC-PACVD, la génération du plasma s'effectue par la polarisation du substrat à revêtir. Cette polarisation DC est pulsée à 250 kHz (avec un temps mort de 496 ns) autour d'une tension moyenne pré-établie. La décharge diode permet donc de créer le plasma tout en polarisant le substrat. Il n'est cependant pas possible de dissocier la création des espèces actives du plasma du bombardement ionique de l'échantillon, et ainsi d'ajuster les propriétés du revêtement en croissance (figure 2.2(a)).

Une nouvelle configuration a donc été développée dans le cadre de ce projet (mode MO-PACVD). Six sources micro-ondes ECR à 2,45 GHz ont été disposées le long du réacteur pour la génération homogène d'un plasma (figures 2.2(b) et 2.3). Le bombardement ionique du film est ainsi indépendamment contrôlé par la seule polarisation du porte échantillon. La maîtrise décorrélée du bombardement permet d'influencer les propriétés du film avec une très bonne reproductibilité. Le bombardement maîtrisé de la surface permet également d'obtenir un nettoyage continu *in situ*. Cette configuration permet également de faire des dépôts sans polariser le substrat. Pour maintenir le magnétoplasma dans une configuration ECR, ce mode nécessite de travailler à de faibles pressions (de l'ordre du mTorr). Cette gamme de pression empêche de plus la condensation de grains de poudre dans la phase gazeuse qui peuvent, si

elles atteignent la surface de l'échantillon, créer des discontinuités dans le revêtement néfastes pour la tenue vis-à-vis de la corrosion.



**Figure 2.3 :** (a) Porte échantillons rotatif et (b) 6 sources micro-ondes ECR (vue de l'intérieur).

L'ajout d'une polarisation indépendante du substrat permet de contrôler le caractère plus ou moins minéral de la couche en contrôlant l'énergie des ions bombardant le dépôt en croissance. Plus l'énergie est élevée, plus on extrait d'hydrogène, ce qui se traduit par une augmentation de la densité, de la dureté, et du caractère minéral.

Ce réacteur a été utilisé selon les deux modes précédemment détaillés, pour le dépôt de substrats métalliques par une sous couche d'accroche anti-corrosion (type  $a\text{-SiC}_x$  et  $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ ) et d'une couche externe de DLC dont rend compte le chapitre 4.

## II – TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

Toutes les études électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat PARSTAT 2273 placée dans une cage de Faraday. Les revêtements type a-SiO<sub>x</sub> à vocation purement anti-corrosion ont été étudiés en milieu NaCl 30 g/L sur une surface de 0,5 cm<sup>2</sup>. Les revêtements multifonctionnels a-SiC<sub>x</sub> ont été étudiés en milieu NaCl 5 g/L avec une surface exposée de 1,5 cm<sup>2</sup>.

### II-1 Techniques stationnaires

Deux méthodes stationnaires ont été utilisées pour étudier le comportement électrochimique des pièces revêtues. Le suivi temporel du potentiel libre renseigne sur la noblesse des échantillons, et les phénomènes se déroulant à l'interface métal – électrolyte (corrosion, passivation..). Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire. Elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques. Pour ce faire, des courbes de polarisation stationnaires ont été également tracées. Cette technique consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon soumis à une polarisation variable permettant de le déplacer lentement, de manière linéaire, de son état d'équilibre. Ces courbes permettent de déterminer la vitesse de corrosion, ainsi que certains mécanismes électrochimiques impliqués dans la corrosion. Les courbes de polarisation présentées dans la suite de ce mémoire ont été tracées à une vitesse de balayage de 10 mV/min après une heure d'immersion dans le milieu d'essais.

### II-2 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

#### II-2.1 Principe

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

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

Ici,  $|\Delta E|$  désigne l'amplitude, et  $\omega=2\pi f$  la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude ( $\sim 10$  mV) permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal  $\Delta I$ , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi)$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient un cycle de Lissajous (figure 2.4).

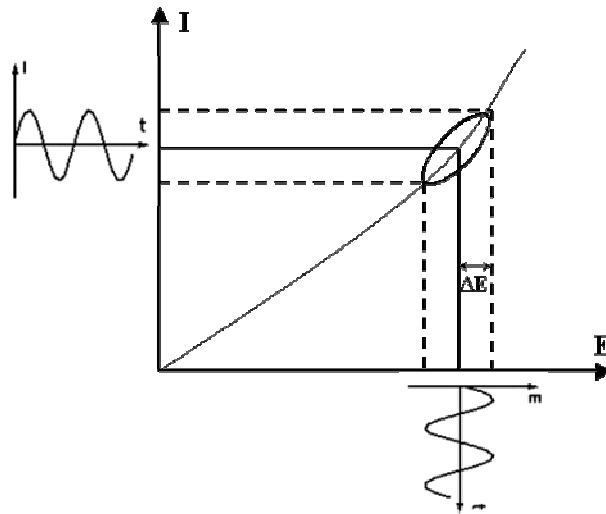


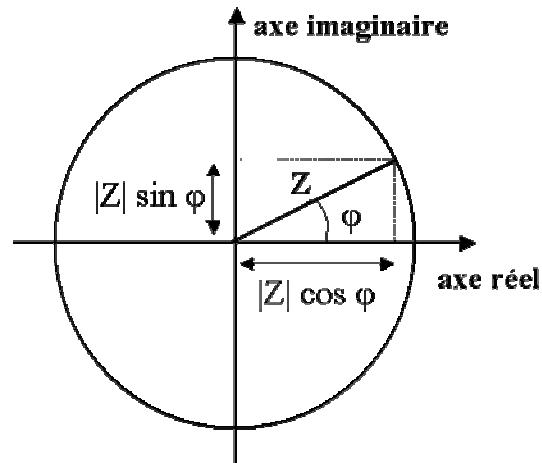
Figure 2.4 : Cycle de Lissajous.

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

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| \cos\varphi + j |Z| \sin\varphi$$

$Z(\omega)$  peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$  (diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist, figure 2.5).





**Figure 2.5 :** Composante réelle et imaginaire du vecteur d'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist)

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

### ***II-2.2 Décomposition de l'impédance en éléments électriques simples, et recherche d'un circuit électrique équivalent.***

Les données recueillies lors des mesures SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique qui sert de modèle au système. La plupart des éléments électriques utilisés dans de tels circuits sont des éléments simples tels que des résistances, des capacités et des inductances (tableau 2.1).

**Tableau 2.1 :** Impédances des composants électriques élémentaires.

Composant électrique	Impédance	Unité
Résistance R	R	$[\Omega.cm^2]$
Capacité C	$\frac{1}{jC\omega}$	$[F.cm^2]$
Élément à Phase Constante (CPE) Q	$\frac{1}{Q} (j\omega)^{-\alpha}$	$[\Omega^{-1}.s^{\alpha}.cm^2]$
Inductance L	$jL\omega$	$[H.cm^2]$

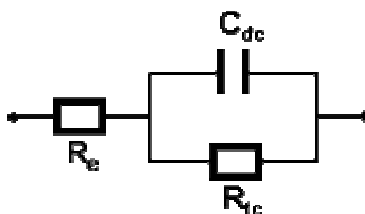
La valeur de la capacité est souvent représentée par un élément à phase constante ("Constant Phase Element", CPE), de manière à ajuster les déviations d'un comportement diélectrique idéal, et caractérisé par un déphasage  $\alpha$  compris entre 0 et 1. L'origine de cette déviation est

essentiellement attribuée à des inhomogénéités de surface (rugosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur ou de composition d'un revêtement..) [4-7]. Les valeurs de capacité ont été déduites dans notre cas à partir de CPE par la relation de Brug [8, 9] pour des coefficients  $\alpha > 0,7$ .

Le circuit modèle, formé de ces éléments simples, et représentant le système électrochimique étudié est appelé circuit électrique équivalent. Pour que ce modèle soit utile, il est nécessaire que les différents éléments ou groupes d'éléments aient une réalité physique, et puissent être associés à des processus élémentaires. Par ailleurs, le modèle n'est pas le seul possible ; différents circuits électriques équivalents "non-discernables" peuvent présenter des impédances identiques à toute fréquence.

### ***II-2.3 Correspondance entre éléments simples d'un circuit équivalent et phénomènes électrochimiques***

Le circuit de la figure 2.6 comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte  $R_e$ , de la capacité de double couche  $C_{dc}$  et de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ .



**Figure 2.6 :** Circuit équivalent de Randles.

La capacité de double couche électrochimique  $C_{dc}$  rend compte de la couche compacte de Helmholtz, et de la couche diffuse de Gouy-Chapman. Ces couches, décrites par le modèle de Stern, proviennent de la perturbation ionique de l'électrolyte à l'interface d'un métal chargé électriquement, en raison de sa dissolution.

L'impédance faradique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée. Il comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliqués dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , en série avec des impédances de concentration. Cependant, aux hautes pulsations, tout se passe comme si le

condensateur  $C_{dc}$  était branché en parallèle sur  $R_{tc}$  et non plus sur la totalité de l'impédance faradique [10].

En considérant :

$$Z(\omega) = Z' - jZ''$$

on peut montrer que l'impédance totale du circuit représenté figure 2.6 peut s'écrire sous la forme :

$$\left[ Z' - \left( R_e + \frac{R_{tc}}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left( \frac{R_{tc}}{2} \right)^2$$

qui est l'équation d'un cercle de rayon  $R_{tc}/2$  centré à  $(R_e + R_{tc}/2)$  sur l'axe réel (figure 2.7).

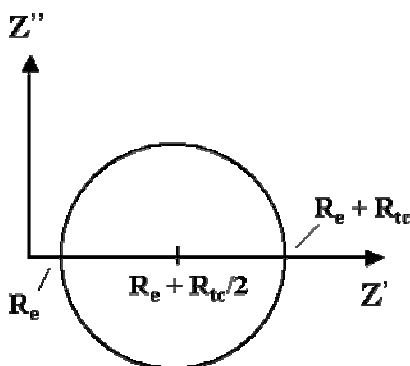


Figure 2.7 : Représentation dans le plan de Nyquist du circuit de Randles.

Par convention, on ne représente que le demi cercle supérieur. A partir de ce spectre, il est alors possible de déterminer des valeurs caractéristiques du système. Ainsi par exemple, le maximum d'amplitude de  $Z''$  est obtenu pour :

$$\frac{\partial Z''}{\partial \omega} = 0 \quad \text{c'est-à-dire} \quad \omega R_{tc} C_{dc} = 1$$

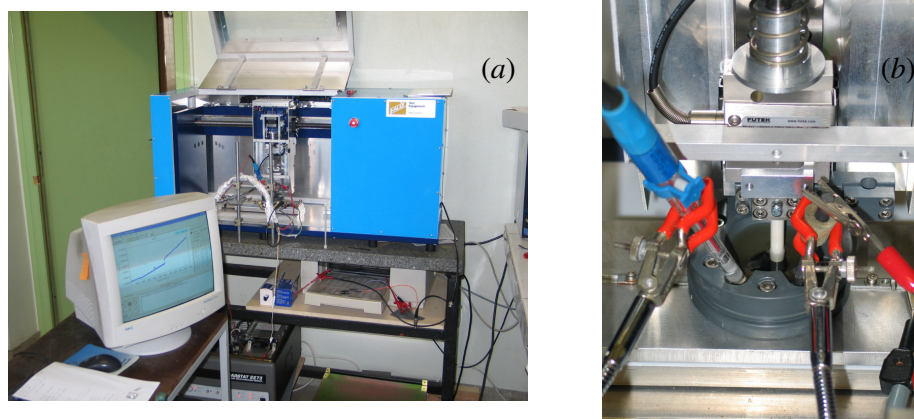
Cette fréquence de coupure correspondante permet de définir les différentes constantes de temps du circuit.

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète du pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent en particulier être distinguées du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat – électrolyte, et quantifiées en fonction de différents paramètres imposés au système.

### II-3 Approche tribocorrosion

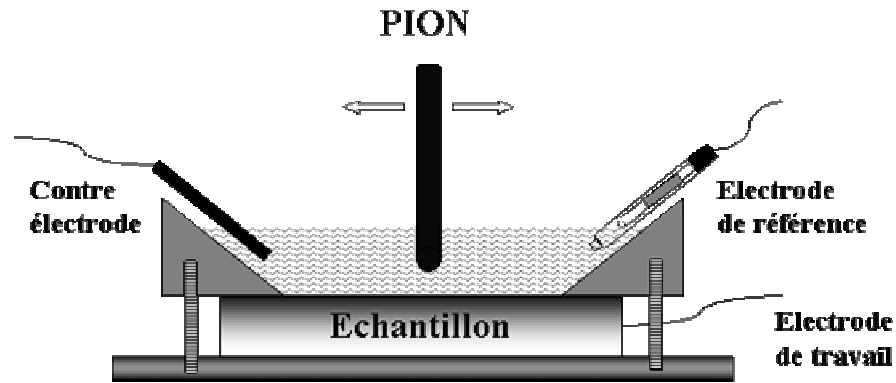
Les bicouches multifonctionnelles de type a-SiC<sub>x</sub>/DLC étudiées chapitre 4 permettent une protection efficace de la pièce revêtue contre la corrosion, et satisfont simultanément à des contraintes d'ordre tribologique. Pour cela, les performances anti-corrosion de différents revêtements a-SiC<sub>x</sub> utilisés en tant que couche d'accrochage sont analysées en parallèle aux propriétés tribologiques des DLC. Cependant, dans de nombreux cas, l'usure d'un matériau est accentuée par l'agressivité chimique du milieu, et, conjointement, la corrosion de la pièce peut également être aggravée par le frottement. Les phénomènes d'usure et de corrosion ne peuvent alors pas être traités indépendamment l'un de l'autre. L'interaction entre l'usure et la corrosion en milieu aqueux peut provoquer un effet de dégradation synergique catastrophique pour le matériau. Nous avons ainsi quantifié la synergie provoquée par l'action combinée du frottement et de la corrosion de différents revêtements a-SiC<sub>x</sub>/DLC en milieu NaCl 5 g/L.

Pour ce faire, nous avons utilisé un tribocorrosimètre (FALEX) en configuration “pion sur plan” à déplacement alternatif en milieu électrolytique (figure 2.8). La charge normale appliquée détermine la force normale mesurée par un détecteur piézo-électrique. Un second détecteur permet de mesurer la force de frottement. Une cellule électrochimique spécialement conçue permet le contrôle des paramètres électrochimiques simultanément à l'essai de frottement (figure 2.9).



**Figure 2.8** : Images du tribocorrosimètre :

(a) vue d'ensemble de l'appareillage – (b) détails de la cellule électrochimique.



**Figure 2.9** : Schéma de la cellule utilisée pour les essais de tribocorrosion.

La synergie usure-corrosion est déterminée à partir de tests de chronoampérométrie  $i=f(t)$  en milieu NaCl 5 g/L sous différents potentiels imposés, effectués avec et sans frottement. Ces mesures sont effectuées après des essais de 3000 cycles sous une charge de 35 N. Le pion, en zircone stabilisée à l'yttrium, présente un rayon de courbure de 100 mm. La pression hertzienne moyenne correspondante est de 120 MPa, et la pression hertzienne maximale de 185 MPa, ce qui est inférieur à la limite d'élasticité du substrat (environ 420 MPa). La trace d'usure est de 8 mm, le balayage de 8 mm/s, et la surface exposée au milieu agressif de 3,1 cm<sup>2</sup>.

### III – METHODES D’ANALYSE

#### III-1 Mesures microgravimétriques

La réactivité intrinsèque de certains revêtements amorphes base Si en milieu NaCl a été évaluée par microbalance à cristal de quartz (“Resonant Quartz Cristal Microbalance”, RQCM). Cette technique consiste à mesurer les changements vibratoires d’un cristal à la fréquence de résonance [11] (figure 2.10).

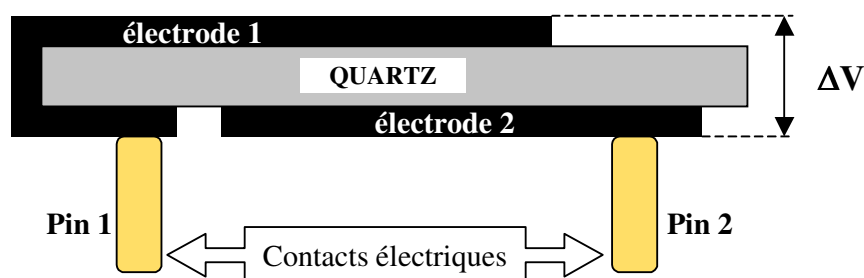


Figure 2.10 : Coupe transversale du cristal du quartz.

Une différence de potentiel est imposée via 2 pins : la pin 1 établit le contact électrique au niveau de la surface active qui joue le rôle d’électrode de travail, tandis que la pin 2 fait contact au verso du cristal. La tension appliquée produit une déformation piézo-électrique du cristal qui entre alors en résonance. Pour un cristal de quartz oscillant, l’équation de Sauerbrey décrit la réponse en fréquence :

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{S \sqrt{\rho_Q \mu_Q}}$$

avec :

- $f_0$  : fréquence de résonance du quartz (Hz),
- $\Delta m$  : variation de masse (g),
- $S$  : surface active résonante (cm<sup>2</sup>)
- $\mu_Q$  : coefficient de vibration du quartz ( $\mu_Q = 2,947 \cdot 10^{11}$  dyne.cm<sup>-2</sup>),
- $\rho_Q$  : densité du quartz ( $\rho_Q = 2,648$  g.cm<sup>-3</sup>).

Dans notre cas, nous avons utilisé une microbalance Maxtek opérant avec un quartz calé à une fréquence de résonance de 5 MHz. La surface active est de  $1,37 \text{ cm}^2$ , et la sensibilité de l'ordre de  $17,66 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{Hz}^{-1}$ . Afin de tester l'inertie des revêtements en solution corrosive, un dépôt PACVD a été réalisé sur un cristal revêtu d'une couche d'adhésion au chrome et d'une couche d'or, formant l'électrode de travail (électrode 1).

### III-2 La microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de choix pour l'analyse détaillée de la morphologie de surface, et l'observation d'éventuels pores ou défauts de revêtements amorphes isolants. Contrairement au microscope électronique à balayage, elle peut être utilisée avec des échantillons non-conducteurs sans nécessité de métalliser la surface. Cette technique est basée sur la détection de variations de force entre une sonde de dimension très faible et une surface. Une pointe placée à l'extrémité d'un levier souple, appelé microlevier (ou *cantilever*), balaye la surface. Les forces s'exerçant entre la pointe et la surface provoquent des déflexions du microlevier, détectées par un système optique. L'échantillon étudié est monté sur un tube piézo-électrique qui permet des déplacements dans les trois directions de l'espace. La force d'interaction variant de point en point, on observe des variations de déflexion du microlevier. Une boucle de rétroaction maintient la position du microlevier constante en agissant sur le tube piézo-électrique dont les variations de tension servent à la construction des images (figure 2.11) [12, 13].

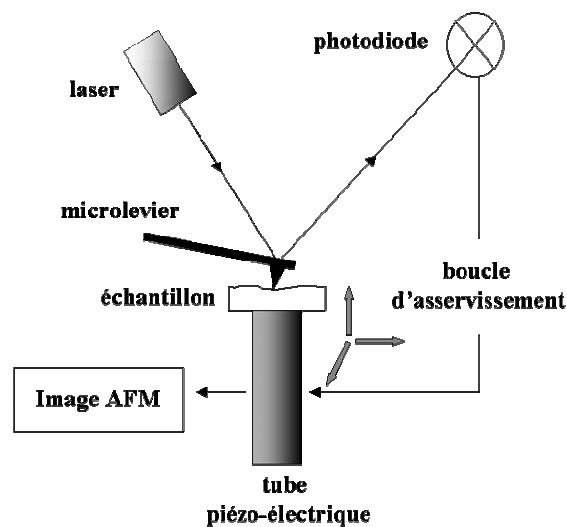


Figure 2.11 : Principe de fonctionnement de l'AFM.

### ***Topographie***

L'analyse de surface a été effectuée avec des pointes SuperSharpSilicon<sup>TM</sup> (NanoSensors) de très faibles rayons de courbures (~ 2 nm) en mode contact intermittent (mode *tapping<sup>TM</sup>*) de manière à détecter d'éventuels pores de petite taille dans le revêtement. Dans ce mode, la pointe est amenée à osciller à une fréquence proche de sa fréquence de résonance avec une grande amplitude de vibration. La pointe touche ponctuellement la surface, passant périodiquement du régime attractif (Van der Waals) au régime répulsif (dû au recouvrement des nuages électroniques). La correction nécessaire pour maintenir constante la fréquence ou l'amplitude constitue le signal de détection. Ce mode permet notamment de s'affranchir de l'attraction capillaire et des contaminants présents en surface.

La rugosité de surface a été estimée à partir du critère statistique rms représentant l'écart quadratique moyen du profil. Celui-ci caractérise la hauteur moyenne des irrégularités sur une surface plane et la longueur de corrélation entre les irrégularités.

Il existe de nombreux autres modes permettant de caractériser les propriétés de surface (magnétisme, conductivité thermique, répartition spatiale des charges électrostatiques, etc...) [14]. Pour notre part, nous avons caractérisé l'homogénéité de certains revêtements par microscopie à force électrique [15].

### ***Mode électrique***

L'application d'une tension constante  $U_0$  entre l'échantillon et la pointe provoque des interactions électrostatiques selon :

$$F_z = -\frac{1}{2}(U_0 - \varphi(x, y))^2 \frac{\partial C}{\partial z}$$

avec  $\varphi(x, y)$  le potentiel de surface, et  $\partial C/\partial z$  la dérivée de la capacité en fonction de  $z$ . Les forces attractives ou répulsives pointe - substrat indépendantes de la topographie provoquent donc un changement de l'oscillation du microlevier, qui permettent de visualiser les variations locales de capacité d'un matériau diélectrique.



### Mode liquide

L'AFM électrochimique (ECAFM, "ElectroChemical Atomic Force Microscopy") est une technique peu exploitée, surtout utilisée pour l'étude des films passifs [16-19]. Nous avons voulu étudier, dans notre cas, la dégradation de certains revêtements par des mesures locales *in situ* [20]. Nous avons pour cela développé un dispositif approprié permettant une imagerie AFM en solution sous contrôle électrochimique (figure 2.12).

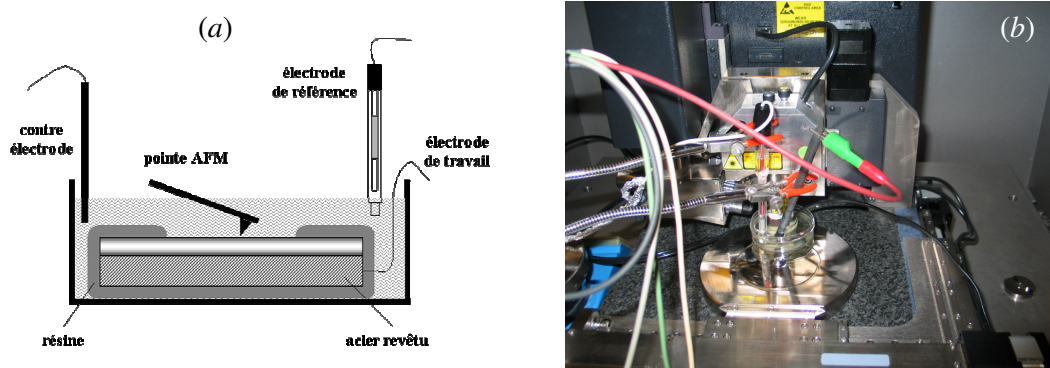


Figure 2.12 : (a) Schéma et (b) image du dispositif de l'AFM en milieu liquide.

Une résine expose la surface du revêtement à analyser au milieu liquide. Le circuit électrique de l'appareillage est isolé et protégé du liquide par un porte-pointe adapté.

Quel que soit le mode utilisé, la caractérisation par AFM a été conduite avec un microscope de type Digital Instrument 3100.

### III-3 La spectroscopie de photoélectrons X et d'électrons Auger

La spectroscopie de photoélectrons et d'électrons Auger induits par rayons X (XPS pour "X-ray Photoelectron Spectroscopy", et X-AES pour "X-ray excited Auger Electron Spectroscopy") repose sur la mesure de la distribution en énergie des électrons émis par une surface bombardée par un faisceau de rayons X d'énergie de l'ordre du keV.

Cette technique permet d'obtenir la composition chimique (excepté l'hydrogène) d'une surface d'un matériau. Elle est également utilisée pour obtenir des informations sur la structure chimique des couches de surface. En effet, des modifications dans l'environnement chimique de l'atome émetteur produisent des déplacements en énergie de la position des pics, appelés déplacements chimiques.

#### *Principe de la photoémission*

L'interaction d'un photon X d'énergie  $h\nu$  avec un atome conduit à l'ionisation et l'émission d'un électron appartenant à une couche profonde de cet atome. L'électron ainsi éjecté prend la totalité de l'énergie du photon incident. Il se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace grâce à une énergie cinétique  $E_c$ . Le bilan énergétique suivant :

$$h\nu = E_l + E_c + e\phi$$

établit une relation entre  $E_c$ ,  $h\nu$ ,  $e\phi$  correspondant à l'énergie d'extraction propre à chaque spectromètre, et l'énergie de liaison de l'électron éjecté  $E_l$ . L'énergie cinétique du photoélectron est donc caractéristique de l'élément émetteur.

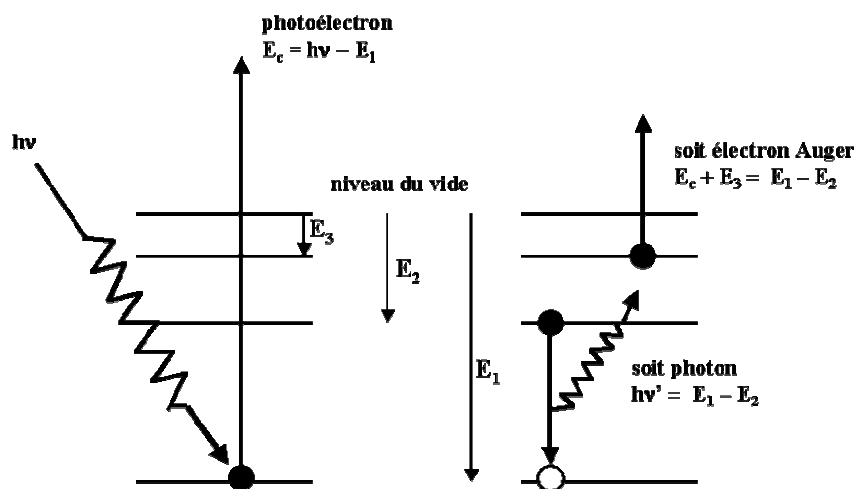


Figure 2.13 : Principe de la photoémission.

La lacune créée sur l'orbitale d'origine du photoélectron est alors comblée par un électron provenant d'un niveau plus externe (figure 2.13). L'excès d'énergie disponible peut être dissipé de deux façons : soit un photon est émis avec l'énergie caractéristique  $h\nu' = E_1 - E_2$  (phénomène de fluorescence), soit un électron Auger est éjecté d'une couche externe avec l'énergie cinétique  $E_c = (E_1 - E_2) - E_3$ . Contrairement au photoélectron, l'énergie cinétique de l'électron Auger est donc indépendante de la source de rayons X (figure 2.14).

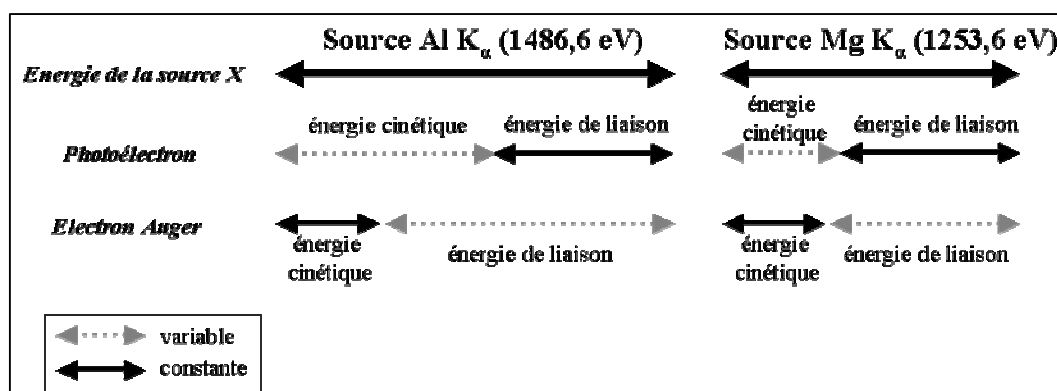


Figure 2.14 : Déplacement des pics Auger.

D'un point de vue appliqué, l'XPS permet d'effectuer des analyses élémentaires qualitatives et semi-quantitatives (proportion d'un atome par rapport à l'autre en se basant sur les intensités relatives des éléments). Cette technique couplée à l'X-AES a également permis d'établir l'environnement chimique des atomes de Si des revêtements anti-corrosion.

Les analyses XPS ont été réalisées par A.S. Loir et J.C. Sánchez-López à l’Institut Sciences des Matériaux de Séville (ICMSE, “Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla”), CSIC-Universidad de Sevilla. Les spectres ont été obtenus avec un spectromètre Leybold-Heraeus et un analyseur multicanaux hémisphérique EA-200.

### III-4 La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet l’observation et la caractérisation de la structure interne d’un matériau. Cette technique consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d’électrons. Un système de lentilles magnétiques permet de dévier et focaliser le rayon électronique traversant l’échantillon (figure 2.15).

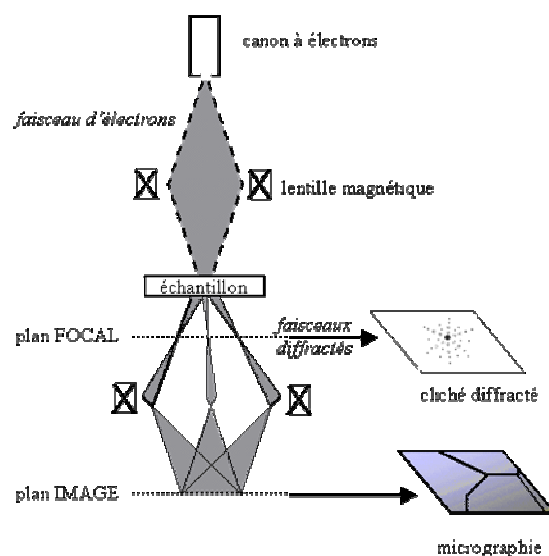


Figure 2.15 : Principe du fonctionnement du MET.

Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, par transparence, observer une image de la zone irradiée. Ce mode permet notamment l'observation à l'échelle atomique de l'interface film/ substrat.

Les analyses ont été effectuées à l'Institut Sciences des Matériaux de Séville (ICMSE) avec un microscope Philips CM200, et un filament LaB6 fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV.

### **III-5 La spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier**

La Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FT-IR, “Fourier Transformed InfraRed spectroscopy”) est basée sur l’absorption d’un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet l’identification de molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibrations (déformations, élongations) spécifiques de liaisons chimiques. Lorsque la longueur d’onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l’énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l’intensité réfléchié ou transmise. Cette technique est idéale pour confirmer la présence de certains groupements fonctionnels dans les revêtements base Si.

Le signal enregistré est obtenu à l’aide d’un interféromètre de Michelson. Un traitement par transformée de Fourier permet de mesurer les longueurs d’onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l’absorption. Dans notre cas, les spectres d’absorbance ont été obtenus par l’équipe du Pr. d’Agostino de l’université de Bari (UNIBA) sur un spectromètre FT-IR Bruker Equinox 55 en mode transmission.

## Références bibliographiques du Chapitre 2 :

- 
- [1] CHOY K.L., *Chemical vapour deposition of coatings*. Progress in Materials Science, 2003, vol. 48, pp. 57-170.
- [2] GALERIE A., *Traitements de surfaces en phase vapeur*. Paris, France : Lavoisier (Collection Hermès), 2002, 395 p. ISBN 2746204207
- [3] PAULEAU Y., *Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse*. Paris, France : Lavoisier, 2004, 411 p. ISBN 2746209489
- [4] MULDER W.H., SLUYTERS J.H., PAJKOSSY T., NYIKOS L., *Tafel current at fractal electrodes. Connection with admittance spectra*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1990, vol. 285, pp. 103-115.
- [5] SCHILLER C.A., STRUNZ W., *The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models*. Electrochimica Acta, 2001, vol. 46, pp. 3619-3625.
- [6] KIM C.-H., PYUN S.-I., KIM J.-H., *An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations*. Electrochimica Acta, 2003, vol. 48, pp. 3455-3463.
- [7] JORCIN J.-B., ORAZEM M.E., PEBERE N., TRIBOLLET B., *CPE analysis by Local Impedance Analysis*. Electrochimica Acta, 2006, vol. 51, pp. 1473-1479.
- [8] BRUG G.J., VAN DEN EEDEN A.L.G., SLUYTERS-REHBACH M., SLUYTERS J.H., *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1984, vol. 176, pp. 275-295.
- [9] HSU C.H., MANSFELD F., *Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter  $Y_0$  into a Capacitance*. Corrosion, 2001, vol.57, pp. 747-748.
- [10] DIARD J.-P., *Electrochimie [en ligne]*. Disponible sur : <<http://www.electrochimie.org>> (consulté le 07.08.2006)
- [11] WARD M.D., *Principles and applications of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*. In : Israel Rubinstein. *Physical electrochemistry : principles, methods, and applications*. New York, USA : M. Dekker, 1995, pp. 293 – 338. (Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry)
- [12] PIETREMENT O., *Imagerie et Caractérisation Nanomécanique des Surfaces par Microscopie à Force Atomique*. Thèse Physique. Reims : Université de Reims Champagne-Ardenne, 2000, 191 p.

- 
- [13] PERRIN A., *La microscopie à force atomique appliquée comme méthode de quantification pour la mise au point d'un nouvel immunoessai*. Thèse. Lyon : Université Claude Bernard, 1997, 277 p.
- [14] FRIEDBACHER G., FUCHS H., *Classification of scanning probe microscopies*. Pure and Applied Chemistry, 1999, vol.71, pp. 1337-1357.
- [15] GIRARD P., *Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors*. Nanotechnology, 2001, vol. 12, pp. 485-490.
- [16] WILLIFORD R.E., WINDISCH C.F., JONES R.H., *In situ observations of the early stages of localized corrosion in Type 304 SS using the electrochemical atomic force microscope*. Materials Science and Engineering, 2000, vol. 288, pp. 54-60.
- [17] MARTIN F.A., COUSTY J., MASSON J.-L., BATAILLON B., *In situ AFM study of pitting corrosion and corrosion under strain on a 304L stainless steel*. In : Congress Proceedings EUROCORR 2004, 12 – 16 September 2004, Nice, France, pp. 1-10.
- [18] KAMACHI MUDALI U., KATADA Y., *Electrochemical atomic force microscopic studies on passive films of nitrogen-bearing austenitic stainless steels*. Electrochimica Acta, 2001, vol. 46, pp. 3735-3742.
- [19] LI J., MEIER D.J., *An AFM study of the properties of passive films on iron surfaces*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, vol. 454, pp. 53-58.
- [20] LORENZ W.J., PLIETH W., *Electrochemical Nanotechnology. In-situ Local Probe Techniques at Electrochemical Interfaces*. Allemagne : Wiley-VCH, 1998, 324 p. ISBN 3527295208

# Chapitre 3 : Les revêtements a-SiO<sub>x</sub> pour applications anti-corrosion

Ce chapitre concerne l'analyse du caractère protecteur de revêtements a-SiO<sub>x</sub> pour des applications anti-corrosion. Le rôle du dépôt PACVD sur des substrats passivables et non passivables est analysée par électrochimie. Une interprétation du pouvoir protecteur est proposée. L'influence de l'azote est enfin étudiée sur des revêtements de type a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

## Sommaire

---

### I – ELABORATION DES REVETEMENTS a-SiO<sub>x</sub>

#### II – COMPORTEMENT SUR ACIER M2

II-1 Caractérisations chimique et structurale

II-2 Rôle d'un revêtement en anti-corrosion

*II-2.1 Réactivité du revêtement vis-à-vis du milieu*

*II-2.2 Porosité du revêtement*

*II-2.3 Résistivité électrique intrinsèque des revêtements a-SiO<sub>x</sub>*

II-3 Modélisation interfaciale et tenue à la corrosion en fonction du temps d'immersion

II-4 Conclusion

#### III – COMPORTEMENT SUR ACIER INOXYDABLE

III-1 Amélioration des propriétés passives de l'acier inoxydable

III-2 Interprétation du pouvoir protecteur

III-3 Conclusion

#### IV – COMPORTEMENT DE L'ALUMINIUM REVETU

IV-1 Considérations générales

IV-2 Comportement électrochimique de l'alliage 5005 en milieu salin

IV-3 Etude en milieu acide

*IV-3.1 Comportement du substrat nu*

*IV-3.2 Comportement du substrat revêtu*

*IV-3.3 Evolution de la couche passive*

*IV-3.4 Comparaison avec l'acier inoxydable - Interprétations*

#### V – LES REVETEMENTS AMORPHES a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> : INFLUENCE DE L'AZOTE

V-1 Elaboration des films d'oxynitride de silicium

V-2 Etude morphologique des revêtements

V-3 Composition et structure chimique des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

V-4 Résistivité électrique intrinsèque des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

V-5 Caractère protecteur des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

*V-5.1 Comportement électrochimique*

*V-5.2 Modélisation des réactions interfaciales*

*V-5.3 Dégradation des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>*

V-6 Conclusion

#### VI – CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3

---





La chromatation est un procédé qui confère au matériau des propriétés fonctionnelles intéressantes, notamment une amélioration de la résistance à la corrosion due à un effet passivant et barrière de la couche de conversion. Le respect de l'environnement et de la sécurité conduisent cependant à prohiber l'utilisation du chrome hexavalent à l'horizon 2007. Comme nous l'avons décrit dans les chapitres précédents, les revêtements type SiO<sub>x</sub> élaborés par PACVD ont fait l'objet d'intenses recherches pour les propriétés particulières qu'ils confèrent à la surface (transparence, dureté, adhérence, imperméabilité..). En revanche, l'intérêt qu'ils peuvent susciter en protection vis-à-vis d'un environnement agressif a été jusqu'alors bien moins exploré.

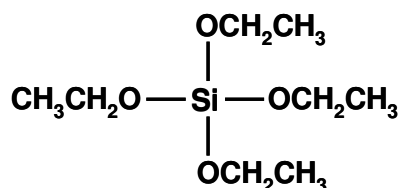
Nous avons ainsi voulu préciser les potentialités de tels revêtements en vue d'une éventuelle substitution des solutions néfastes à l'environnement que l'industrie propose actuellement en terme de protection vis-à-vis de la corrosion. De manière plus générale, nous avons voulu étudier l'efficacité et analyser le mécanisme de protection qu'offrent les revêtements amorphes type SiO<sub>x</sub> élaborés par PACVD.

Dans une première partie (paragraphe I et II), nous étudierons le comportement électrochimique corrélé à la composition et la structure chimique de revêtements a-SiO<sub>x</sub>, déposés sur un acier. L'accent sera mis ensuite, dans une seconde partie, sur l'amélioration des propriétés de matériaux "passivables" (aciers inoxydables et aluminium, paragraphes III et IV) revêtus par un dépôt a-SiO<sub>x</sub>.

Afin d'accroître les propriétés mécaniques de ces revêtements, la troisième partie de ce chapitre sera consacrée à l'influence de l'ajout de l'azote sur la tenue à la corrosion de revêtements d'oxynitride de silicium a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (paragraphe V).

## I – ELABORATION DES REVETEMENTS a-SiO<sub>x</sub>

Les revêtements a-SiO<sub>x</sub> ont été élaborés par l'université de Bari (UNIBA) et, contrairement aux revêtements a-SiC<sub>x</sub> présentés chapitre 4, sont destinés plus spécifiquement à une application purement anti-corrosion. De nombreuses recherches ont été effectuées sur l'influence des paramètres d'élaboration PACVD sur la structure et la composition chimique de revêtements a-SiO<sub>x</sub> [1-3]. Ces études ont montré que ces revêtements exempts de groupements organiques (SiCH<sub>x</sub>) et silanol (SiOH) présentent une inertie chimique et une imperméabilité aux gaz. Des revêtements a-SiO<sub>x</sub> inorganiques peuvent ainsi potentiellement fournir une excellente protection vis-à-vis de la corrosion, qu'il convient de caractériser.



**Figure 3.1** : Structure du précurseur tétraéthoxysilane (TEOS).

Les revêtements a-SiO<sub>x</sub> ont été élaborés à partir du précurseur tétraéthoxysilane (TEOS). Des études préalables réalisées par l'Ecole Polytechnique de Turin (POLITO) ont en effet montré que, parmi différents précurseurs, les dépôts élaborés à partir de TEOS apportent une protection efficace de l'acier contre la corrosion. Les conditions d'élaboration ont par ailleurs été optimisées par UNIBA pour permettre l'élaboration d'un revêtement a-SiO<sub>x</sub> de nature très inorganique. Au préalable au dépôt de la couche fonctionnelle, un prétraitement plasma hydrogène est appliqué à la surface pour améliorer l'accrochage. Ces conditions de synthèse sont résumées tableau 3.1.

**Tableau 3.1** : Conditions d'élaboration du revêtement a-SiO<sub>x</sub> étudié.

	Prétraitement Hydrogène	Dépôt a-SiO <sub>x</sub>
Débit TEOS	-	2 cm <sup>3</sup> /min
Débit Ar	-	22 cm <sup>3</sup> /min
Débit O <sub>2</sub>	-	45 cm <sup>3</sup> /min
Débit H <sub>2</sub>	20 cm <sup>3</sup> /min	-
Pression totale	133,3 Pa (1 Torr)	13,3 Pa (0,1 Torr)
Puissance	16 W	250 W
Durée	30 min	90 min

## II – COMPORTEMENT SUR ACIER M2

Cette partie concerne l'étude de la protection par un dépôt PACVD a-SiO<sub>x</sub> d'un substrat sensible à la corrosion généralisée. Il s'agit d'un acier de type M2 trempé revenu utilisé en outillage, et dont la composition chimique est présentée tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Composition chimique de l'acier M2 [4].

Eléments	C	Cr	Mo	V	W	Fe
% massique	0,9	4,3	5,0	1,8	6,4	81,6

### II-1 Caractérisations chimique et microstructurale

#### *Analyse microstructurale*

Une analyse par Microscopie Electronique à Transmission (MET) a été réalisée sur un revêtement a-SiO<sub>x</sub> de 300 nm d'épaisseur déposé sur wafer de silicium. L'image en coupe de l'interface revêtement / substrat apparaît figure 3.2.

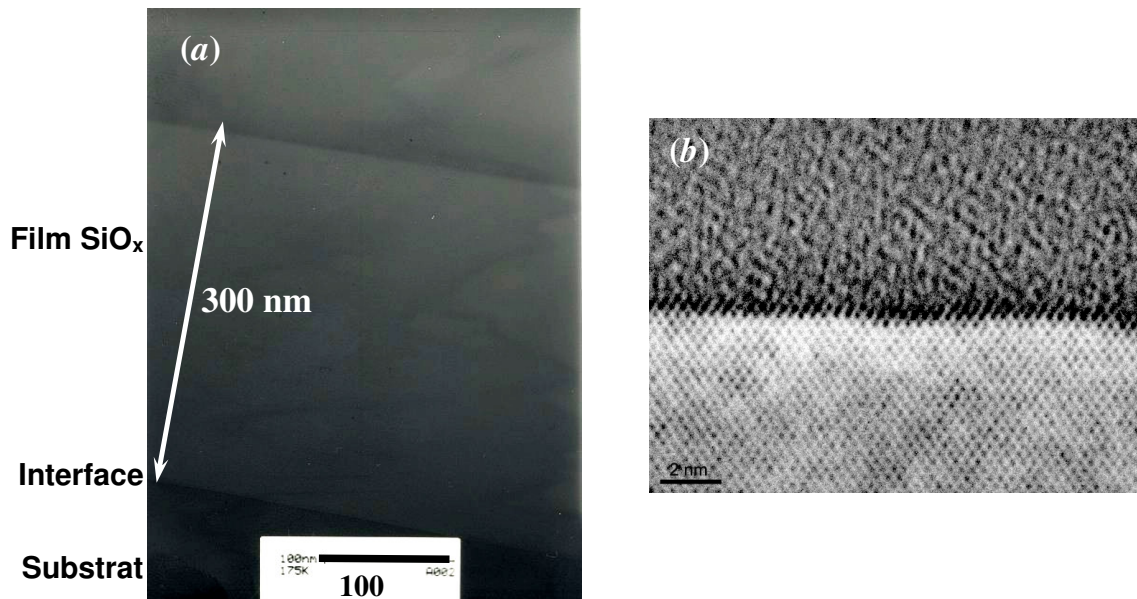


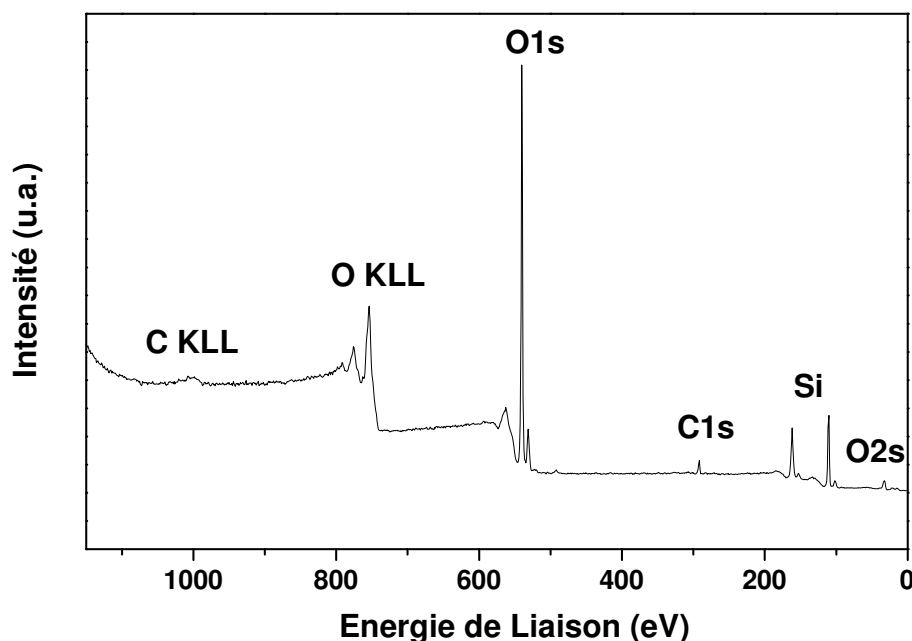
Figure 3.2 : Micrographie MET d'un revêtement a-SiO<sub>x</sub> déposé sur wafer de silicium.

(a) épaisseur totale – (b) interface film / substrat.

Le film apparaît dense et de structure amorphe. Aucune présence de cristallites, défauts ou pores n'est révélée. L'interface substrat / revêtement, sur la figure 3.2(b), est nette et bien définie. Le prétraitement plasma utilisé avant le dépôt permet d'éliminer la couche de contamination, améliorant ainsi la qualité du film, ainsi que son adhérence. Le rôle bénéfique du prétraitement plasma sur la résistance à la corrosion a par ailleurs été largement décrit dans la littérature [5-7].

### *Nature et structure chimique*

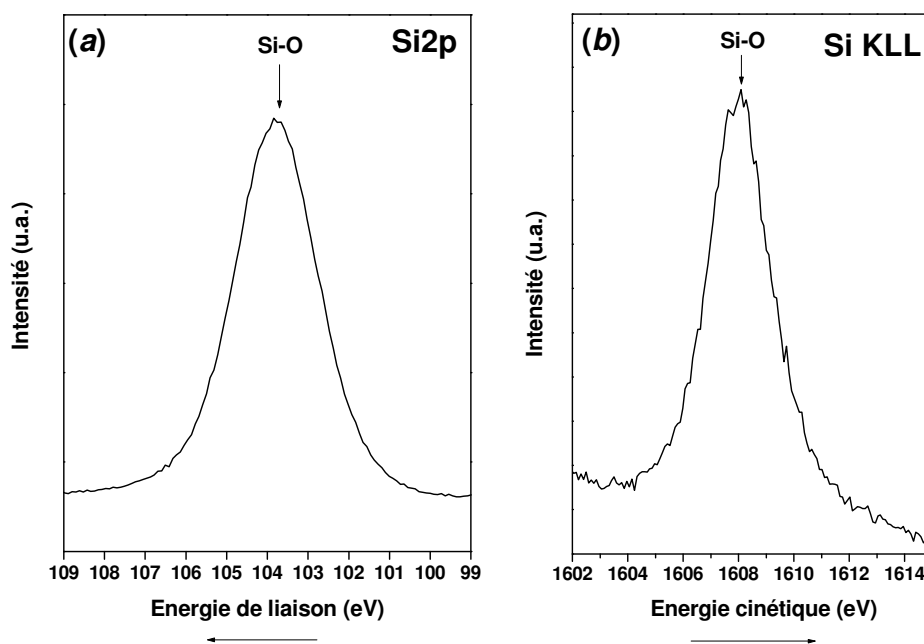
La composition et la structure chimique des revêtements a-SiO<sub>x</sub> ont été déterminées à partir des analyses XPS. La figure 3.3 montre le spectre général réalisé à partir de la raie KL<sub>2,3</sub> du magnésium (1253,6 eV).



**Figure 3.3** : Spectre général XPS des revêtements a-SiO<sub>x</sub> (MgKL<sub>2,3</sub>: 1253,6 eV).

L'analyse XPS quantitative des films a-SiO<sub>x</sub> indique un composé de type SiO<sub>2,07</sub> ce qui correspond à la stœchiométrie de la silice amorphe. Le carbone, sous forme de résidus de composés organiques du précurseur, est présent en très faible quantité (1,48 % at.). Ces proportions chimiques ont été déterminées après 4 minutes de décapage ionique par l'argon (< 10 nm) pour permettre une élimination de la couche superficielle de contamination. Ces

proportions n'évoluent plus ensuite en fonction de la durée d'abrasion ionique, ce qui traduit une bonne homogénéité chimique dans l'épaisseur du revêtement.



**Figure 3.4 :** (a) Spectre XPS du niveau de cœur Si<sub>2p</sub> – (b) Transition Auger KLL du Si.

L'analyse fine des pics XPS et Auger de la figure 3.4 renseigne par ailleurs sur l'environnement chimique du silicium. Ainsi, l'énergie de liaison Si<sub>2p</sub> est proche de la valeur de 103,7 eV rapportée dans la littérature [8-12] pour une liaison de type Si–O engagée dans une structure de type SiO<sub>2</sub> (figure 3.4(a)). En outre, l'énergie des transitions Auger KLL du silicium à 1608,2 eV corrobore l'existence de cette liaison Si–O [13], validant la nature chimique SiO<sub>2</sub> du revêtement (figure 3.4(b)).

## II-2 Rôle d'un revêtement en anti-corrosion

Nous allons dans ce paragraphe analyser l'aptitude des revêtements a-SiO<sub>x</sub> à protéger l'acier de la corrosion en milieu NaCl 30 g/L (3%).

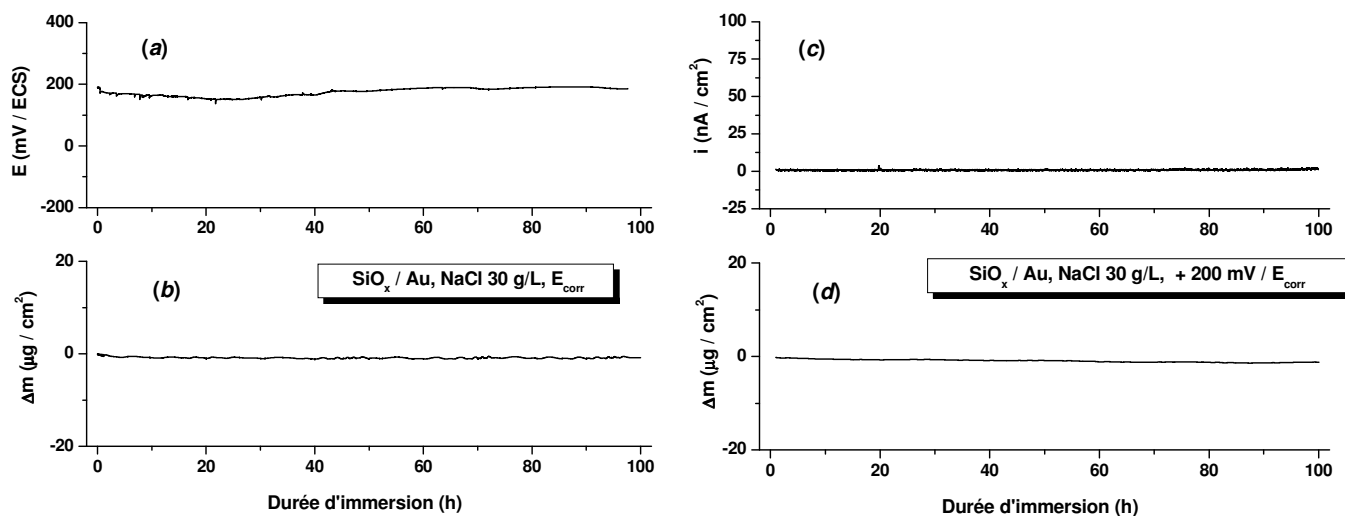
D'une manière générale, une protection anti-corrosion efficace d'une pièce par un revêtement requiert un certain nombre de conditions à satisfaire :

- une bonne et durable adhérence du film au substrat,
- l'absence de défauts débouchants,
- une inertie chimique du dépôt dans le milieu considéré,
- une conductivité très faible destinée à éliminer un éventuel couplage galvanique néfaste au substrat.

Les caractéristiques physiques (qualité et adhérence de la couche), chimiques et électrochimiques font l'objet de cette partie. Fort de ces résultats, nous proposerons un modèle à même de rendre compte du mécanisme de protection de l'acier.

### II-2.1 Réactivité du revêtement vis-à-vis du milieu

Afin de tester la réactivité intrinsèque des revêtements a-SiO<sub>x</sub>, des mesures pondérales ont été menées par microbalance à cristal de quartz ("Resonant Quartz Crystal Microbalance", RQCM). Cette technique permet de détecter des variations de masse dans la gamme du microgramme. Cette mesure a été appliquée au revêtement PACVD a-SiO<sub>x</sub> déposé sur un cristal de quartz revêtu d'or. L'évolution de la masse du cristal immergé sur une durée de 100 h en milieu NaCl 30 g/L est présentée figure 3.5.



**Figure 3.5** : Cristal de quartz revêtu d’or et d’un dépôt a-SiO<sub>x</sub> : Potentiel (a) et chronogravimétrie (b) enregistrés au potentiel libre – Chronoampérométrie (c) et chronogravimétrie (d) pour un potentiel de +200 mV / E<sub>corr</sub>.

Le potentiel du cristal revêtu immergé a été mesuré simultanément à la perte de masse (figures 3.5(a) et 3.5(b)). Afin de tester une éventuelle dégradation électrochimique du revêtement, le courant et la perte de masse ont également été mesurés pour un potentiel anodique imposé de +200 mV / E<sub>corr</sub> (figures 3.5(c) et 3.5(d)). Aussi bien à l’abandon qu’en polarisation anodique, aucune dégradation n’est enregistrée sur une durée de 100 h, en dépit de la présence de défauts débouchants mis en évidence par la valeur élevée du potentiel tout au long de l’expérience, attribuable au dépôt d’or sous-jacent. Le revêtement montre donc une grande inertie ainsi qu’une bonne adhérence au substrat en solution NaCl.

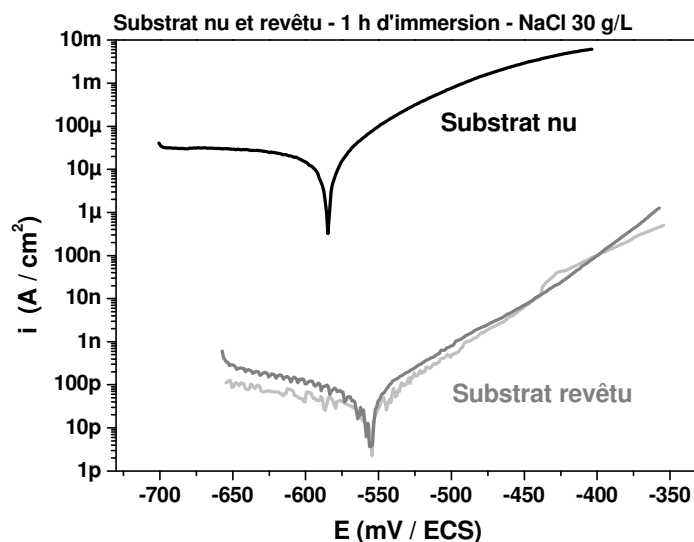
### II-2.2 Porosité du revêtement

Une estimation quantitative de la densité de défauts traversant le revêtement a été obtenue à partir de l’analyse des courbes de polarisation d’échantillons d’acier nu et revêtu par a-SiO<sub>x</sub>. Cette méthode est basée sur le rapport de la densité de courant de corrosion  $i_g$  de l’acier revêtu sur celle du substrat nu  $i_a$  au potentiel de couplage galvanique  $E_g$  [14]. Le taux de porosité débouchante  $p$ , défini comme la surface de l’acier nu en contact avec l’électrolyte, s’exprime par :

$$p(\%) = \frac{i_g}{i_a(E_g)} \times 100$$



La figure 3.6 montre les courbes de polarisation tracées sur acier nu et revêtu.



**Figure 3.6 :** Courbes stationnaires d'un acier nu et revêtu par a-SiO<sub>x</sub> (2 essais) après 1 h d'immersion en milieu NaCl 30 g/L.

Comme attendu, l'allure de la courbe de l'acier nu traduit une corrosion de type uniforme. Aucun déplacement notable de potentiel n'est observé entre le substrat nu et revêtu, laissant supposer l'absence d'un couplage galvanique avec la couche. La réduction de plusieurs décades de la densité de courant pour l'acier revêtu par rapport au substrat nu montre le rôle très bénéfique du revêtement base silice sur la résistance à la corrosion. La densité de courant de corrosion mesurée atteint alors une valeur reproductible de 50 pA/cm<sup>2</sup>. La mesure d'un potentiel identique entre le substrat nu et le substrat revêtu indique la présence d'une porosité débouchante. Cette porosité calculée à partir des courbes de polarisation est cependant extrêmement faible ( $\sim 10^{-4}$  %).

La détermination électrochimique de la porosité du revêtement renseigne sur la densité des défauts, mais ne rend nullement compte de leur distribution. Pour compléter cette analyse, des images AFM haute résolution en mode contact intermittent ont alors été réalisées à faible vitesse de balayage (0,5 Hz) sur un acier revêtu, de manière à observer la présence de pores très fins. Pour cela, des pointes spécifiques SuperSharpSilicon<sup>TM</sup> à très faible rayon de courbure (2 nm) ont été utilisées. La surface de 1  $\mu\text{m}^2$  a été balayée avec un pas de 2 nm (résolution 512 x 512).

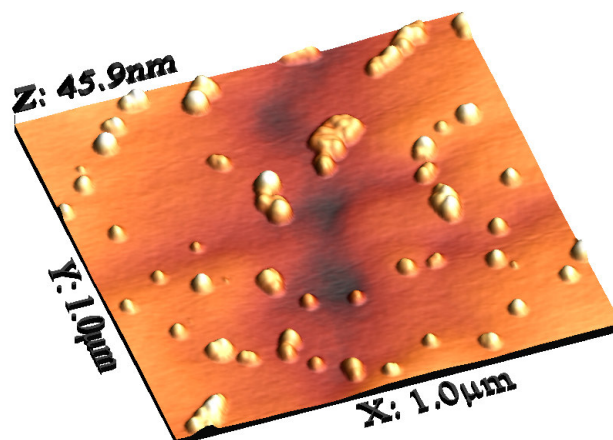


Figure 3.7 : Image AFM 1 µm x 1 µm d'un acier revêtu par SiO<sub>x</sub>

L'image présentée figure 3.7, montre une surface très lisse de laquelle émergent quelques protubérances que nous avons attribuées à des excroissances du film, résultant de l'état de surface du substrat avant le dépôt. En effet, ces protubérances n'apparaissent pas sur la micrographie MET (figure 3.2) pour laquelle le dépôt a été effectué sur wafer de silicium. Il apparaît également que le dépôt permet de réduire la rugosité de surface (rms 6,5 nm), source potentielle de défauts [15].

Aucun pore n'a donc été détecté avec les pointes SuperSharpSilicon™. La résolution étant limitée par le diamètre de la pointe, il peut être affirmé qu'aucun pore supérieur à 2 nm n'est présent dans la zone étudiée. Cette observation est en accord avec la très faible porosité déterminée par électrochimie.

### ***II-2.3 Résistivité électrique intrinsèque des revêtements a-SiO<sub>x</sub>***

De manière à caractériser les propriétés électriques intrinsèques du revêtement, nous avons effectué une mesure d'impédance sur un système sandwich constitué du revêtement a-SiO<sub>x</sub> situé entre le substrat métallique et une couche de mercure en contact de toute la surface du film (figure 3.8) [16]. La faible mouillabilité du mercure permet de s'affranchir des défauts du revêtement et de déterminer ainsi ses caractéristiques électriques intrinsèques. Une exploitation du spectre d'impédance conduit alors à la capacité et la résistivité du film. Le recours à cette technique a déjà été mentionné pour la caractérisation des propriétés diélectriques de revêtements polymères [17, 18].

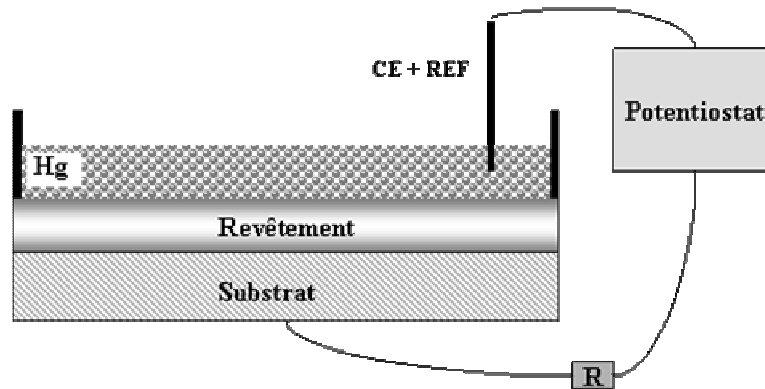


Figure 3.8 : Principe de la cellule à 2 électrodes avec nappe de mercure.

Le spectre d'impédance électrique correspondant est présenté figure 3.9.

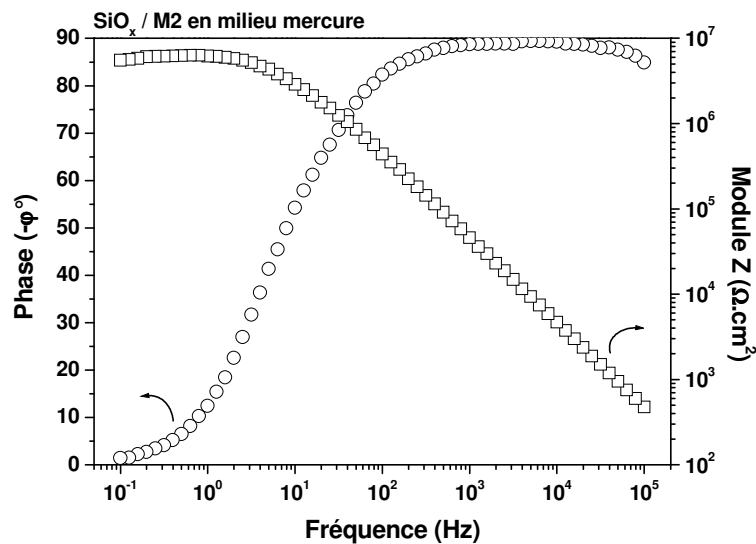
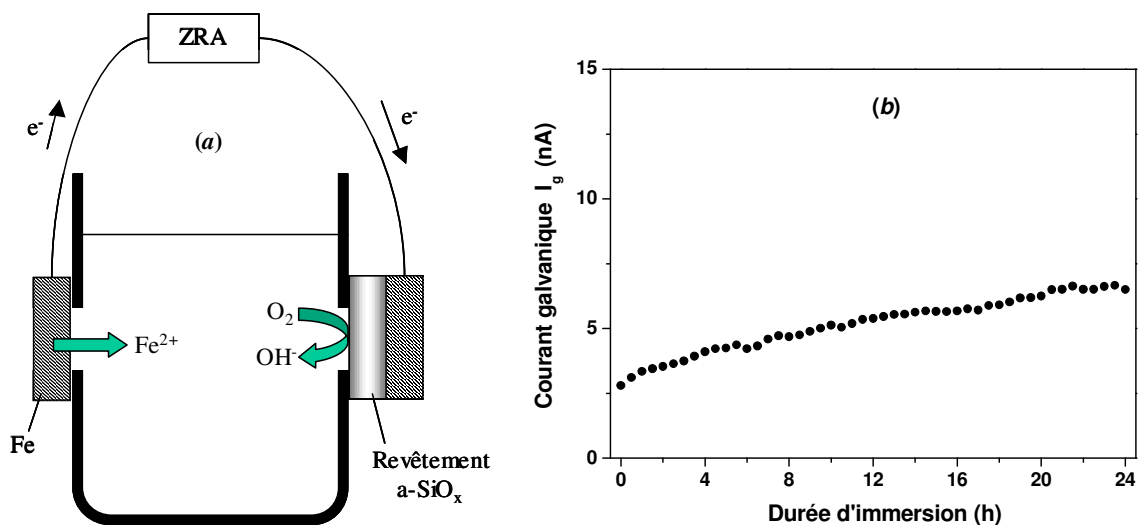


Figure 3.9 : Spectroscopie d'Impédance Electrique (formalisme de Bode) du revêtement a-SiO<sub>x</sub> en milieu mercure.

L'allure du graphe nous suggère que le revêtement a-SiO<sub>x</sub> ne présente pas un comportement purement capacitif. Le diagramme de Bode indique la présence d'une seule constante de temps caractéristique du film. Due à sa forte tension de surface, le mercure ne peut pas pénétrer dans les pores, et la valeur de l'impédance à basse fréquence indique ainsi la résistance intrinsèque du revêtement  $R_{rev}$ . L'épaisseur du film étant de 600 nm sur l'acier, on

peut déduire une résistivité du revêtement d'environ 100 GΩ.cm, cette valeur étant cohérente avec celle déterminée par Pfuch *et al.* [19]. Elle est cependant inférieure à la valeur théorique de la silice pure (10<sup>16</sup> Ω.cm), cet écart pouvant être attribué à la présence d'impuretés comme le carbone par exemple (*cf.* figure 3.3). La capacité mesurée du revêtement est par ailleurs d'environ 4,1 nF/cm<sup>2</sup>.

La résistivité du revêtement semble donc assez élevée, ce qui risque d'influer sur un éventuel effet galvanique mis en jeu entre le revêtement et le substrat [20, 21]. Pour mesurer ce courant galvanique, l'acier revêtu de silice a été connecté à l'acier nu (figure 3.10(a)). Le courant traversant ces électrodes a été mesuré au cours du temps par un ampèremètre à résistance nulle ("Zero Resistance Ammeter", ZRA).



**Figure 3.10 :** (a) Dispositif de mesure du courant galvanique –  
(b) Courant galvanique enregistré entre le substrat et l'acier revêtu a-SiO<sub>x</sub>

La valeur du courant galvanique, de l'ordre de 5 nA, est négligeable en regard du courant de corrosion anodique d'environ 30 μA de l'acier. Le revêtement a-SiO<sub>x</sub> semble donc suffisamment peu conducteur pour supprimer tout couplage galvanique avec le substrat. Le mécanisme de protection qu'apporte le dépôt de silice amorphe est donc de type barrière.

Nous avons vu que le revêtement satisfaisait à toutes les conditions nécessaires à une bonne protection vis-à-vis de la corrosion de l'acier, à savoir une bonne inertie, une infime porosité, et une résistivité électrique très élevée. Cependant, la protection de ce type de dépôt devant être durable, il a paru intéressant d'étudier la pérennité de l'effet protecteur du revêtement pour de longues durées d'immersion.

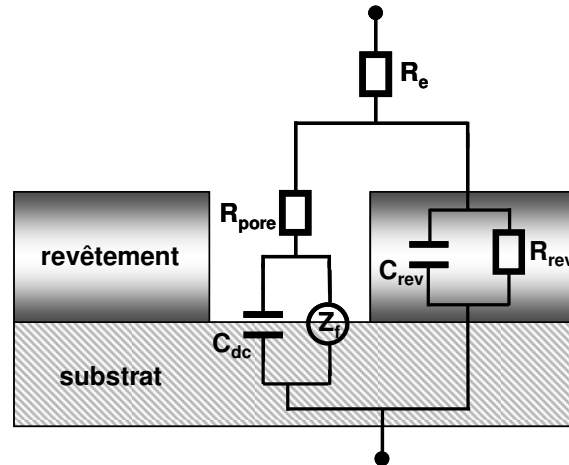
### **II-3 Modélisation interfaciale et tenue à la corrosion en fonction du temps d'immersion**

Dans ce paragraphe, et compte tenu des résultats obtenus, nous proposons une modélisation de l'interface de l'électrode par un circuit électrique équivalent couramment employé dans le cas des revêtements poreux [22-24]. L'interprétation théorique des mesures d'impédance électrochimique s'appuiera sur des modèles réactionnels, dont nous analyserons l'évolution en fonction du temps d'immersion. Cette étude nous permettra en outre d'évaluer la pérennité de la tenue à la corrosion de l'acier revêtu par a-SiO<sub>x</sub>.

Nous introduirons ensuite le concept de relaxation dipolaire couramment utilisé pour les revêtements organiques. L'établissement d'un tel modèle pour les revêtements a-SiO<sub>x</sub> révélera la qualité du dépôt. L'application de ce second modèle sera justifiée par la comparaison des impédances théoriques et expérimentales, et des valeurs déduites de ce modèle.

#### ***1<sup>er</sup> modèle physique : un revêtement poreux***

Les mesures d'impédance ont été réalisées au potentiel libre par l'application d'une modulation sinusoïdale d'amplitude 10 mV à une fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz. Les résultats expérimentaux ont été interprétés sur la base du circuit électrique équivalent présenté figure 3.11.



**Figure 3.11** : Schéma représentatif d'un revêtement présentant un défaut, et circuit électrique équivalent général utilisé pour modéliser le système.

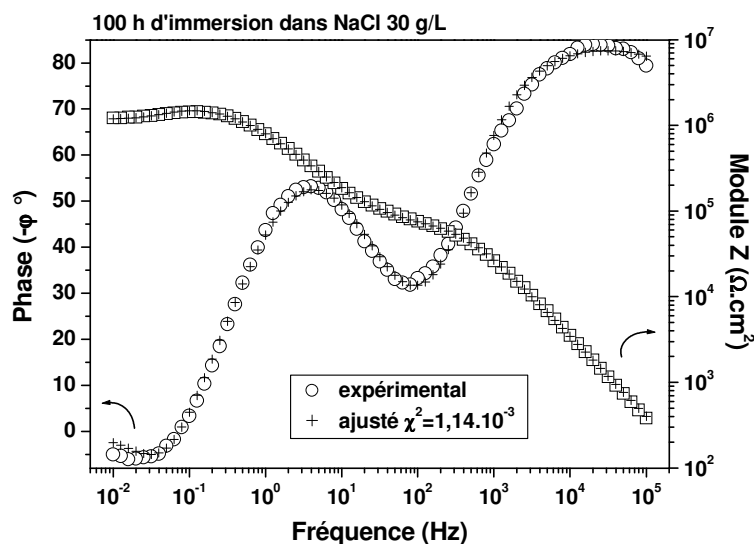
Ce circuit comprend les éléments suivants :

- $R_e$  représente la résistance de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Des mesures par conductimétrie ont permis de fixer ce paramètre à  $20 \Omega$  pour la simulation d'un  $\text{cm}^2$  d'électrode de travail.
- $R_{\text{pore}}$  représente la résistance électrique de transfert ionique à travers les pores débouchants du revêtement.
- $R_{\text{rev}}$  et  $C_{\text{rev}}$  correspondent respectivement aux caractéristiques électriques intrinsèques du revêtement : résistance et capacité. En milieu électrolytique conducteur,  $R_{\text{rev}}$  est masquée par la faible valeur de  $R_{\text{pore}}$ .
- $C_{\text{dc}}$  est la capacité de double couche à l'interface substrat / électrolyte.
- Enfin, l'impédance faradique  $Z_f$  est composée de la résistance de transfert de charge  $R_{\text{tc}}$ , en série avec une impédance liée aux phénomènes basses fréquences, que nous avons modélisée par une résistance et une inductance en parallèle (RL) [25-28].

L'impédance correspondante  $Z(\omega)$  du circuit équivalent précédent est

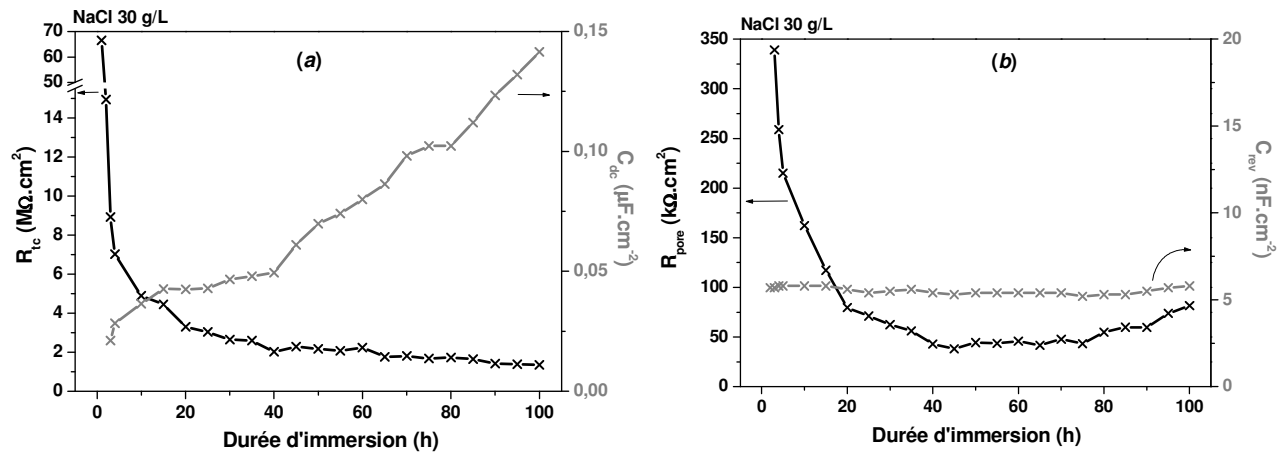
$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{j\omega C_{\text{rev}} + \frac{1}{R_{\text{pore}} + \frac{Z_f}{1 + j\omega C_{\text{dc}} Z_f}}}$$

La figure 3.12 montre le diagramme de Bode de l'acier revêtu, obtenu après 100 h d'immersion en milieu NaCl 30 g/L.



**Figure 3.12** : Diagramme de Bode expérimental et simulé de l'acier revêtu après 100 h d'immersion en milieu NaCl.

Nous distinguons clairement deux constantes de temps. La constante observée à haute fréquence traduit les propriétés du revêtement, tandis que celle à basse fréquence est reliée à l'interface métallique. De manière à considérer séparément la contribution de chaque élément en fonction du temps d'immersion, les paramètres déduits des spectres d'impédance d'après le circuit équivalent de la figure 3.11, ont été représentés distinctement figures 3.13(a) et 3.13(b), et traduisent respectivement la réponse électrochimique du substrat et du revêtement.



**Figure 3.13** : Evolution (a) de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ), de la capacité double couche ( $C_{dc}$ ) – (b) de la résistance de l'électrolyte au sein des pores ( $R_{pore}$ ), et de la capacité du revêtement ( $C_{rev}$ ) en fonction du temps d'immersion en milieu NaCl 30 g/L.

Après quelques heures d'immersion, l'électrolyte n'a pratiquement pas encore pénétré le revêtement, et l'absence de chemins de conduction vers le métal sous jacent explique les valeurs très élevées de  $R_{tc}$  et  $R_{pore}$ . On observe ensuite une diminution de  $R_{tc}$  concomitante à l'accroissement de  $C_{dc}$ . La résistance de transfert de charge rend compte de la surface de contact entre l'électrolyte et le métal. Or, les propriétés intensives (indépendantes de la surface) du système ne changent pas pour un produit  $R_{tc} \times C_{dc}$  constant. L'évolution antagoniste de ces deux paramètres traduit donc en fait un seul et même effet : l'accroissement de la surface du substrat en contact avec l'électrolyte. Néanmoins, la résistance de transfert de charge reste importante (1,5  $M\Omega \cdot cm^2$ ) même après 100 h d'immersion. Dans un tel environnement, cette valeur très élevée indique le caractère très protecteur du revêtement vis-à-vis de la corrosion. De même, la valeur de la capacité de la double couche  $C_{dc}$  est très faible ( $< 0,15 \mu F \cdot cm^2$ ), et révèle que seule une infime partie de la surface de l'acier revêtu est impliquée dans les réactions électrochimiques.

La figure 3.13(b) concerne plus particulièrement les paramètres physiques du revêtement a-SiO<sub>x</sub>, déduits du domaine hautes fréquences. En premier lieu, la faible variation de la capacité diélectrique du revêtement  $C_{rev}$  confirme bien le maintien de l'inertie chimique, établie précédemment par RQCM. Nous n'observons pas en effet de modification chimique ni de dégradation du revêtement, qui se traduiraient respectivement par une augmentation de la permittivité  $\epsilon$  ou une diminution de l'épaisseur  $e$  du film. La capacité reste constante à environ 5,5  $nF/cm^2$  quelle que soit la durée d'immersion. Cette valeur est légèrement



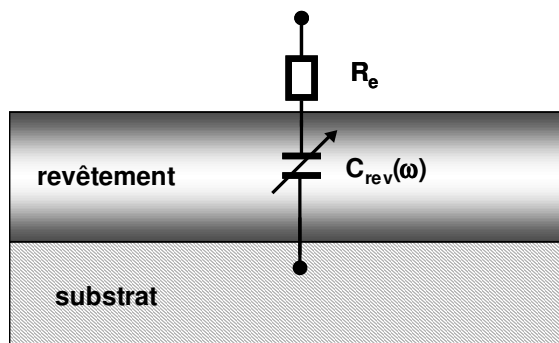
supérieure à celle mesurée en cellule mercure (4,1 nF/cm<sup>2</sup>). Selon Duval *et al.*, cette différence serait expliquée par la faible mouillabilité du mercure qui ne lui permettrait pas d'épouser totalement tous les contours du revêtement, et sous-estimerait la surface réellement exposée [29].

L'autre paramètre associé au film est  $R_{\text{pore}}$ . Il représente la résistance de l'électrolyte contenu dans le pore. Après un long temps d'immersion, une valeur très élevée supérieure à 50 kΩ.cm<sup>2</sup> est mesurée. Or les chemins de conduction, qui permettent à l'électrolyte d'établir un contact direct avec le substrat, conduisent en général à des valeurs largement inférieures à 10 kΩ.cm<sup>2</sup>. Dans notre cas, 2 hypothèses sont donc à envisager : soit notre revêtement est exempt de pore mais présente une certaine perméabilité (potentiel mesurable), soit ces derniers sont de taille infime et capable de limiter l'accès à l'électrolyte [30]. La conductivité dans de tels "nanopores" serait alors très faible. Ces hypothèses sont appuyées par l'analyse AFM haute résolution (figure 3.7).

L'absence de chemins de conduction ( $R_{\text{pore}}$  très élevée), ainsi que la très faible surface métallique exposée ( $C_{\text{dc}}$  très faible), nous ont amenés à modéliser le dépôt de silice par un revêtement "parfait", dénué de défauts.

### ***2<sup>ème</sup> modèle physique : un revêtement sans défauts***

Malgré la faible épaisseur du revêtement, les impédances mesurées sont très élevées. Ceci peut-être expliqué par un revêtement exempt de défauts, et la modélisation de l'interface avec une conduction ionique à travers une porosité débouchante n'est alors pas la mieux appropriée. Dans le cas idéal, le revêtement se comporte comme un diélectrique parfait, et l'interface peut-être modélisée par un circuit électrique RC en série. Nos revêtements ne présentent pas cependant un comportement purement capacitif, et nous avons donc considéré les phénomènes de relaxation dipolaire, qui apparaissent plus généralement dans les revêtements épais polymères [31-34]. Le comportement barrière du dépôt a-SiO<sub>x</sub> sur l'impédance électrochimique a ainsi été représenté par le modèle physique de la figure 3.14.



**Figure 3.14** : Schéma électrique équivalent d'un revêtement isolant sans défauts débouchants.

Ce modèle comprend une résistance de l'électrolyte  $R_e$ , en série avec une capacité du revêtement  $C_{rev}(\omega)$  dépendante de la fréquence excitatrice. En considérant l'équation du condensateur plan, cette capacité peut être reliée aux propriétés diélectriques du revêtement par la relation :

$$C_{rev}(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega)\varepsilon_0 S}{e}$$

où  $\varepsilon(\omega)$  correspond à la permittivité du revêtement dépendante de la fréquence,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $S$  la surface exposée, et  $e$  l'épaisseur du revêtement.

Dans un solide, lorsqu'une molécule ou un groupement d'atomes possède un moment dipolaire permanent, et qu'un champ électrique est appliqué au système, tous les dipôles, pris individuellement, tendent à s'orienter dans la direction du champ. C'est le phénomène de polarisation d'orientation dipolaire, qui apparaît essentiellement dans les solides amorphes très visqueux. Toutefois, les molécules étant en interaction thermique, l'agitation moléculaire tend à s'opposer à l'orientation des dipôles due au champ. Le passage de l'état non polarisé en absence de champ électrique à un état polarisé en équilibre avec le champ n'est pas un phénomène instantané. En effet, un certain retard à l'établissement de la polarisation se manifeste à cause de l'inertie du mouvement des dipôles. Ce phénomène est appelé relaxation diélectrique. Le modèle de Debye est le modèle le plus simple pour la décrire. Il correspond à l'expression :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\omega\tau}$$

Ici,  $\tau$  désigne le temps unique de relaxation dipolaire,  $\varepsilon(\infty)$  est la permittivité infinie à haute fréquence où la contribution des phénomènes de relaxation est négligeable, et  $\Delta\varepsilon$  représente l'amplitude de la dispersion de la relaxation dipolaire.

En général, l'inertie des sites polaires est fortement distribuée. Par conséquent, la constante de temps de relaxation l'est également. On représente cette distribution par l'équation suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (j\omega\tau)^\alpha)^\beta}$$

Cette loi empirique est définie comme la relation d'Havriliak-Negami [35], pour laquelle  $\alpha$  et  $\beta$  constituent des constantes comprises entre 0 et 1. Si  $\beta=1$ , l'équation décrit la dispersion symétrique selon la loi de Cole-Cole [36]. Pour  $\alpha=1$ , la distribution suit la loi asymétrique de Cole-Davidson [37].

Comme nous l'avons vu précédemment, le revêtement a-SiO<sub>x</sub> n'est pas complètement isolant, et présente une certaine conduction intrinsèque. Ainsi, nous avons considéré la pseudo-permittivité  $\varepsilon^*(\omega)$  prenant en compte à la fois le terme de relaxation et celui de conduction [38]. On peut montrer que  $\varepsilon^*(\omega)$  peut être exprimé par :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\omega) + \frac{1}{j\varepsilon_0\omega\rho_{\text{rev}}}$$

où  $\rho_{\text{rev}}$  correspond à la résistivité intrinsèque du revêtement. La figure 3.15 montre les spectres d'impédance, expérimental et simulé par cette équation. Les données déduites du spectre sont reportées tableau 3.3.

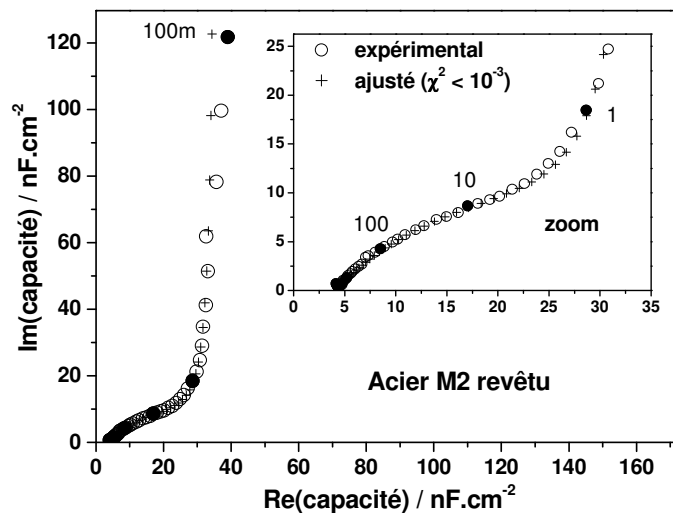


Figure 3.15 : Pseudo-capacité Cole-Cole du revêtement amorphe a-SiO<sub>x</sub> en milieu NaCl 30 g/L (100 h).

Tableau 3.3 : Résultats des paramètres de la pseudo-capacité Cole-Cole..

R <sub>e</sub> (fixée)	α	β	τ	C(∞)	ΔC	ρ <sub>rev</sub>
20 Ω.cm <sup>2</sup>	0,55	1	0,03 s	4,1 nF/cm <sup>2</sup>	32,6 nF/cm <sup>2</sup>	~220 GΩ.cm

La figure 3.15 indique un bon ajustement des valeurs expérimentales et simulées. Le résultat de la simulation donnant un paramètre β de 1 indique qu'une distribution de type Cole-Cole est cohérente pour représenter la dépendance fréquentielle de la capacité. La limite haute fréquence de la capacité Cole-Cole C(∞) est d'environ 4.1 nF/cm<sup>2</sup> ce qui correspond à la valeur de la capacité trouvée avec les mesures à deux électrodes en milieu mercure. D'autre part, une forte dispersion de la relaxation de la polarisation dipolaire ΔC est observée, qui peut provenir des groupements organiques contenus dans la couche, et induisant une polarisation d'orientation. Enfin, le modèle de relaxation diélectrique dans le cas de revêtement a-SiO<sub>x</sub> exempt de pores est également validé par la résistivité du film, de l'ordre de grandeur de celle déduite des mesures intrinsèques.

Nous avons ainsi analysé l'acier revêtu par deux modèles physiques, l'un considérant un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal, l'autre considérant un revêtement exempt de défauts.

Le premier modèle indique des phénomènes de conduction au travers d'une porosité très limitée. Le second modèle nécessite la prise en compte d'un terme de conduction liée au revêtement. Ce terme ne masque cependant pas le phénomène de relaxation dipolaire. Les deux modèles de l'acier revêtu par un dépôt PACVD  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub> présentent donc des imperfections, et la description réelle du système nécessite leur analyse complémentaire. L'interprétation physico-chimique des phénomènes associés aux éléments reste cependant valable et, quel que soit le modèle, rend compte d'une excellente résistance à la corrosion de l'acier revêtu.

## II-4 Conclusion

L'élaboration par PACVD de revêtement à partir du précurseur TEOS a permis d'obtenir un revêtement de silice amorphe  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> dense, homogène et sans défaut. Le pouvoir protecteur de ces revêtements vis-à-vis de la corrosion est très élevé. Le dépôt présente une bonne adhérence, une inertie chimique et électrochimique en solution NaCl, ainsi qu'une très faible porosité. Les caractéristiques isolantes de ce revêtement sont à la base de ses performances exceptionnelles en terme de résistance contre la corrosion, empêchant tout couplage galvanique avec le substrat. Le revêtement agit donc comme une couche barrière. De plus, les essais électrochimiques en immersion prolongée en milieu salin indiquent que la protection apportée par ce type de dépôt est stable et durable. Quel que soit le modèle retenu pour représenter l'interface, il apparaît que l'accès de l'électrolyte jusqu'au substrat corrodable est extrêmement limité.

De manière à élargir le domaine d'étude d'un tel revêtement, nous avons analysé l'efficacité des films  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub> à protéger des substrats de type "passivable" contre la corrosion localisée. L'influence du dépôt sur les propriétés passives en milieu NaCl a été étudiée sur deux matériaux couramment employés, un acier inoxydable type AISI 304 et un alliage d'aluminium type Al5005.

### III – COMPORTEMENT SUR ACIER INOXYDABLE

L'application d'un revêtement protecteur est efficace vis-à-vis de la dissolution d'un métal actif, et permet une diminution notable de sa densité de courant de corrosion en limitant sa surface exposée.

Cependant, la plupart des métaux et alliages résistant bien à la corrosion sont à l'état passif : aciers inoxydables, alliages à base de nickel et de chrome, titane, aluminium etc. Ces métaux possèdent en surface une couche mince d'oxyde ou d'hydroxyde, le film passif, qui isole le métal de l'électrolyte. L'épaisseur de ce film atteint typiquement 2 à 3 nm. Lorsqu'un métal passif se dissout (dissolution passive), les cations formés à l'interface métal-film migrent à travers le film passif jusqu'à l'interface film-électrolyte. Là, ils se dissolvent dans la solution, sous forme hydratée. La densité de courant passif  $i_p$ , généralement très faible, caractérise alors la vitesse de dissolution du métal passivé.

Les matériaux passifs sont cependant sensibles à la corrosion localisée. En présence d'halogénures, tels que les chlorures, les métaux perdent leur passivité au-dessus d'un certain potentiel, appelé potentiel de piqûre  $E_p$ . La dépassivation locale résulte de l'interaction de certains anions agressifs avec le film passif. L'amorçage est lié à la détérioration locale du film. La dissolution anodique se produit alors au niveau des points faibles de la surface, ce qui provoque localement des conditions plus agressives et accélère la corrosion localisée [39, 40]. La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable est due à une couche d'oxyde, riche en chrome, qui se forme naturellement à la surface de l'acier. L'application d'un revêtement protecteur élaboré par PVD [41, 42] ou par voie sol gel [43-45] permet d'améliorer sensiblement les caractéristiques de l'acier inoxydable. Wang *et al.* ont montré que l'effet barrière d'une couche isolante de conversion sur l'acier AISI 304 permet de retarder l'amorçage des piqûres [46].

Pour notre part, nous avons analysé l'influence d'une couche PACVD barrière de silice amorphe sur le comportement électrochimique d'un acier inoxydable austénitique type AISI 304 (tableau 3.4).

**Tableau 3.4 :** Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 304.

Eléments	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
% massique	0,08	2,00	1,00	18,0- 20,0	8,0 – 10,5	0,045	0,03

### III-1 Amélioration des propriétés passives de l'acier inoxydable

Dans le cas de l'acier inoxydable, la croissance des piqûres est très rapide. La résistance à la corrosion localisée est donc contrôlée par l'étape d'amorçage détectée par le potentiel de piqûre  $E_p$ . L'effet du revêtement protecteur PACVD sur l'amélioration à la résistance à la corrosion localisée, a été déterminé à partir de ce paramètre crucial évalué à partir de courbes anodiques de polarisation cyclique.

#### *Courbes de polarisation cyclique*

Les courbes anodiques de polarisation cyclique à faible vitesse de balayage (10 mV/min) permettent de déterminer qualitativement la sensibilité d'un alliage vis-à-vis de la corrosion localisée (corrosion par piqûre et par effet de crevasse) [47]. L'électrode est polarisée anodiquement jusqu'à ce que la densité de courant atteigne le seuil de 0,1 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de piqûre  $E_p$ , la densité de courant passif  $i_p$ , et le potentiel de repassivation des piqûres formées  $E_{rep}$  ont été déterminés à partir des courbes expérimentales effectuées sur l'acier inoxydable revêtu d'un dépôt a-SiO<sub>x</sub> (figure 3.16).

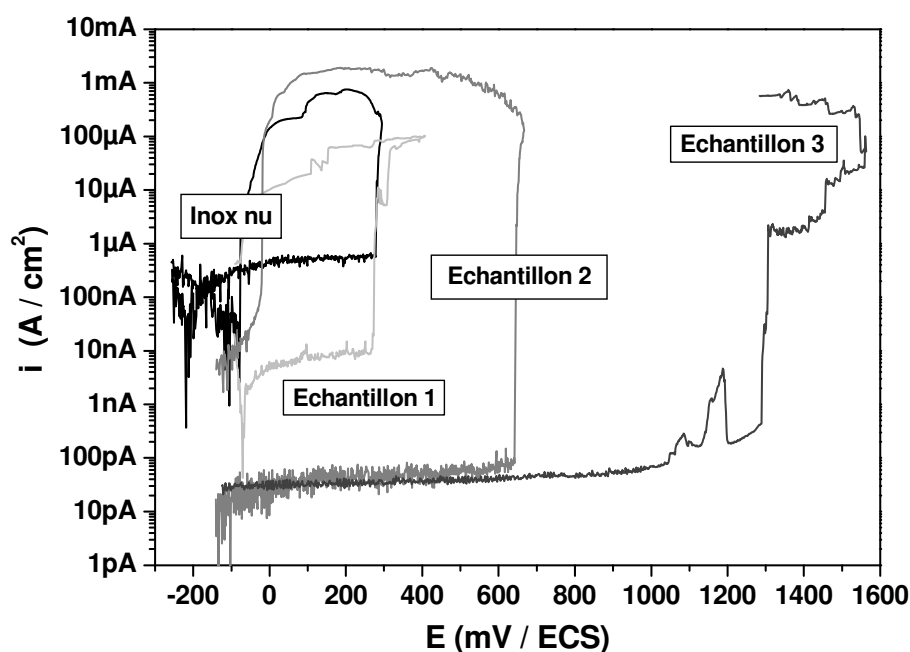


Figure 3.16 : Polarisation cyclique anodique de l'acier inoxydable nu et revêtu (échantillon 1, 2 et 3) en milieu NaCl 30 g/L

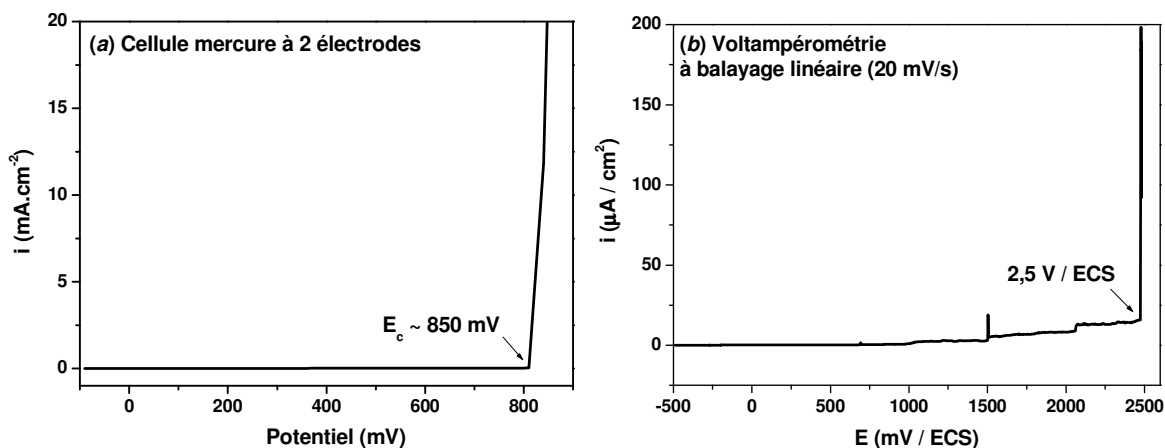
La courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable non revêtu indique, comme attendu, une passivation spontanée (figure 3.16). Le comportement est typique de celui d'un matériau passif, avec un large domaine de passivité, et un potentiel de piqûre élevé aux alentours de +300 mV / ECS. Les fluctuations observées correspondent à un entretien continu (formation /dissolution) de la couche passive. La boucle d'hystérésis traduit la sensibilité de l'acier AISI 304 à la piqûre en présence des ions chlorures Cl<sup>-</sup>.

L'application d'un revêtement base silice permet une protection efficace de l'acier inoxydable vis-à-vis de la corrosion localisée. Le dépôt barrière maintient le caractère actif (figure 3.6) ou passif du substrat tout en améliorant ses propriétés. Deux comportements électrochimiques ont été distingués.

Pour l'échantillon 1, l'amorçage des piqûres apparaît à un potentiel proche du potentiel de piqûre de l'acier inoxydable non revêtu. La densité de courant passif est réduite de 0,5 µA/cm<sup>2</sup> pour l'acier nu à environ 5 nA/cm<sup>2</sup> pour l'acier revêtu. Cette diminution du courant passif apparent est liée à la très faible surface de l'acier inoxydable de l'échantillon 1 en réel contact avec l'électrolyte à travers un défaut traversant du revêtement [48].

Pour les échantillons 2 et 3, le revêtement est "exempt" de défauts. Un large plateau à environ 50 pA/cm<sup>2</sup> est observé. Les potentiels de piqûre sont décalés, pour ces échantillons, à respectivement environ +600 mV et + 1300 mV / ECS. Le palier de passivation demeure donc pour des potentiels qui atteignent probablement la rigidité diélectrique du revêtement de la silice amorphe. La différence entre le potentiel de piqûre mesuré pour ces deux échantillons proviendrait de la disparité couramment observée pour les mesures de rigidité diélectrique. Ces valeurs de potentiels sont en outre en accord avec nos mesures de claquage diélectrique effectuées à l'aide d'un montage à deux électrodes en milieu mercure (*cf.* figure 3.8). Ces dernières (figure 3.17(a)) indiquent une rigidité diélectrique de la silice amorphe d'environ 1,4 MV/m, valeur légèrement inférieure à celles reportées dans la littérature [49-51]. Pour obtenir une valeur cohérente avec nos essais conduits en solution saline, des mesures de voltampérométrie à balayage linéaire ont également été utilisées dans ce milieu pour mesurer le potentiel de claquage de la couche (figure 3.17(b)). En effet, à des vitesses de balayage très élevées (20 mV/s en l'occurrence), l'on peut considérer que la réponse électrochimique du système dans ce régime non stationnaire rendrait compte de phénomènes interfaciaux. Ces mesures indiquent un claquage de la couche en milieu NaCl à environ 2,5 V / ECS, ce qui est conforme à la valeur obtenue pour l'acier revêtu.





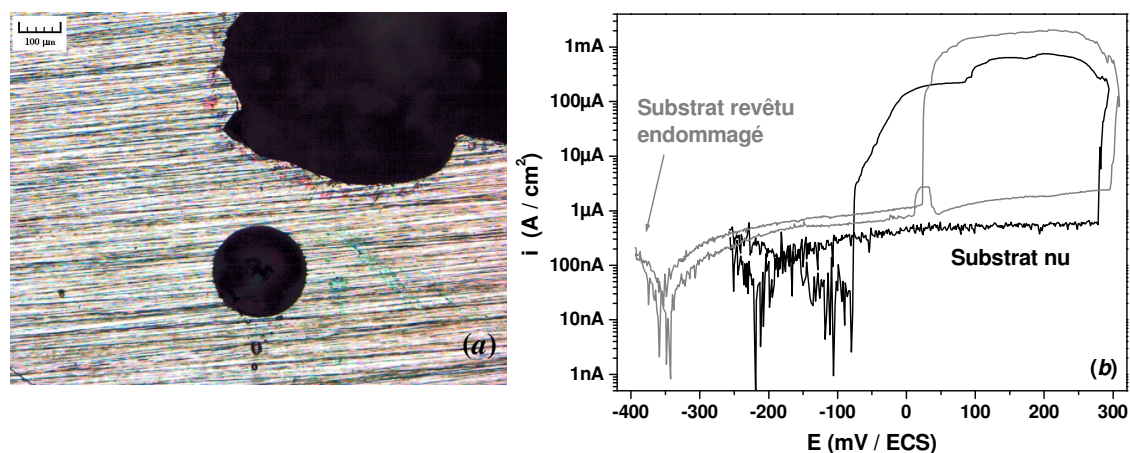
**Figure 3.17** : Estimation de la rigidité diélectrique du revêtement a-SiO<sub>x</sub> à partir :  
 (a) d'un montage mercure à 2 électrodes – (b) de la voltampérométrie à balayage linéaire.

A des potentiels si élevés, le film passif en contact de l'électrolyte est immédiatement détruit. La densité de courant local devient alors extrêmement élevée (figure 3.16). Ainsi, durant le balayage retour, le substrat réagit comme un matériau actif, ce qui implique une croissance continue des piqûres sans possibilité de repassivation. Dans le cas de l'échantillon 3, l'arrêt brutal du courant après le claquage de la couche protectrice indiquerait un bouchage du défaut nouvellement crée par les produits de corrosion.

Concernant les aciers revêtus, les cinétiques des réactions sont tellement faibles que le potentiel de corrosion inhérent à la conduction n'a pas de réelle signification physique. La concentration localement variable d'espèces oxydantes peut en effet entraîner une variation importante du potentiel.

En résumé, le déplacement plus ou moins positif du potentiel de piqûre traduit le pouvoir plus ou moins protecteur du revêtement. Nous avons vu que des revêtements PACVD a-SiO<sub>x</sub> exempts de défauts permettent d'améliorer grandement la protection de l'acier inoxydable vis-à-vis de la corrosion localisée. Mais même en présence d'un revêtement défectueux, l'acier revêtu garde au pire les caractéristiques passives initiales du substrat.

La figure 3.18 a trait à l'échantillon 3, après son endommagement.



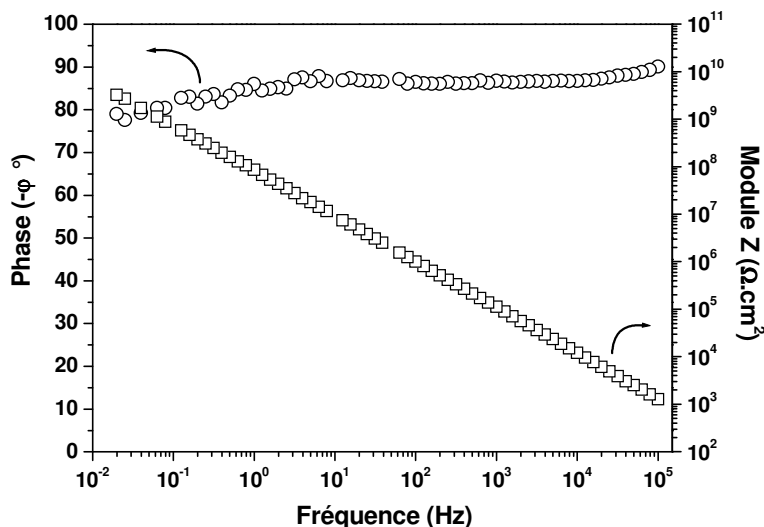
**Figure 3.18** : (a) Métallographie optique d'un acier inoxydable revêtu après endommagement (échantillon 3 après essai) – (b) Courbe de polarisation cyclique correspondante.

La courbe indique un excellent comportement électrochimique, en dépit de l'endommagement sévère du matériau. Le potentiel de piqûre est identique à celui de l'acier inoxydable nu, avec un nombre inchangé de piqûres macroscopiques. Ainsi, les piqûres induites lors du second balayage auraient germé sur les piqûres préexistantes résultant du premier essai. Dans un environnement pouvant fournir assez d'oxygène, la couche passive se reconstituerait donc. Les propriétés d'autopassivation de l'alliage métallique ne sont donc pas altérées par la présence du dépôt.

Des essais d'impédancemétrie sur un acier inoxydable revêtu ont été effectués de manière à préciser l'analyse du mécanisme de protection du revêtement. Cette technique fournit des informations moyennées sur la totalité de la surface, et la nature aléatoire de la corrosion par piqûre [52, 53] rend difficile son interprétation [54]. Elle permet cependant de rendre compte des réactions ayant lieu à l'interface métal / électrolyte [55, 56].

### ***Spectroscopie d'Impédance Electrochimique***

Le diagramme de Bode de l'acier inoxydable protégé par un dépôt  $a\text{-SiO}_x$  indique un comportement purement capacitif (figure 3.19), révélant un blocage des réactions à la surface.



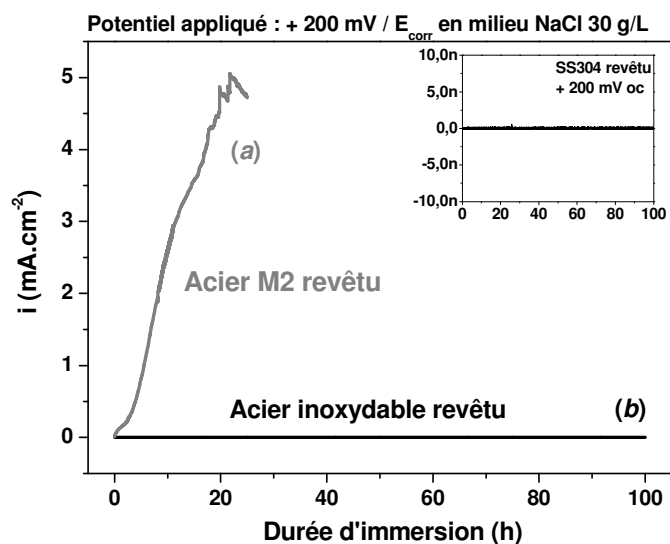
**Figure 3.19** : Diagramme de Bode d'un acier inoxydable revêtu par un dépôt PACVD a-SiO<sub>x</sub>.

Le prétraitement plasma hydrogène, avant le dépôt PACVD de silice, permettrait un nettoyage de la surface sans éliminer la couche passive de l'acier inoxydable. Un film passif demeure donc sous le revêtement, expliquant le maintien de la passivité associée. La capacité déduite du diagramme de la figure 3.19 indique une valeur de 4,2 nF/cm<sup>2</sup>. La capacité mesurée correspond essentiellement à la capacité du film beaucoup plus faible que celle de la fine couche passive. Ce film passif protège la surface du substrat qui serait éventuellement en contact avec l'électrolyte, rendant le modèle du revêtement poreux inadéquat.

### III-2 Interprétation du pouvoir protecteur

Les revêtements amorphes base silice permettent d'améliorer grandement le comportement passif des aciers inoxydables. L'amorçage des piqûres est retardé, la rigidité diélectrique du revêtement se substitue au potentiel de piqûre de l'acier inoxydable. Le maintien du palier de passivation à des potentiels très élevés indique l'absence d'un contact direct entre l'électrolyte et le substrat, puisqu'à de tels potentiels, l'acier inoxydable en contact avec le milieu devrait immédiatement se dépassiver.

Cependant, comme nous le montre la figure 3.20 réunissant les aciers M2 et 304 revêtus et polarisés anodiquement, le dépôt PACVD conserve le caractère actif / passif de chaque substrat, révélant une réaction électrochimique du substrat avec la solution électrolytique.



**Figure 3.20** : Chronoampérométrie (a) d'un acier M2 revêtu – (b) d'un acier inoxydable revêtu par un dépôt PACVD a-SiO<sub>x</sub> sous un potentiel de + 200 mV / E<sub>corr</sub>.

Les courbes de chronoampérométrie montrent que l'amélioration du potentiel de piqûre n'est pas simplement due à l'effet barrière du revêtement. Dans le cas d'un substrat actif, un écaillage apparaît. En revanche, la présence d'une couche passive sous le revêtement empêche une telle dégradation. Le revêtement améliore ainsi les caractéristiques apparentes de la couche passive, tandis que le film passif préserve le revêtement d'un écaillage.

Pour un revêtement exempt de défauts, l'accès des ions chlorures, à l'origine de la destruction locale du film passif, est très limité, ce qui permet de maintenir la stabilité de la couche même pour des potentiels très élevés, tout en gardant le caractère actif / passif du substrat [57]. Cette analyse confirme notre étude sur l'acier M2, à savoir un effet barrière du revêtement qui limite grandement l'accès de l'électrolyte vers le substrat.

### III-3 Conclusion

Les revêtements base silice protègent efficacement l'acier inoxydable contre la corrosion localisée en améliorant sa passivation. Nous avons vu qu'il permettait :

- de maintenir le caractère passif du substrat,
- de diminuer fortement la densité de courant passif,
- de retarder l'amorçage et la propagation des piqûres, limités par la rigidité diélectrique du revêtement.

Ces performances ont été expliquées sur la base d'un revêtement barrière dénué de défauts, avec une porosité débouchante si faible que l'environnement agressif ne permet pas d'altérer le film passif.

Nous avons voulu étudier l'influence du revêtement sur un autre type de substrat "passivable" en solution NaCl, l'alliage d'aluminium Al5005, pour lequel le critère principal de résistance à la corrosion n'est pas l'amorçage mais plutôt la propagation des piqûres.

#### IV – COMPORTEMENT DE L'ALUMINIUM REVETU

Les premières applications de l'aluminium dans l'industrie alimentaire datent du début du XX<sup>e</sup> siècle, notamment dans les ustensiles de cuisine où il a progressivement remplacé le cuivre étamé. Sa bonne conductivité thermique, sa relative facilité de mise en forme, son innocuité et son inertie vis-à-vis des aliments combinées à une faible densité expliquent la place privilégiée qu'il occupe dans ce secteur.

L'alliage EN AW-5005 [AlMg1] (selon la norme européenne EN 573) a été un des substrats proposés par la société TEFAL pour l'étude du revêtement SiO<sub>2</sub>. C'est un alliage au magnésium de composition chimique portée tableau 3.5 :

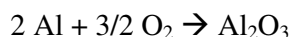
**Tableau 3.5 :** Composition chimique de l'alliage Al 5005.

Eléments	Mg	Fe	Si	Zn	Cu	Mn
% massique	0,5 – 1,1	0,7	0,3	0,25	0,2	0,2

Cet alliage à durcissement par écrouissage présente une bonne propriété mécanique, une bonne aptitude au soudage et une bonne tenue à la corrosion. De manière à bien comprendre l'interprétation de notre étude expérimentale concernant l'influence d'un dépôt de silice barrière sur les propriétés de ce matériau passif, nous allons rappeler quelques généralités concernant les alliages d'aluminium.

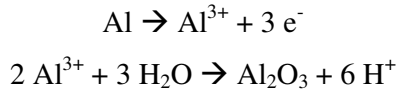
##### IV-1 Considérations générales

L'aluminium est un métal très oxydable. Le potentiel normal du couple Al<sup>3+</sup>/Al est de -1,66 V / ENH. Sa grande réactivité induit la formation spontanée, notamment à l'air, d'un film d'oxyde à sa surface suivant la réaction :

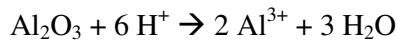


L'énergie libre de cette réaction d'oxydation, - 1675 kJ.mol<sup>-1</sup>, est l'une des plus élevée qui soit, ce qui explique sa formation très rapide, de l'ordre de la milliseconde. Ce film confère une très grande stabilité à l'aluminium en milieu oxydant, qui présente le comportement d'une passivation spontanée. On peut rendre cette couche d'oxyde naturelle plus épaisse par

anodisation. Pour des surtensions anodiques, l'aluminium s'oxyde en effet selon les réactions :



Cependant, en milieu très acide ou très alcalin, la solubilité du film d'oxyde naturel de l'aluminium est grande. Elle s'effectue, en milieu acide, selon la réaction suivante :



La corrosion se développe alors sous forme de micropiqûres distribuées de manière homogène, et se traduit par une diminution d'épaisseur uniforme et régulière sur toute la surface du métal. La formation du film d'oxyde est alors le résultat de la compétition entre la réaction d'anodisation de l'aluminium et la dissolution de l'oxyde liée à la réactivité de l'électrolyte [58].

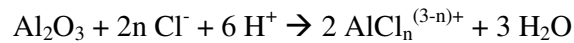
a) En milieu neutre, la croissance de la couche d'alumine s'arrête à partir d'une certaine épaisseur lorsque sa résistance devient suffisamment importante pour empêcher tout échange électronique [59]. Les films sont alors minces, compacts et très isolants.

b) A l'opposé, les films obtenus en présence d'un électrolyte présentant une forte action dissolvante comme HCl sont poreux et présentent une faible adhérence.

c) Enfin, pour une dissolution moyenne comme en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, il se forme initialement un film très mince et compact appelé couche barrière. Cette dernière se dissout ensuite localement pour donner naissance à des pores qui permettent l'accès continu du courant au métal de base autorisant la croissance du film d'oxyde. Le film passif présent sur l'aluminium est ainsi généralement composé de deux couches :

- une couche interne d'oxyde anhydre (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) très compacte et très peu conductrice. Sa structure peut être cristalline ou non, et son épaisseur, de l'ordre du nanomètre, dépend de la température.
- Une couche externe poreuse se développant en milieu humide et constituée d'oxydes hydratés (bayerite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,3H<sub>2</sub>O) ou boehmite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O)), dont l'épaisseur dépend du milieu et du temps d'exposition.

Le pH n'est cependant pas le seul paramètre à prendre en considération pour prévoir la stabilité du film d'oxyde. La présence d'halogénures (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) dans le milieu influence également sur le comportement à la corrosion de l'aluminium. Ces éléments s'adsorbent dans le film d'oxyde menant à une rupture locale aux points faibles de celui-ci. L'interprétation de cette interaction "anion / film" est encore mal connue [60]. Ce phénomène conduit en milieu acide ou basique à une augmentation de la vitesse de dissolution de l'aluminium. En milieu neutre (4 < pH < 9), il constitue la phase d'amorçage du phénomène de piqûre. Il peut être schématisé, en milieu chloruré, par la réaction suivante [61] :



où n est un paramètre dépendant de la concentration en chlorure et du pH.

L'aluminium au fond des piqûres est alors mis à nu. C'est la phase de propagation où intervient une série de mécanismes impliquant les ions chlorures [62].

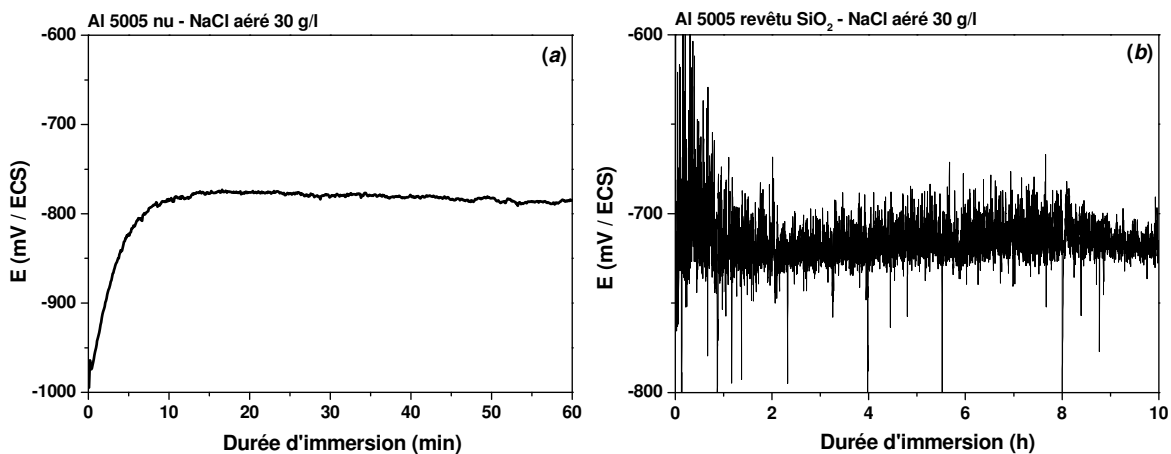
Certains éléments présents dans certains alliages d'aluminium, ajoutés pour l'amélioration des performances mécaniques, peuvent également influencer la sensibilité du matériau à la piqûre. Ainsi, la présence d'un précipité intermétallique plus noble que l'aluminium (Si, Al<sub>3</sub>Ni, Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>3</sub>Fe) à la surface de l'alliage induit une discontinuité du film passif qui, d'une part, favorise la mise à nu de la matrice aluminium, et qui, d'autre part, peut activer un mécanisme de corrosion dans lequel le précipité joue le rôle de site cathodique. Divers modes de corrosion structurale tels que la corrosion intergranulaire, la corrosion sous contrainte ou la corrosion feuilletante peuvent alors être favorisés [63].



## IV-2 Comportement électrochimique de l'alliage 5005 en milieu salin

### *Evolution du potentiel libre*

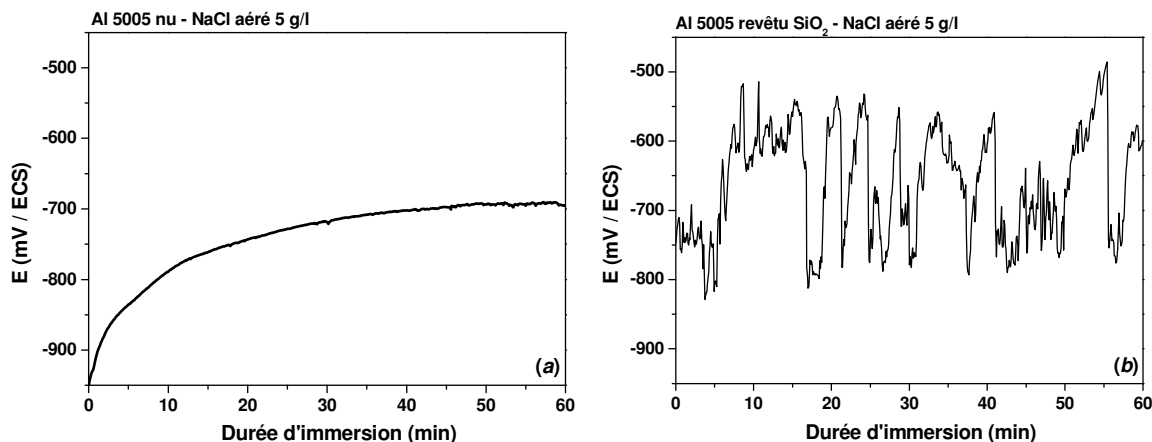
Le suivi du potentiel d'abandon nous renseigne sur la stabilité de la passivation de l'aluminium en milieu NaCl.



**Figure 3.21** : Evolution temporelle du potentiel libre en milieu aéré NaCl 30 g/l :

(a) Al 5005 nu – (b) Al 5005 revêtu SiO<sub>2</sub>.

Le potentiel de l'aluminium nu se stabilise rapidement avec le temps d'immersion (figure 3.21(a)). Le potentiel de l'aluminium revêtu est quant à lui sujet à de très fortes fluctuations (figure 3.21(b)). Le régime stationnaire n'est pas atteint même après 10 h d'immersion. Nous avons donc suivi le potentiel dans un milieu moins chloruré avec une concentration NaCl 5 g/l.

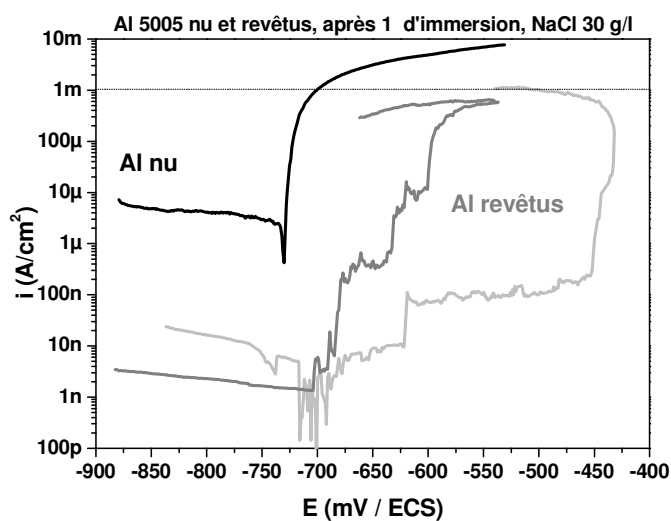


**Figure 3.22** : Evolution temporelle du potentiel libre en milieu aéré NaCl 5 g/l :  
(a) Al 5005 nu – (b) Al 5005 revêtu SiO<sub>2</sub>.

La diminution de la teneur en chlorure n’améliore pas la stabilité du potentiel libre de l’alliage revêtu. La couche passive formée en fond de pores débouchant est très instable, avec des ruptures marquées suivies de repassivations.

### *Courbes de polarisation*

La figure 3.23 présente l’allure des courbes de polarisation de l’aluminium nu et revêtu d’un dépôt de silice.



**Figure 3.23** : Courbes de polarisation de l’alliage Al 5005 nu et revêtu en milieu aéré NaCl 30 g/l.

La forme globale de la courbe de polarisation en milieu chlorure est caractéristique de l'aluminium [64, 65]. Son potentiel de corrosion se situe dans son domaine passif ; dès immersion dans le milieu oxydant, l'aluminium se passive spontanément. Son potentiel de stabilisation est cependant très proche de son potentiel de piqûre. Foley [66] trouve par exemple un écart de seulement 20 mV entre ces deux paramètres. La corrosion par piqûres est ainsi le principal mode de corrosion dans ce milieu. Le changement de pente anodique pour les densités de courant supérieures à  $1 \text{ mA/cm}^2$  est dû à une limitation diffusionnelle de la cinétique.

Des courbes effectuées après 1 h d'immersion sur l'alliage revêtu ont été ajoutées à titre de comparaison, même si l'interprétation de courbes tracées en conditions non stationnaires reste délicate. On aperçoit cependant une amélioration sensible vis-à-vis de la corrosion, la densité de courant est fortement réduite, mais l'accroissement du potentiel de piqûre n'est pas aussi marqué que pour l'acier inoxydable revêtu (figure 3.16). Toutefois, le potentiel de piqûre n'a pas le même sens de prévision sur l'acier inoxydable et sur l'aluminium, pour lequel la corrosion localisée est plutôt contrôlée par l'étape de croissance.

Afin d'évaluer la stabilité de la couche passive au fond des pores de l'alliage 5005 revêtu, nous avons augmenté le caractère dissolvant de l'électrolyte en acidifiant le milieu d'étude. Dans un milieu plus agressif, la structure de la couche passive de l'aluminium est modifiée, et devient poreuse et peu adhérente. Nous avons voulu étudier l'incidence du milieu sur la passivation au fond des pores débouchants.

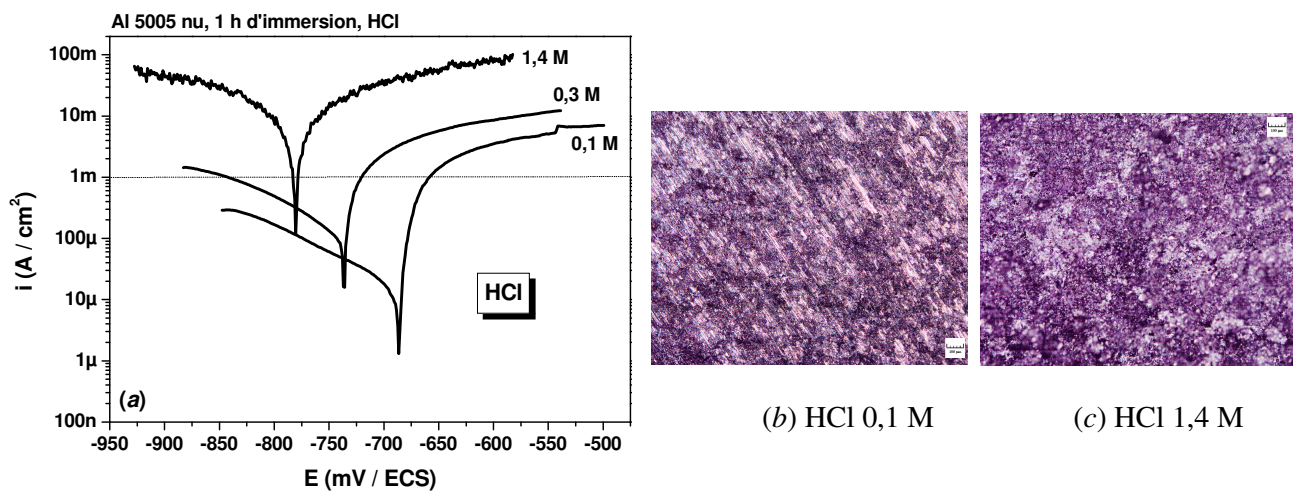
### IV-3 Etude en milieu acide

L'influence du dépôt a-SiO<sub>x</sub> sur la passivabilité de l'aluminium a été évaluée dans différents milieux (NaCl, HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nous avons voulu voir si le revêtement provoquait de manière systématique une instabilité du film passif au fond des pores plus élevée que pour l'alliage non revêtu.

Afin de déterminer la nature du film passif présent en fond de pores en milieu acide, nous allons dans un premier temps étudier le comportement du substrat nu dans un tel milieu.

#### IV-3.1 Comportement du substrat nu

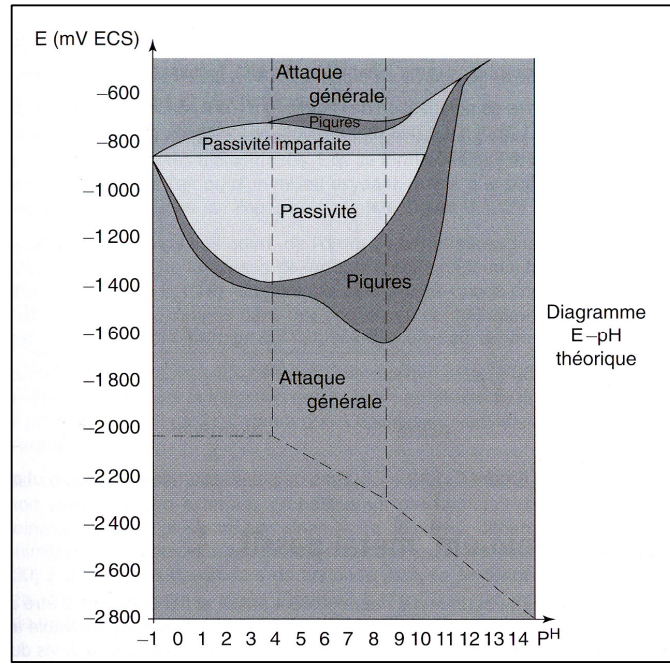
La figure 3.24 montre l'influence de l'acidité sur le comportement électrochimique de l'alliage 5005.



**Figure 3.24 :** (a) Courbes de polarisation du substrat Al 5005 nu en milieu HCl à diverses concentrations – (b) et (c) Métallographies de surface du substrat nu après essai de corrosion en milieu HCl 0,1 M et 1,4 M (agran. X 5).

En milieu HCl, les films passifs sont poreux et peu adhérents [67]. La courbe à pH=1 présente comme en milieu neutre une augmentation brutale de la densité de courant à un potentiel proche du potentiel de corrosion. Un tel décrochement en milieu acide traduit l'existence, en dépit du domaine actif prédit par le diagramme d'équilibre de Pourbaix, d'une couche passive partiellement couvrante. La portée de ce diagramme pour l'étude des alliages d'aluminium est en effet limitée par le fait qu'il a été établi pour des réactions entre un aluminium pur en solution non halogénée à 25°C.

La figure 3.25 compare à titre indicatif le diagramme d'équilibre de Pourbaix de l'aluminium avec le diagramme expérimental de l'alliage Al 5086 dans une solution NaCl 30 g/L dont on a fait varier le pH [68].



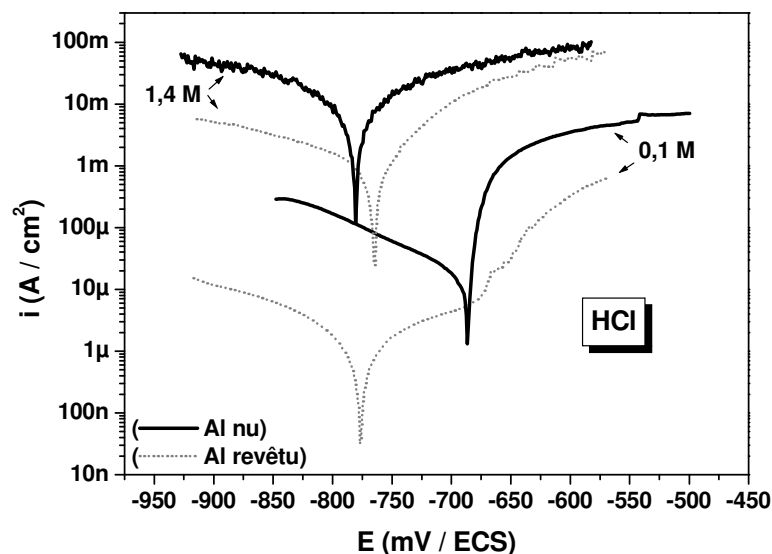
**Figure 3.25** : Comparaison du diagramme E-pH théorique et expérimental de l'alliage Al 5086 en milieu chloruré (d'après [68]).

La métallographie optique (figure 3.24(b)) confirme la présence d'une couche semi couvrante puisque seules certaines zones paraissent attaquées. On peut encore distinguer par exemple les stries de polissage. En milieu très acide, en raison du grand nombre de micropiquûres, la dissolution apparaît en revanche uniforme et profonde (figure 3.24(c)).

Le potentiel mesuré sur l'aluminium Al 5005 n'est donc pas celui de l'alliage, mais un potentiel mixte entre celui du film d'oxyde et celui de l'alliage. Si l'on considère les courbes tracées pour une acidité croissante (HCl 0,1M, 0,3M et 1,4M), la diminution du potentiel mixte traduit ainsi la dissolution progressive de la couche d'oxyde jusqu'à sa disparition complète pour une concentration en HCl de 1,4 M.

### IV-3.2 Comportement du substrat revêtu

La figure 3.26 compare les courbes de polarisation des alliages nus et revêtus à différentes acidités.

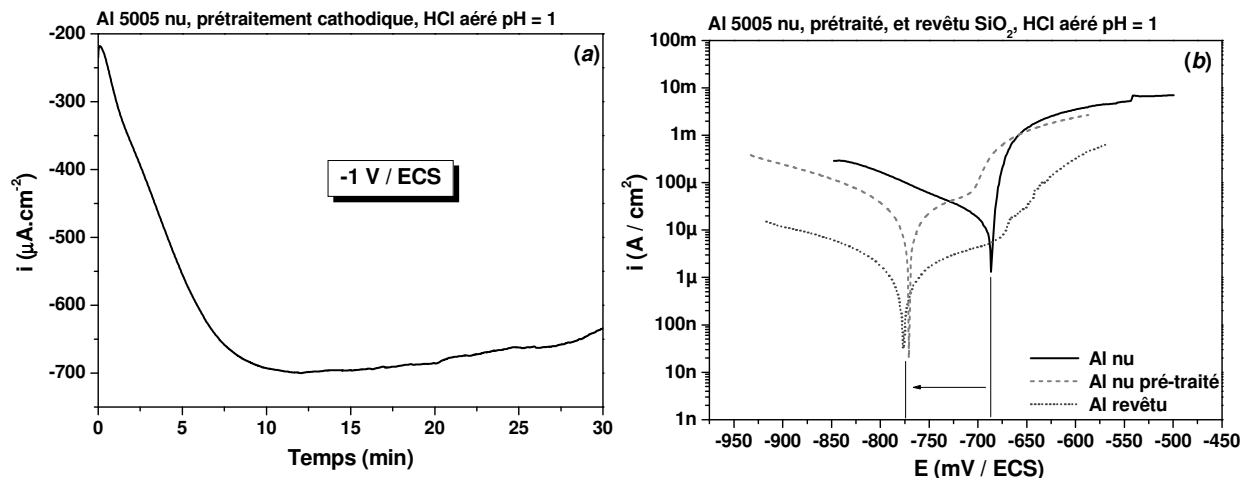


**Figure 3.26 :** Courbes de polarisation du substrat Al 5005 nu et revêtu en milieu HCl 0,1 M et HCl 1,4 M.

En présence d'une forte acidité, la solubilité de la couche d'oxyde est complète. Les échantillons nus et revêtus en milieu HCl 1,4 M révèlent un potentiel de corrosion identique associé à un courant de corrosion très élevé. Ainsi, il apparaît que la formation du film passif est prohibée.

L'alliage nu en milieu HCl 0,1 M possède un film passif poreux. Cependant, le potentiel de corrosion du substrat revêtu en milieu HCl 0,1 M est identique aux potentiels des échantillons nus et revêtus en milieu HCl 1,4 M, ce qui traduirait à nouveau l'absence de couche passive au fond des pores débouchants. Son potentiel se situe dans le domaine actif et sa passivation nécessite l'application d'un potentiel anodique (passivation imposée). Ainsi, pour des surtensions anodiques (entre -775 et -675 mV/ECS), l'aluminium s'oxyde légèrement pour reformer le film protecteur jusqu'au potentiel de piqûre. En dépit de son état actif, il est toutefois important de souligner que le dépôt de silice amorphe permet une diminution notable de la densité de courant de corrosion.

Afin de confirmer l'absence de couche passive au fond des pores du revêtement SiO<sub>2</sub> en milieu HCl pH=1, nous avons réalisé un prétraitement de réduction de 30 minutes de l'alliage non recouvert.



**Figure 3.27 :** (a) Chronoampérométrie de l'alliage 5005 en milieu HCl 0,1 M à un potentiel de -1 V / ECS durant 30 minutes – (b) Courbes de polarisation du substrat nu, prétraité et revêtu en milieu HCl 0,1 M.

L'enregistrement chronoampérométrique indique une augmentation sur une durée de 10 minutes du courant cathodique pour atteindre un palier. L'élimination de la couche passive permet une réaction de réduction des ions  $\text{H}^+$  sur une surface plus grande et plus réactive. L'allure de la courbe de polarisation de l'alliage nu prétraité sans couche passive est quasiment identique à celle de l'alliage revêtu, avec une reformation de la couche passive pour des surtensions anodiques. Leurs potentiels de corrosion sont similaires, ce qui confirme l'absence de couche passive et donc une dissolution active favorisée au fond des pores du revêtement.

L'évolution de la formation ou de la dissolution de la couche passive a été caractérisée par SIE en fonction du temps d'immersion en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pH=1. Cet électrolyte permet en effet de s'affranchir des ions  $\text{Cl}^-$  beaucoup plus agressifs que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . En effet, en milieu chlorure, la différence entre le potentiel de piqûre et le potentiel de corrosion est de l'ordre de grandeur de la perturbation sinusoïdale imposée pour la mesure de l'impédance du système [69, 70]. Cet électrolyte présente également l'avantage de posséder pour une même acidité une action dissolvante beaucoup moins marquée que HCl.

### IV-3.3 Evolution de la couche passive

La figure 3.28 présente l'évolution temporelle du potentiel libre du substrat nu et revêtu en fonction du temps d'immersion en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à pH 1.

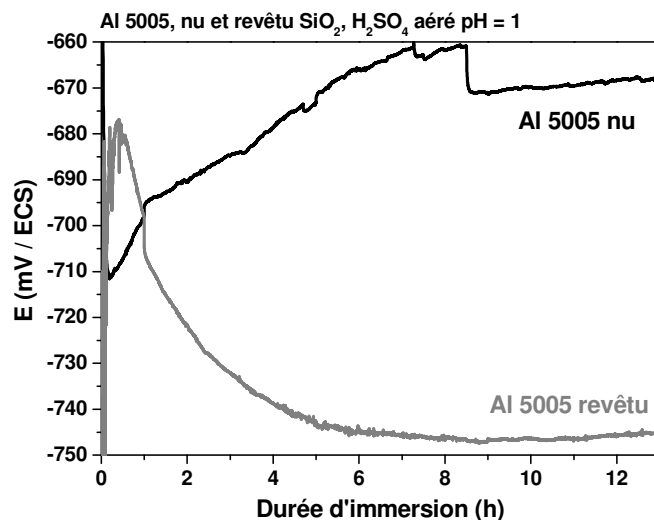


Figure 3.28 : Evolution du potentiel libre de l'alliage Al 5005 nu et revêtu SiO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à pH 1.

L'augmentation du potentiel du substrat nu caractérise la formation spontanée d'une couche passive. A l'opposé, la diminution du potentiel du substrat revêtu traduit une dissolution active et la formation de la double couche électrochimique du substrat découvert au fond des pores. Cette observation a été confirmée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

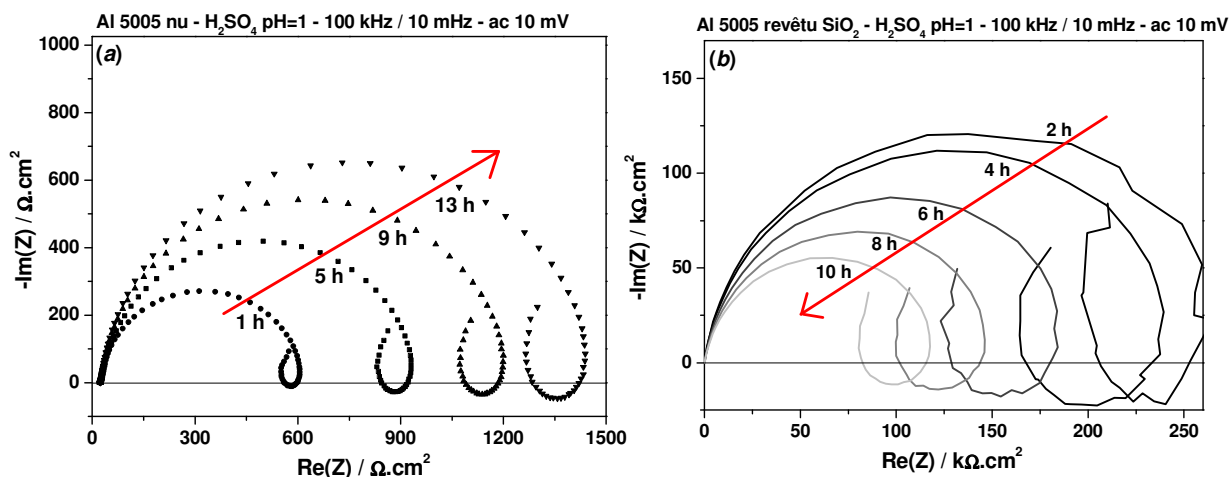


Figure 3.29 : Evolution temporelle du diagramme de Nyquist en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à pH=1 :

(a) alliage 5005 nu (échelle en Ω.cm<sup>2</sup>)– (b) alliage 5005 revêtu (échelle en kΩ.cm<sup>2</sup>).



Les diagrammes de Nyquist sont constitués d'une boucle capacitive liée à la résistance de transfert de charge. La boucle inductive relative aux processus très basses fréquences est communément observée dans le cas de l'aluminium [71-75].

L'accroissement de la boucle capacitive révèle dans le cas de l'aluminium nu la constitution du film passif, notamment de la couche externe. Dans le cas de l'aluminium revêtu, les fortes impédances mesurées traduisent la très faible aire active en réel contact avec l'électrolyte. Cependant la dissolution de l'aluminium au fond des pores est active comme l'indique la diminution de la boucle capacitive en fonction du temps d'immersion.

En résumé, nous pouvons conclure qu'en milieu neutre chloruré, la couche d'alumine du substrat nu est stable tandis que pour le substrat revêtu, sa formation présente une certaine instabilité (figure 3.22(b)). En milieu HCl, la couche passive de l'aluminium nu est poreuse, et en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sa formation est progressive (figure 3.19(a)). Mais quel que soit le milieu acide, la formation de la couche passive en fond de pore du revêtement est inhibée (figures 3.26 et 3.29(b)).

Afin de comprendre l'origine de l'instabilité de la couche d'oxyde de l'aluminium revêtu en milieu neutre NaCl, la passivabilité a été comparée à celle de l'acier inoxydable. Il a en effet été montré que la couche passive développée sur ce matériau manifeste une grande stabilité en milieu neutre salin ainsi qu'une bonne résistance à la piqûre.

#### IV-4 Comparaison avec l'acier inoxydable - Interprétations

L'acier 304L tout comme l'alliage d'aluminium considéré dans cette étude sont tous deux des matériaux passivables. Pourtant la stabilité de leur couche passive est différente. Nous allons chercher dans cette partie à analyser l'origine de ces différents comportements et déterminer comment le dépôt a-SiO<sub>x</sub> les affecte. Nous avons ainsi dans un premier temps analysé pour comparaison la tenue à la corrosion de l'acier inoxydable en milieu acide pH 1 (figure 3.30).

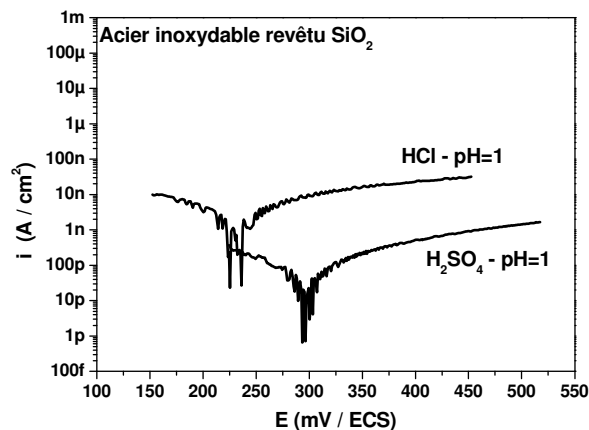


Figure 3.30 : Acier AISI 304 revêtu SiO<sub>2</sub> en milieu acide pH=1 : courbe de polarisation effectuée en milieu HCl et en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La densité de courant de corrosion de l'acier inoxydable revêtu est respectivement en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à pH 1 d'environ 5 nA/cm<sup>2</sup> et 100 pA/cm<sup>2</sup> (figure 3.30). Ces faibles valeurs indiquent la présence, quel que soit le milieu acide, d'une couche passive très couvrante sur l'acier revêtu. La figure 3.31 montre l'évolution temporelle du spectre d'impédance de l'acier inoxydable revêtu en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à pH=1.

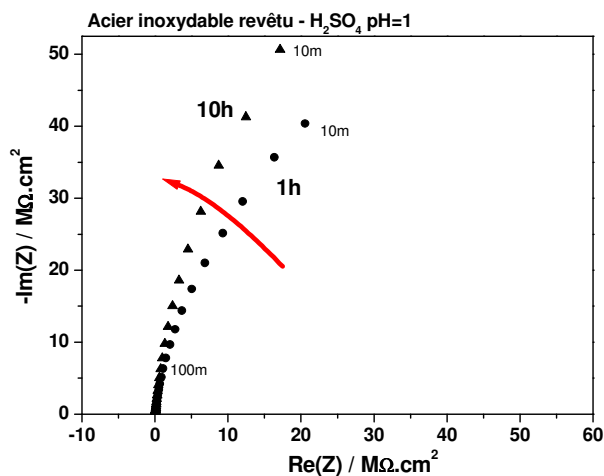


Figure 3.31 : Diagramme de Nyquist de l'acier 304L revêtu après 1 h et 10 h d'immersion en milieu acide.

Comparées aux spectres de la figure 3.29, les mesures SIE en milieu acide de l'acier revêtu révèlent des impédances extrêmement élevées, avec un système qui tend pour les immersions croissantes vers un comportement de type capacitif.

La couche passive de l'acier inoxydable revêtu présente donc, en milieu acide, une grande stabilité, supérieure même à celle de l'aluminium revêtu en milieu peu agressif (solution NaCl). Le tableau 3.6 résume l'état de surface du matériau en contact avec le milieu électrolytique.

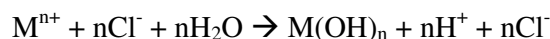
**Tableau 3.6 :** Stabilité de la couche passive.

Milieu d'étude	Al nu	Al revêtu	Inox revêtu
Neutre (NaCl)	Bonne	Mauvaise	Bonne
Agressif (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1)	Moyenne	Mauvaise → Inexistante	Bonne
Très agressif (HCl pH=1)	Mauvaise	Inexistante	Bonne

Contrairement à l'acier inoxydable, la qualité du film passif formé sur l'aluminium revêtu semble toujours inférieure à celle du substrat nu. Une interprétation des phénomènes électrochimiques est proposée ci-après pour expliquer la différence de protection apportée par le revêtement a-SiO<sub>2</sub> contre la corrosion localisée pour ces deux substrats différents.

### *Interprétations*

La corrosion localisée résulte d'une rupture locale du film passif. Elle se déroule suivant des mécanismes complexes qui ne sont pas toujours bien élucidés. La phase d'amorçage correspond en milieu chlorure à l'adsorption des ions Cl<sup>-</sup> dans le film d'oxyde naturel suivie d'une rupture de celui-ci aux points faibles. En fond de piqûre, la dissolution du métal crée un champ électrique qui déplace les ions Cl<sup>-</sup> mobiles vers le fond de la piqûre pour maintenir l'électroneutralité. C'est la phase de propagation. Des complexes de chlorures métalliques se forment puis sont hydrolysés selon :



avec M<sup>n+</sup> = Al<sup>3+</sup> ou Cr<sup>3+</sup>. Cette réaction provoque une acidification locale. Le milieu devient agressif et est à l'origine de l'auto-propagation de la piqûre.

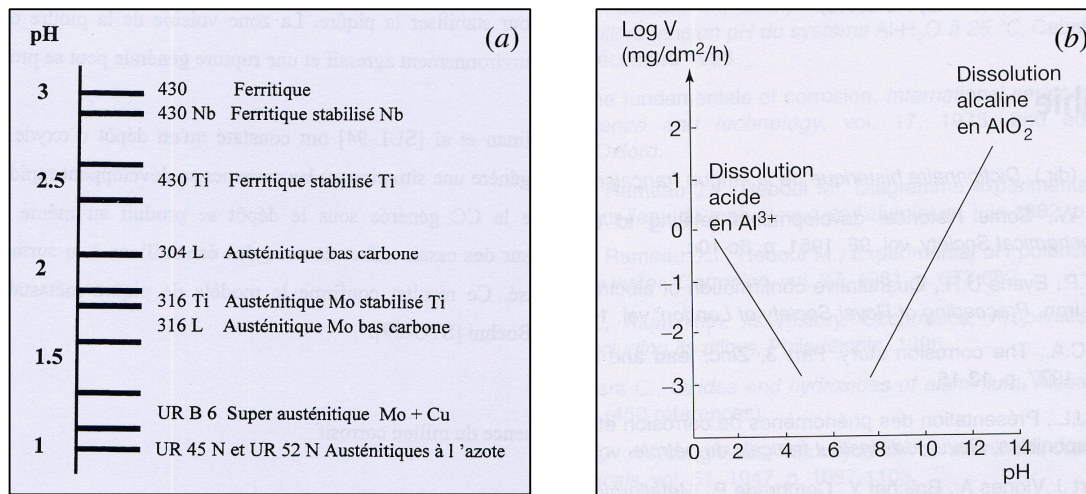
Dans le cas des alliages d'aluminium, il y a toujours amorçage de très nombreuses piqûres superficielles et microscopiques autour des composés intermétalliques, dont le potentiel est

généralement cathodique par rapport à la matrice environnante. Certains intermétalliques à base de magnésium (notamment Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> dans le cas de l'alliage 5005) jouent également le rôle de sites anodiques. Le déchaussement ou la dissolution des intermétalliques, ainsi que la précipitation d'hydroxyde d'aluminium peuvent arrêter le développement des piqûres.

Pour l'acier inoxydable au contraire, la croissance des piqûres n'est pas maîtrisable. La nature semi-conductrice du film passif provoque une réaction cathodique accélérée par l'importance de la surface mise en jeu [76]. Ces critères de résistance sont ainsi liés au seul amorçage. Pour conclure, la sensibilité vis-à-vis de la corrosion localisée des matériaux nus dépend pour l'acier inoxydable de la phase d'amorçage, tandis que pour l'aluminium, c'est la phase de propagation qui est prépondérante.

Transposons cette approche aux substrats revêtus. Pour l'aluminium, la facilité d'amorçage des piqûres provoque une acidification amplifiée dans ce milieu confiné, selon les mécanismes décrits précédemment. Les pH locaux interdisent alors le maintien d'une passivité.

En revanche, pour les aciers inoxydables, l'amorçage des piqûres est plus difficile. La couche passive est en outre moins sensible au pH que pour l'aluminium. Certaines nuances sont en effet à même de résister à des pH très faibles. La figure 3.32 présente les pH de dépassivation de divers aciers inoxydables, ainsi que la vitesse de dissolution de l'alumine en fonction de l'acidité (d'après [77] et [78]).



**Figure 3.32 :** (a) pH de dépassivation de divers alliages, évalué à 30°C par UGINOX [77] – (b) Vitesse de dissolution de l'alumine en milieu aqueux en fonction du pH (d'après [78]).

Cette acidité locale expliquerait l'instabilité du potentiel de l'aluminium revêtu en milieu neutre salin, rendant la couche au fond des pores poreuse et peu adhérente. En milieu acide, l'acidité au fond des pores est encore plus élevée et empêche toute formation d'un film passif. Concernant l'acier inoxydable revêtu, sa couche d'oxyde riche en chrome a une meilleure tenue vis-à-vis du pH, et comme le revêtement PACVD isolant empêche toute réaction cathodique à la surface de l'échantillon, la passivation au fond des pores débouchant est possible quel que soit le milieu.

L'application d'un revêtement de silice amorphe permet donc d'améliorer grandement les propriétés de passivation de l'acier inoxydable, en retardant de manière exceptionnelle l'amorçage des piqûres.

L'effet bénéfique ne semble pas aussi marqué pour l'alliage 5005, pour lequel la corrosion active en fond de pores ne devient plus négligeable aux potentiels très élevés. Ce même revêtement renforce cependant l'isolation de la couche d'oxyde d'aluminium, et limite d'autant plus la croissance des piqûres.

## V – LES REVETEMENTS AMORPHES a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> : INFLUENCE DE L’AZOTE

L’incorporation d’azote dans les revêtements a-SiO<sub>x</sub> est réalisée le plus souvent pour augmenter leur faible ténacité et améliorer leurs performances mécaniques [79, 80]. L’objectif de cette partie est de vérifier si le caractère très protecteur des revêtements de silice amorphe vis-à-vis de la corrosion est toujours maintenu par la formation d’un oxynitride de silicium.

### V-1 Elaboration des films d’oxynitride de silicium

On trouve dans la littérature de nombreux précurseurs utilisés pour la synthèse par PACVD de films d’oxynitride de silicium [81-84]. La formation de revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> inorganiques reste cependant difficile à obtenir [85, 86]. Ces films souffrent le plus souvent d’une teneur très élevée en hydrogène (10 à 30 % at.) qui d’une part affecte leurs propriétés mécaniques, et d’autre part réduit par la présence de carbone organique leur résistivité.

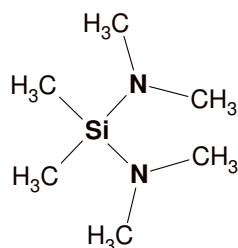


Figure 3.33 : Structure du précurseur Bis-diméthylamino-diméthylsilane (Bis).

Les revêtements étudiés ont été élaborés par UNIBA à partir d’un nouveau précurseur, le Bis-diméthylamino-diméthylsilane (Bis) (figure 3.33). Les conditions d’élaboration ont été préalablement optimisées et couplées à des analyses infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR) pour synthétiser des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> présentant un fort caractère inorganique. Les paramètres d’élaboration sont résumés tableau 3.7.

Tableau 3.7 : Conditions d’élaboration du revêtement a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> étudié.

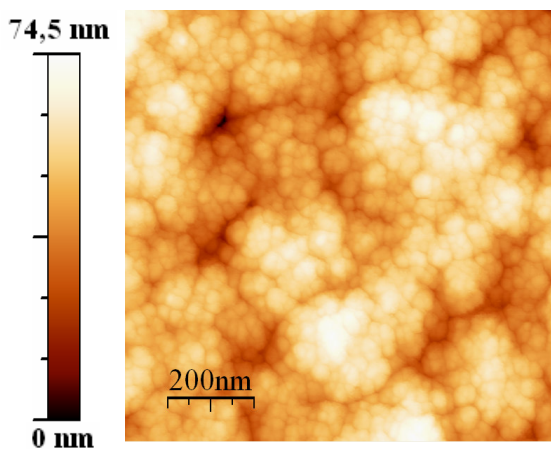
	Prétraitement Oxygène	Dépôt a-SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
Débit Bis	-	2 cm <sup>3</sup> /min
Débit Ar	-	20 cm <sup>3</sup> /min
Débit O <sub>2</sub>	20 cm <sup>3</sup> /min	-
Pression totale	13,3 Pa (100 mTorr)	1,3 Pa (10 mTorr)
Puissance	100 W	500 W
Durée	30 min	30 min

## V-2 Etude morphologique des revêtements

La présence de défauts tels que des pores, des éraflures, des impuretés ou une rugosité de surface marquée peuvent potentiellement être des causes de corrosion et affecter la protection du substrat revêtu. Des observations de surface de nos films ont ainsi été réalisées par AFM.

### *Topographie*

Des images réalisées en haute résolution (512 x 512) ont été effectuées avec des pointes spécifiques SuperSharpSilicon™ en mode contact intermittent à faible vitesse de balayage (0,5 Hz).



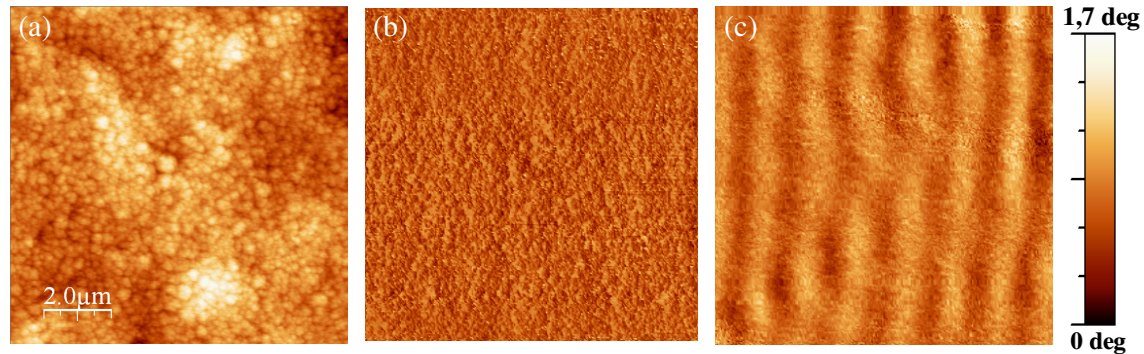
**Figure 3.34 :** Image AFM 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  d'un acier revêtu par SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

La morphologie en “choux fleur” du revêtement est très différente de celle de a-SiO<sub>2</sub>. La rugosité rms reste cependant faible avec une valeur de 17,8 nm déterminée sur 3 surfaces différentes de 100  $\mu\text{m}^2$ . De même que pour a-SiO<sub>2</sub>, aucun pore n'a été détecté dans les zones observées. Cependant, comme nous le verrons plus loin, la mesure d'un potentiel de corrosion stable reste néanmoins possible, révélant le contact entre le substrat conducteur et l'électrolyte. Nous pouvons donc supposer l'existence de pores débouchant de taille inférieure à 2 nm (résolution des pointes utilisées).

De manière à caractériser l'homogénéité du film, des mesures par Microscopie à Force Electrique (EFM) ont été menées.

### Mode électrique

Cette technique permet de contrôler l'uniformité de la capacité des revêtements. Pour chaque ligne, la topographie de surface est enregistrée point par point. L'appareil effectue ensuite un nouveau balayage à une hauteur constante de 40 nm (lift) par rapport au relief de surface précédemment mesuré. Une tension de 2 V est simultanément appliquée entre la pointe et le substrat. La force ainsi exercée sur le levier est sensible à la variation de la capacité du film. La comparaison entre les deux images de phase figures 3.35(b) et 3.35(c) nous permet ainsi de détecter des changements provenant de variations de capacité [87]. Cette méthode est en général mise en œuvre pour des couches minces à vocation électronique. Pour nos revêtements plus épais, l'interprétation est toutefois plus délicate.



**Figure 3.35 :** Image EFM 10 μm x 10 μm de l'acier revêtu par SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.  
(a) Topographie – (b) Phase – (c) Phase liftée soumise à une tension de 2 V.

Les franges de la figure 3.35(c) révèlent une variation significative de la capacité du film. Leur direction suit en outre la direction de balayage confirmant l'absence d'un phénomène électrique parasite. Cette variation de la capacité n'a pas été observée pour les revêtements a-SiO<sub>2</sub>, et ne peut provenir dans le cas présent que d'une variation d'épaisseur ou de permittivité du revêtement SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

De manière à déterminer la source réelle du contraste, des mesures d'épaisseur ont été réalisées par calotest.

Ces mesures effectuées à différents endroits d'un même échantillon révèlent une variation d'épaisseur moyenne d'environ 12 %. De plus, les mesures indiquent une forte disparité entre les différents échantillons. L'épaisseur réelle a ainsi été estimée à 1,4 μm ± 1,2 μm.



Ainsi, la variation de la capacité mesurée par EFM proviendrait donc essentiellement d'une évolution variable de l'épaisseur, et non à des fluctuations de permittivité qui seraient associées à une hétérogénéité chimique.

### V-3 Composition et structure chimique des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

La composition des revêtements a été déterminée à partir des analyses XPS quantitatives. La figure 3.36 montre le spectre XPS général balayé sur un large domaine d'énergie. La composition correspondante des dépôts est indiquée tableau 3.8.

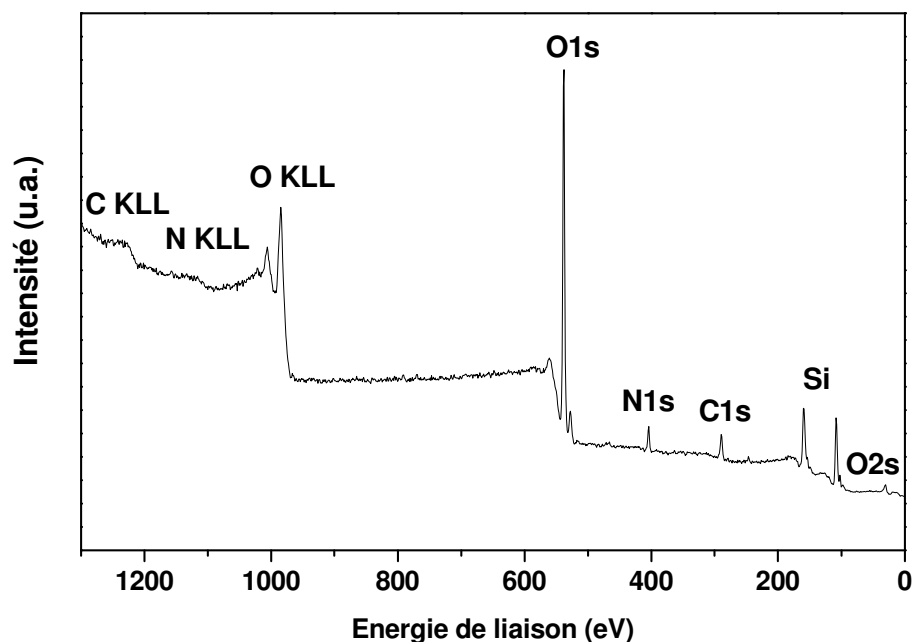


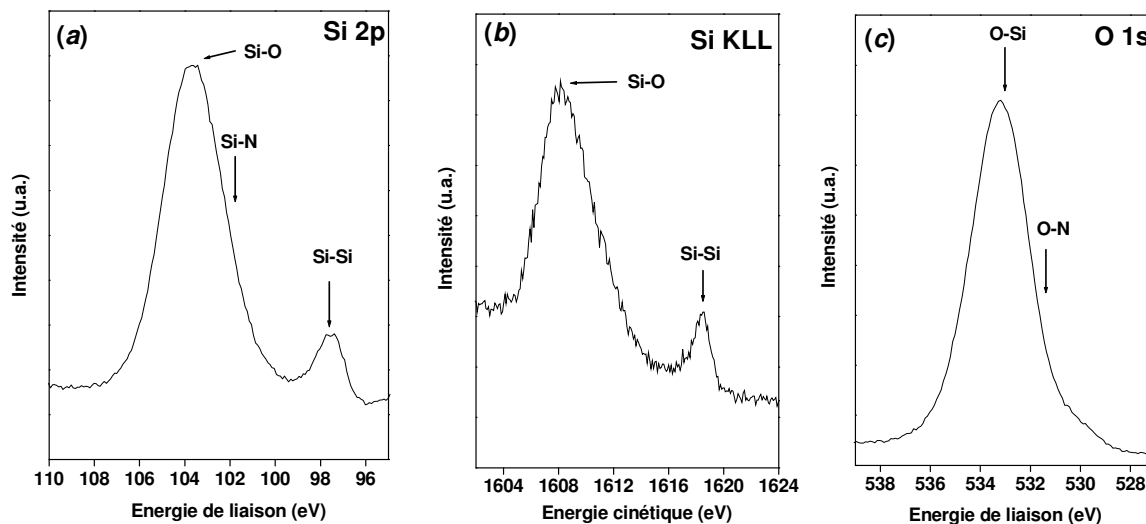
Figure 3.36 : Spectre général XPS des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (AlK<sub>α</sub>:1486,6 eV)

Tableau 3.8 : Composition des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

Élément	Si	O	N	C	H
(% at.)	23,9	57,7	6,6	11,8	n.d.

Ce tableau indique que les revêtements d'oxynitride de silicium contiennent très peu d'azote. La présence de carbone révèle également une légère contamination organique. La composition des revêtements indique ainsi une stœchiométrie de type SiO<sub>2,4</sub>N<sub>0,3</sub>C<sub>0,5</sub>.

De manière à comprendre l'organisation et la structure chimique de ces revêtements, des analyses plus fines ont été réalisées autour des pics XPS Si<sub>2p</sub> et O<sub>1s</sub>, et du pic Auger Si KLL (figure 3.37).



**Figure 3.37 :** (a) Spectre XPS du niveau de cœur Si<sub>2p</sub> – (b) Transition Auger KLL du Si –  
 (c) Spectre XPS du niveau de cœur O<sub>1s</sub>.

Les pics identifiés à 103,7 eV et 97,5 eV de la figure 3.37(a) traduisent respectivement des liaisons Si–O et Si–Si [8-11, 88]. Les énergies des transitions Auger dépendent également de l'environnement chimique, et les deux pics situés à 1608,3 eV et 1618,5 eV de la figure 3.37(b) confirment l'existence de ces deux liaisons [13]. L'analyse du spectre XPS du niveau de cœur O<sub>1s</sub> de la figure 3.37(c) ne montre pas clairement de contribution O–N mais plutôt une contribution O–Si très prononcée [89], et peut-être également la présence de liaisons O–C [90]. Par ailleurs, aucune liaison Si–N n'a été mise en évidence, les atomes d'azote ne semblent donc pas directement reliés au réseau Si–O. On peut néanmoins supposer une affinité de l'azote avec les atomes de carbone.

Les revêtements d'oxynitride de silicium comportent ainsi une faible quantité d'azote, et une majorité de liaisons Si–O de type SiO<sub>2</sub>.

#### V-4 Résistivité électrique intrinsèque des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

La résistivité intrinsèque des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> a été estimée par Spectroscopie d'Impédance Electrique à l'aide d'un montage à 2 électrodes en milieu mercure.

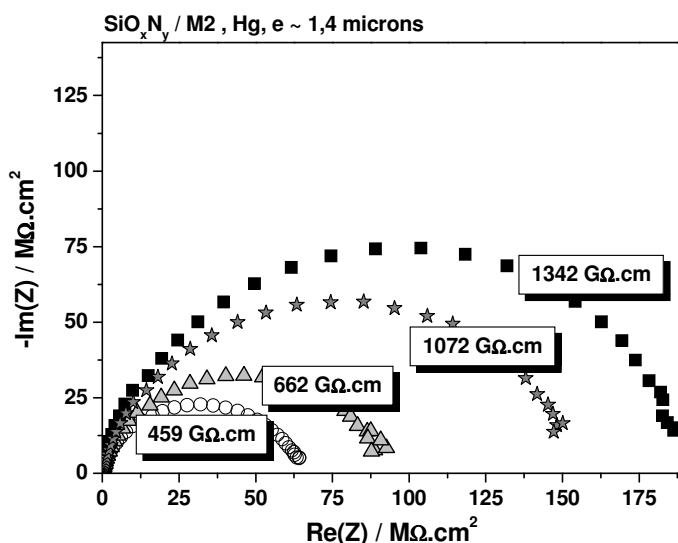


Figure 3.38 : Diagramme de Nyquist des aciers revêtus par a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> en milieu mercure.

La forte disparité des spectres d'impédance confirme l'hétérogénéité d'épaisseur entre les différents échantillons. L'estimation de la résistivité intrinsèque, apparaissant encadrée sur la figure 3.38, a été basée sur une épaisseur du film moyenne de 1,4 μm. La capacité des revêtements C<sub>rev</sub> correspondante est comprise entre 2,4 et 4,0 nF.cm<sup>-2</sup>.

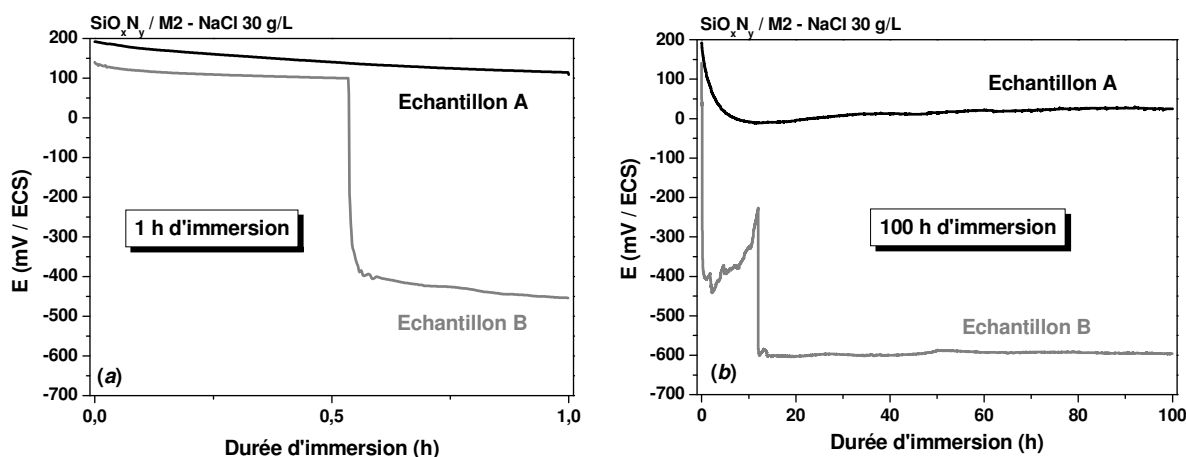
Quelle que soit la valeur considérée, ces valeurs de résistivité sont beaucoup plus élevées que celles des revêtements a-SiO<sub>2</sub> (~ 100 GΩ.cm). L'insertion d'azote semble donc accroître la résistivité et devrait jouer en conséquence un rôle protecteur bénéfique vis-à-vis de la corrosion en limitant à l'extrême tout couplage galvanique avec le substrat. Les résistivités élevées des films a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> traduiraient également une contamination organique assez faible et une bonne qualité des dépôts [91, 92].

Considérons désormais l'influence du film sur le comportement électrochimique de l'acier.

## V-5 Caractère protecteur des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

### V.5-1 Comportement électrochimique

La figure 3.39 montre l'évolution temporelle du potentiel de corrosion d'un acier M2 revêtu par une couche PACVD d'oxynitride de silicium amorphe en milieu NaCl 30 g/L.



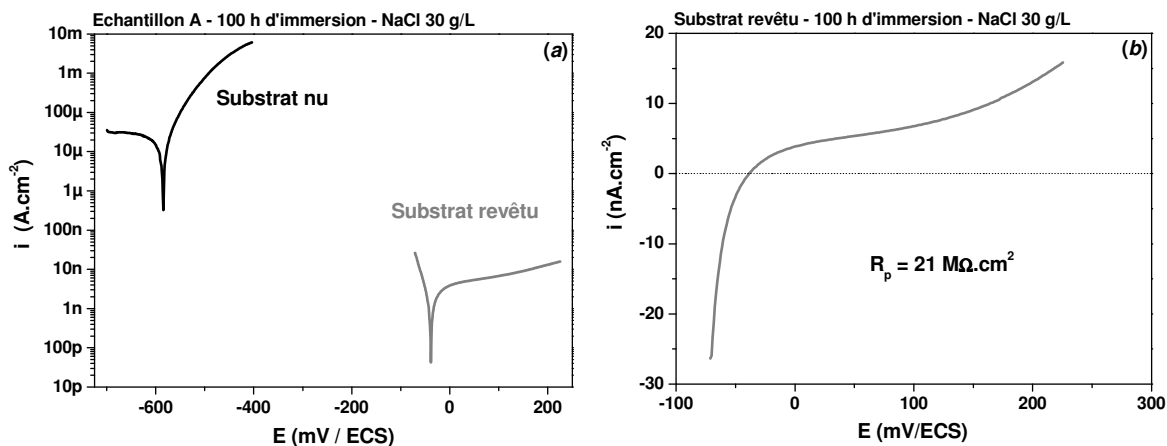
**Figure 3.39 :** Evolution temporelle du potentiel libre de deux échantillons M2 / a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

(a) Sur une durée d'1 heure – (b) Sur une durée de 100 h.

Dès immersion, le potentiel mesuré de l'échantillon A est très noble et se stabilise autour de 0 V/ECS. Les mesures réalisées plusieurs fois traduisent cependant une piètre reproductibilité de nature des échantillons. Certains présentent en effet une chute précoce et brutale du potentiel qui se manifeste à des temps plus ou moins aléatoires (½ h dans le cas de l'échantillon B), alors qu'ils ont été synthétisés dans les mêmes conditions (tableau 3.7).

Nous allons dans un premier temps analyser plus spécifiquement le comportement électrochimique des échantillons présentant un comportement "idéal" similaire à l'échantillon A. Cette étude nous permettra par la suite d'interpréter de manière plus générale le rôle protecteur des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

La figure 3.40 montre les courbes stationnaires d'aciers nu et revêtu par a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> après 100 h d'immersion en milieu NaCl 30 g/L.



**Figure 3.40 :** Courbes stationnaires d’aciers nu et revêtu par a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> après 100 h d’immersion en milieu NaCl 30 g/L : (a) échelle logarithmique – (b) échelle linéaire.

Le revêtement améliore nettement la tenue à la corrosion du substrat revêtu. Même après 100 h d’immersion, le revêtement permet de réduire d’environ 4 décades la densité de courant de corrosion. La grande différence entre les potentiels de corrosion du substrat nu et revêtu est cependant surprenante.

Bien qu’aucun pore n’ait été clairement mis en évidence par les analyses fines de surface en AFM, le potentiel mesuré pour le substrat revêtu n’a pas été attribué au potentiel intrinsèque du revêtement. En effet, le caractère très isolant de a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ne permettrait pas d’obtenir une valeur stable du potentiel.

Le potentiel de corrosion enregistré résulte des réactions anodiques et cathodiques. Une forte réduction de la surface active dans le cas de l’acier revêtu peut engendrer une modification des courbes élémentaires de manière inégale entraînant alors un déplacement du potentiel de corrosion. Cela peut notamment être le cas pour la réaction cathodique, puisqu’au fond d’un pore confiné, l’arrivée de l’oxygène n’est plus limitée par la diffusion [93]. Cependant, cet effet ne peut pas expliquer l’importance du décalage de potentiel mesuré pour les deux types d’échantillons (substrats nu et revêtu). En outre, le dépôt isolant de a-SiO<sub>2</sub>, également de très faible porosité, n’engendrait, par comparaison, aucun déplacement de potentiel vis-à-vis de l’acier non revêtu.

L’origine de l’anoblissement de l’acier revêtu réside donc probablement dans une modification de l’interface métallique. Considérons l’allure de la courbe de l’acier revêtu figure 3.40(b). Outre une valeur de courant de corrosion très faible, elle présente également une branche anodique correspondant à un phénomène de passivation. D’après la figure 3.39,

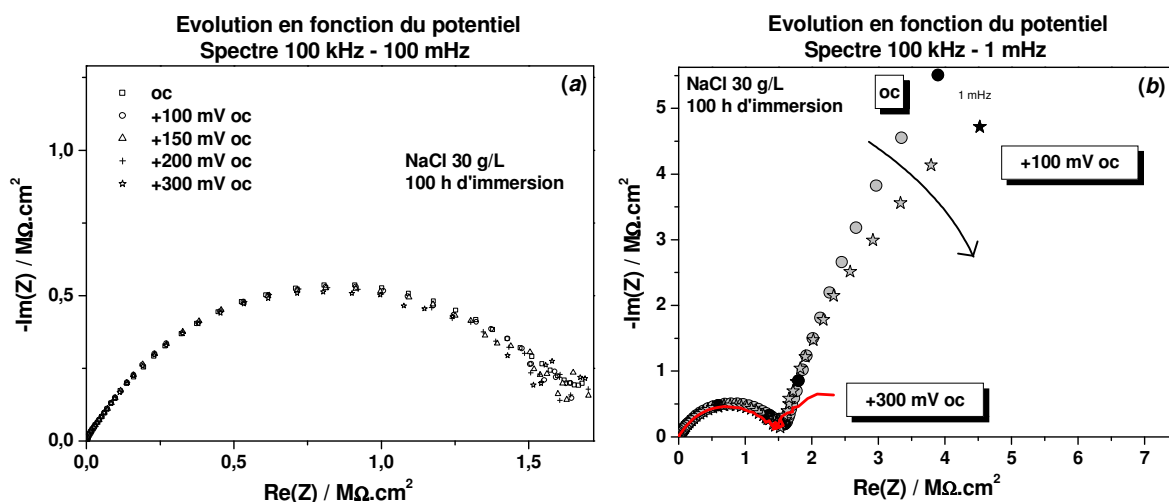
cette passivation se manifeste dès l’immersion. L’origine de cette passivation est attribuée au prétraitement plasma oxygène effectué avant le dépôt PACVD (tableau 3.7). Ce prétraitement plasma est destiné à améliorer l’adhérence du film par élimination de la contamination organique superficielle [94]. Contrairement au prétraitement plasma hydrogène utilisé pour les dépôts a-SiO<sub>2</sub>, seul le plasma oxygène est susceptible de passiver l’acier [24, 95, 96]. Le potentiel très noble de l’acier revêtu par a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ne proviendrait donc pas du revêtement mais des traitements de préparation du substrat.

Afin de nous concentrer uniquement sur le rôle protecteur des revêtements d’oxynitrides de silicium, l’évolution du comportement interfacial ainsi que l’étude des différents processus électrochimiques ont été analysés par Spectroscopie d’Impédance Electrochimique.

### V.5-2 Modélisation des réactions interfaciales

Nous allons dans un premier temps modéliser le comportement électrochimique de l’acier revêtu par a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Nous analyserons plus en détail par la suite le rôle protecteur du revêtement.

Les spectres d’impédance de la figure 3.41 ont été réalisés à différents potentiels anodiques imposés sur l’acier revêtu pour nous permettre d’attribuer et de discriminer les processus associés aux différentes constantes de temps.



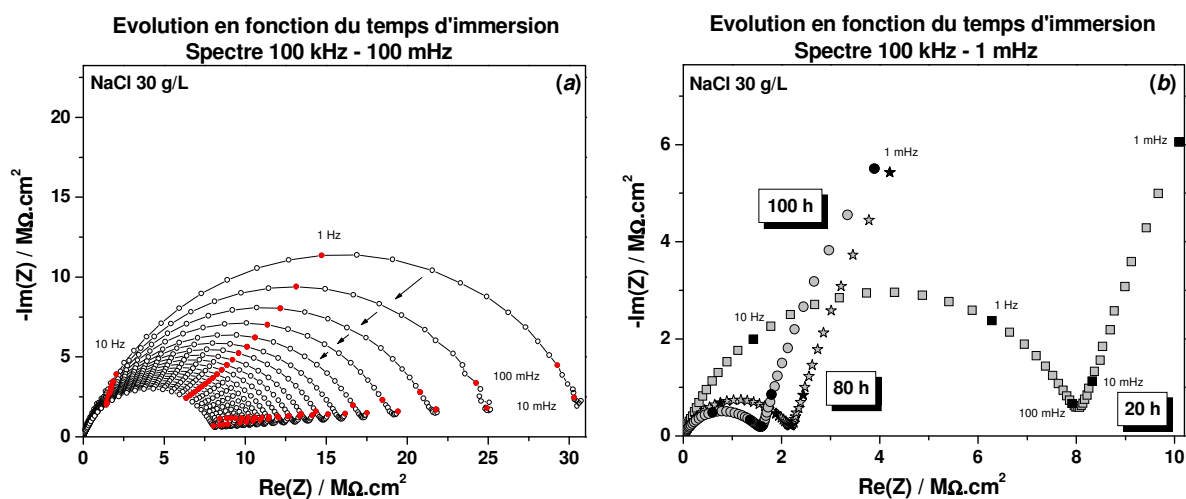
**Figure 3.41 :** Evolution du diagramme de Nyquist d’un acier revêtu par a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> en fonction du potentiel après 100 h d’immersion en milieu NaCl 30 g/L. (a) Spectre 100 kHz - 100 mHz – (b) Spectre 100 kHz - 1 mHz.

Les impédances mesurées sont très élevées, même après 100 h d’immersion en milieu NaCl 30 g/L, et quelle que soit la polarisation. La protection est très efficace.

Le spectre décrit une boucle unique pour le domaine fréquentiel balayé de 100 kHz à 100 mHz. La capacité associée à cette boucle est d’environ 3,4 nF.cm<sup>-2</sup> et correspond à la capacité des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> mesurée en milieu mercure. La résistance correspondante après 1 h d’immersion est de 30 MΩ.cm<sup>2</sup>. Cette valeur est également de l’ordre de grandeur des résistivités intrinsèques des films (figure 3.38). La figure 3.41(a) montre également que la boucle obtenue est indépendante de la polarisation appliquée et traduit donc les caractéristiques intrinsèques du revêtement.

Aux basses fréquences (100 mHz – 1 mHz) apparaît une deuxième constante de temps. La diminution de la résistance de polarisation R<sub>p</sub> par l’imposition d’un potentiel anodique croissant (figure 3.41(b)) indique que cette constante n’est pas due à un phénomène de diffusion, mais au transfert de charge qui n’est décelable dans notre cas qu’aux très basses fréquences. La valeur de cette résistance de polarisation après 100 h d’immersion est en accord avec la valeur de 21 MΩ.cm<sup>2</sup> calculée figure 3.40(b).

La figure 10 montre l’évolution des spectres avec la durée d’immersion.



**Figure 3.42 :** Evolution du diagramme de Nyquist d’un acier revêtu par a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> en fonction du temps d’immersion en milieu NaCl 30 g/L. (a) Spectre 100 kHz - 100 mHz – (b) Spectre 100 kHz - 1 mHz.

La résistance de polarisation de la figure 3.42(b) diminue en fonction du temps d’immersion. La gamme de fréquence plus restreinte de la figure 3.42(a) permet une analyse plus détaillée

en ne considérant que le revêtement. Par souci de clarté, nous avons représenté figure 3.42(a) les spectres réalisés uniquement sur les 20 premières heures d'immersion. Nous observons une décroissance homothétique de ces spectres, ce qui traduit l'évolution d'un unique paramètre physique du film. La résistance du revêtement  $R_{rev}$  s'exprime par :

$$R_{rev} \cdot S = \rho \cdot e$$

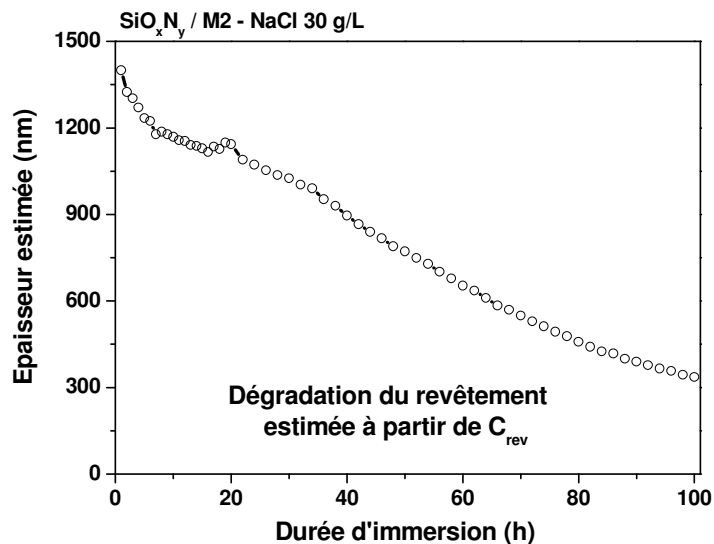
et la capacité du revêtement  $C_{rev}$  par :

$$C_{rev} / S = \epsilon \epsilon_0 / e$$

Il est légitime de considérer que la surface  $S$  de l'échantillon, la résistivité  $\rho$  et la permittivité  $\epsilon$  des revêtements n'évoluent pas en fonction du temps d'immersion, si bien que la décroissance des spectres indiquerait une diminution de l'épaisseur  $e$  du film et donc une dégradation des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

### V.5-3 Dégradation des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

La figure 3.43 décrit l'évolution de l'épaisseur du revêtement en fonction du temps d'immersion, déterminée à partir de la capacité du revêtement  $C_{rev}$ , et en se basant sur l'épaisseur initiale mesurée de 1,4  $\mu\text{m}$ .

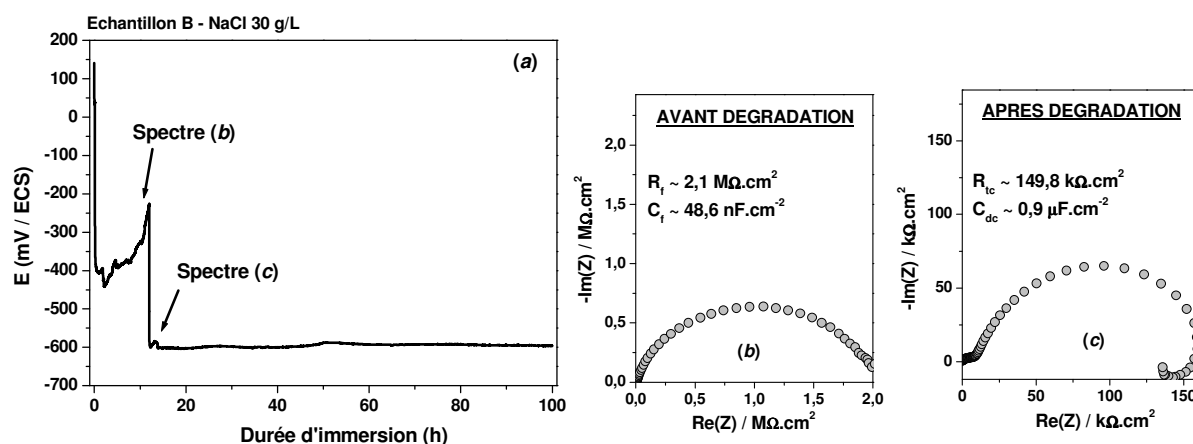


**Figure 3.43** : Evolution de l'épaisseur des revêtements déduite des mesures SIE en fonction de la durée d'immersion.



Le choix d'estimer l'épaisseur du film à partir de la capacité  $C_{rev}$ , et non de la résistance  $R_{rev}$  a été motivé par le fait que la résistance du revêtement peut éventuellement intégrer une contribution de la résistance de l'électrolyte au sein des pores  $R_{pore}$ .

Il apparaît que durant l'immersion le film se dégrade de manière continue. Après 100 h d'immersion, il ne subsisterait ainsi qu'une épaisseur de film de 300 nm. La protection du substrat ne serait donc pas durablement assurée par le revêtement amorphe SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> comme le confirme la figure 3.44.



**Figure 3.44 :** (a) Evolution du potentiel libre d'un acier revêtu par a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (échantillon B) – Diagramme de Nyquist effectué après (b) 12 h d'immersion – (c) 13 h d'immersion.

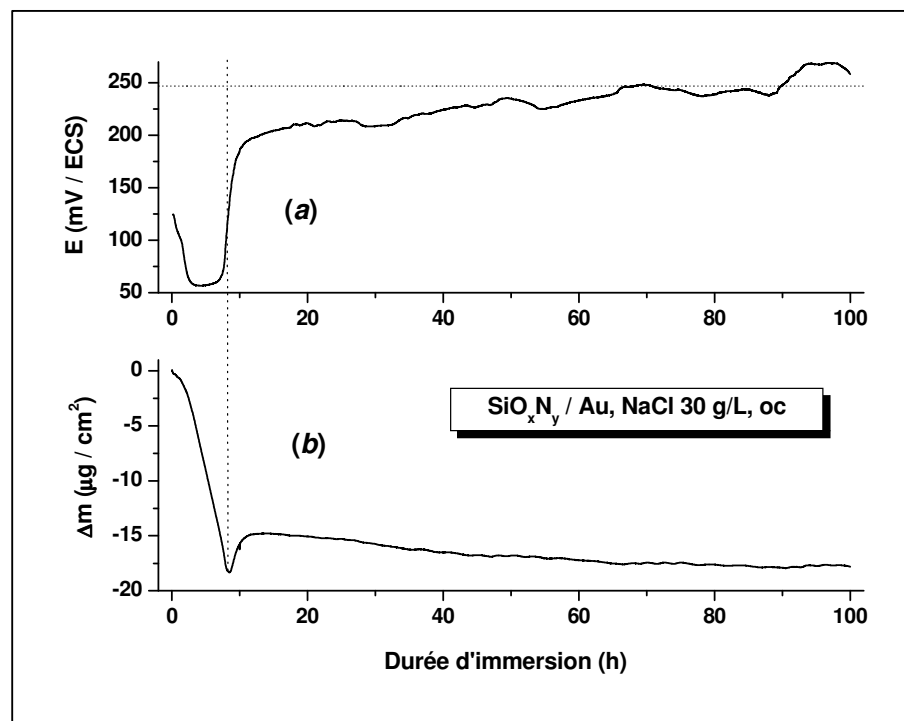
Cette figure montre l'évolution du potentiel libre d'un échantillon revêtu par un dépôt a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> pour lequel la dégradation intervient très rapidement (échantillon B). Le potentiel chute brutalement après ½ h d'immersion (figure 3.39(a)) et la protection s'estompe complètement après 13 h d'immersion.

Après une diminution régulière de l'épaisseur, les caractéristiques électrochimiques liées au revêtement ( $C_{rev}$  et  $R_{rev}$ ) semblent évoluer de manière instable. Après 13 h d'immersion, la dégradation ne permet plus l'adhésion du dépôt protecteur sur l'acier qui se délamine alors (figure 3.45). Les paramètres électrochimiques de la figure 12(c) reflètent ainsi l'interface substrat / électrolyte.



**Figure 3.45 :** Image d'un substrat revêtu après immersion 100 h en milieu NaCl 30 g/L (0,5 cm<sup>2</sup>).

Afin de confirmer la dégradation chimique du film, des mesures pondérales ont été menées par microbalance à cristal de quartz. Un dépôt PACVD d'oxynitride de silicium a ainsi été réalisé sur un cristal de quartz revêtu d'or.



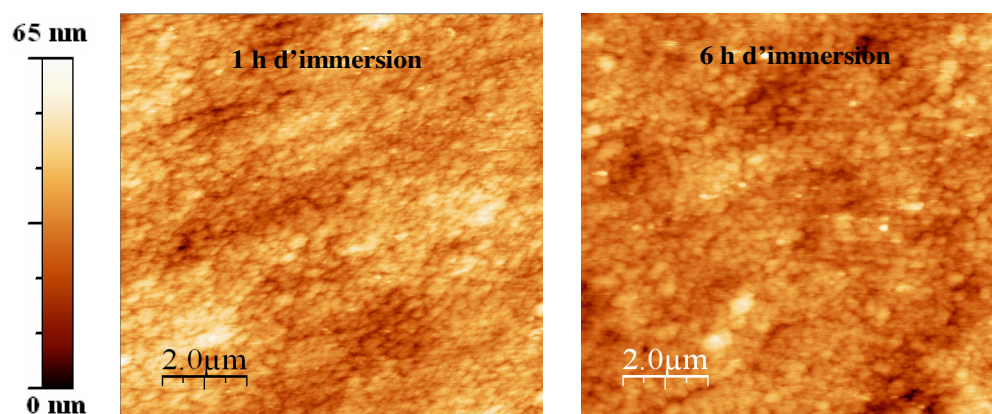
**Figure 3.46 :** Cristal de quartz revêtu d'or et d'un dépôt SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> :  
(a) Evolution du potentiel libre – (b) Chronogravimétrie.

Le potentiel du cristal revêtu immergé en milieu NaCl 30 g/L et la perte de masse ont été mesurés simultanément. La dégradation intervient ici sur une durée approximative de 10 h (figure 3.46). Le potentiel atteint ensuite celui de l'or nu aux alentours de 250 mV / ECS, indiquant la dissolution ou la délamination complète du dépôt PACVD.

Cette technique corrobore ainsi l'analyse détaillée des spectres d'impédance électrochimique concernant la dissolution des revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Nous avons tenté d'examiner les causes de cette dégradation.

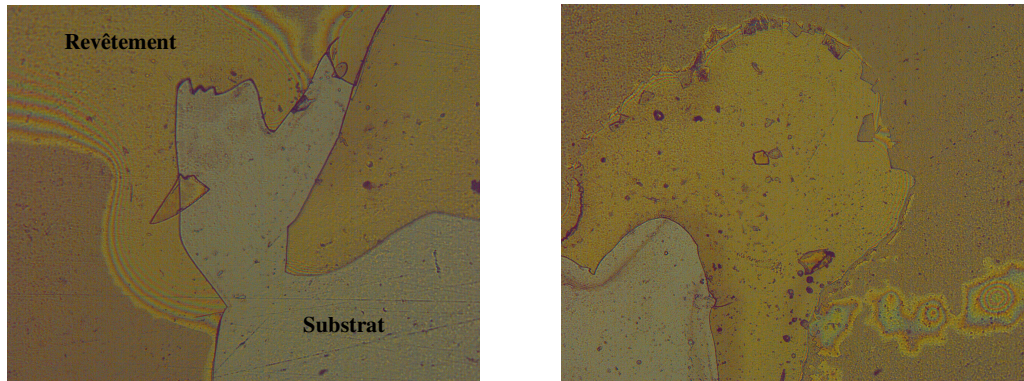
### *Origine de la dégradation*

Partant du principe que l'endommagement du dépôt doit avoir un impact sur la morphologie de la surface, un échantillon revêtu a été examiné à l'abandon (c'est-à-dire sans application d'une polarisation) par AFM *in situ* en milieu électrolytique (NaCl 30 g/L).



**Figure 3.47 :** Image AFM *in situ* 10 μm x 10 μm en mode contact d'un acier revêtu par SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> après 1 h et 6 h d'immersion.

Nous avons dû faire face en mode liquide à une dérive importante de l'image scannée. Une comparaison générale figure 3.47 n'a pas permis de conclure à un changement marqué de topographie du revêtement avec l'immersion. Cependant, la dissolution du revêtement a néanmoins eu lieu comme l'indique les images de métallographie optique (figure 3.48) du même échantillon.



**Figure 3.48** : Image de l'échantillon utilisé en AFM mode liquide (grossissement X 20).

La dissolution a entraîné sur certaines zones une décohésion du revêtement. Sur les parties encore protégées, nous observons deux couleurs distinctes séparées par des franges, signes d'une désolidarisation du film. Le peu de modification observé par AFM en mode liquide s'expliquerait alors par le balayage d'une zone non encore dégradée [97].

La nature très isolante du revêtement rend impossible sa dissolution électrochimique. Sa dégradation serait donc d'origine chimique.

La caractérisation chimique et structurale du film  $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$  a révélé une teneur en azote d'environ 7 % at. (tableau 3.8). D'après l'analyse XPS, ces atomes ne semblent pas directement reliés au réseau amorphe Si-O. Une analyse infrarouge par transformée de Fourier, effectuée par UNIBA et présentée figure 3.49, a par ailleurs indiqué que le film contenait en faible quantité des groupements amines susceptibles d'interagir chimiquement avec l'électrolyte.

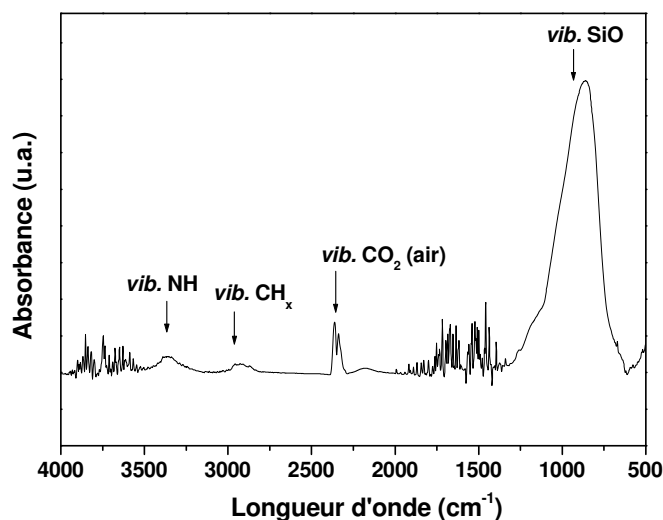


Figure 3.49 : Spectre FT-IR du revêtement PACVD a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

Nous avons ainsi attribué la dégradation chimique du revêtement à la présence de ces groupements. La présence d'hydrogène lié à l'azote sous la forme d'un groupement NH<sub>2</sub> peut en effet nuire à la stabilité chimique du film comme indiqué par Yin *et al.* [98]. La tenue à la corrosion des revêtements PACVD d'oxynitride de silicium dépend ainsi fortement des conditions d'élaboration et une optimisation de ce dépôt consisterait à limiter à l'extrême la quantité d'hydrogène.

## V-6 Conclusion

Il a été montré que l'incorporation d'azote dans les revêtements de silice amorphe permettait d'accroître la résistivité de ces revêtements. Les analyses ont montré une très faible porosité associée à une excellente tenue à la corrosion. Une analyse sur une période prolongée a cependant révélé une dégradation chimique du revêtement que nous avons attribuée à une dissolution due aux groupements amines. La protection ainsi procurée par les revêtements a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> est excellente mais peu durable.

L'emploi en anti-corrosion de revêtements d'oxynitride de silicium à caractère très inorganique semble cependant prometteur. Les paramètres liés à l'élaboration nécessitent donc d'être optimisés afin de réduire au minimum l'influence néfaste des groupements amine.

## VI – CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3

Des revêtements de silice amorphe a-SiO<sub>2</sub>, denses et exempts de défauts, ont été synthétisés par PACVD. Ces revêtements ont révélé un grand pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion. Un effet barrière permet d'isoler le substrat de l'environnement agressif, et sa résistivité électrique élevée empêche l'établissement d'un couplage galvanique. Cet effet barrière permet de limiter à l'extrême l'accès de l'électrolyte vers le substrat. La protection est durable et très efficace.

Ce revêtement permet une excellente protection vis-à-vis de la corrosion généralisée et localisée, quel que soit le substrat. Il permet une diminution conséquente de la densité de courant de corrosion de l'acier actif. Pour l'acier inoxydable, il retarde de manière exceptionnelle l'amorçage des piqûres, et limite leurs croissances dans le cas de l'aluminium. Ces dépôts peuvent par conséquent présenter une alternative sérieuse aux traitements de conversion chimique industriellement utilisés.

L'efficacité d'oxynitride de silicium inorganique vis-à-vis de la corrosion semble également très prometteur, et permettrait d'améliorer les propriétés mécaniques de la silice. La protection apportée par une telle couche est très encourageante. Les conditions d'élaboration nécessitent cependant d'être optimisées de manière à obtenir des films inertes dénués de groupement amines.

### Références bibliographiques du Chapitre 3

---

- [1] CREATORE M., PALUMBO F., D'AGOSTINO R., *Diagnostics and insights on PECVD for gas-barrier coatings*. Pure Applied Chemistry, 2002, vol. 74, pp. 407-411.
- [2] CREATORE M., PALUMBO F., D'AGOSTINO R., FAYET P., *RF plasma deposition of SiO<sub>2</sub>-like films : plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimisation*. Surface and Coatings Technology, 2001, vol. 142-144, pp. 163-168.
- [3] REGNIER C., TRISTANT P., DESMAISON J., *Remote microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition of insulating coating (SiO<sub>2</sub>) on metallic substrates : film properties*. Surface and Coatings Technology, 1996, vol. 80, pp. 18-22.
- [4] BOCCALINI M., GOLDENSTEIN H., *Solidification of high speed steels*. International Materials Review, 2001, vol. 46, pp. 92-107.
- [5] FRACASSI F., D'AGOSTINO R., BUCCOLIERI A., COLAPRICO V., ANGELINI E., GRASSINI S., ROSALBINO F., *PECVD organosilicon thin films for corrosion protection*. In : Proceedings 15<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry ISPC15, 9 July - 13 July 2001, Orléans, France, pp. 115-119.
- [6] ANGELINI E., D'AGOSTINO R., FRACASSI F., GRASSINI S., ROSALBINO F., *Surface analysis of PECVD organosilicon films for corrosion protection of steel substrates*. Surface and Interface Analysis, 2002, vol. 34, pp. 155-159.
- [7] ANGELINI E., GRASSINI S., ROSALBINO F., FRACASSI F., D'AGOSTINO R., *Electrochemical impedance spectroscopy evaluation of the corrosion behaviour of Mg alloy coated with PECVD organosilicon thin film*. Progress in Organic Coatings, 2003, vol. 46, pp. 107-111.
- [8] GORLICH E., HABER J., STOCH A., STOCH J., *XPS study of  $\alpha$ -quartz surface*. Journal of Solid State Chemistry, 1980, vol. 33, pp. 121-124.
- [9] MORGAN W.E., VAN WAZER J.R., *Binding energy shifts in the x-ray photoelectron spectra of a series of related Group IVa compounds*. Journal of Physical Chemistry, 1973, vol. 77, pp. 964-969.
- [10] DZHURINSKII B.F., GATI D., SERGUSHIN N.P., NEFEDOV V.I., SALYN Y.V., *Simple and coordination compounds. An X-ray photoelectron spectroscopic study of certain oxides*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1975, vol. 20, pp. 2307-2314.
- [11] CARRIERE B., BRION D., ESCARD J., DEVILLE J.P., *X-Ray Photoelectron study of some silicon-oxygen compounds*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1977, vol. 10, pp. 85-91.

- 
- [12] ZHANG J., WAVHAL D.S., FISHER E.R., *Mechanisms of SiO<sub>2</sub> film deposition from tetramethylcyclotetrasiloxane, dimethyldimethoxysilane, and trimethylsilane plasmas*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2004, vol. 22, pp. 201-213.
- [13] WAGNER C.D., PASSOJA D.E., HILLERY H.F., KINISKY T.G., SIX H.A., JANSEN W.T., TAYLOR J.A., *Auger and photoelectron line energy relationships in aluminium-oxygen and silicon-oxygen compounds*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1982, vol. 21, pp. 933-944.
- [14] CREUS J., MAZILLE H., IDRISSE H., *Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques*. Surface and Coatings Technology, 2000, vol. 130, pp. 224-232.
- [15] VOULGARIS C., AMANATIDES E., MATARAS D., GRASSINI S., ANGELINI E., ROSALBINO F., *RF power and SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H<sub>z</sub> deposition efficiency in TEOS/O<sub>2</sub> discharges for the corrosion protection of magnesium alloys*. Surface and Coatings Technology, 2006, vol. 200, pp. 6618-6622.
- [16] DEPORTES C., DUCLOT M., FABRY P., FOULETIER J., HAMMOU A., KLEITZ M., SIEBERT E., SOUQUET J.-L., *Electrochimie des solides*. Grenoble : Presses Universitaires de Grenoble (PUG), 1994, 440 p., ISBN 2706105852
- [17] DIGUET L., *Protection contre la corrosion par des revêtements fluorés. Etude par voie électrochimique*. Thèse Electrochimie. Paris : Université de Paris VI, 1996, 249 p.
- [18] NORMAND B., TAKENOUTI H., KEDDAM M., LIAO H., MONTEIL G., CODDET C., *Electrochemical impedance spectroscopy and dielectric properties of polymer : application to PEEK thermally sprayed coating*. Electrochimica Acta, 2004, vol. 49, pp. 2981-2986.
- [19] PFUCH A., HEFT A., WEIDL R., LANG K., *Characterization of SiO<sub>2</sub> thin films prepared by plasma-activated chemical vapour deposition*. Surface and Coatings Technology, 2006, vol. 201, pp. 189-196.
- [20] MANSFELD F., *Area Relationships in Galvanic Corrosion*. Corrosion, 1971, vol. 27, pp. 436-442.
- [21] CREUS J., *Comportement électrochimique en milieu salin de revêtements métalliques sur acier, élaborés par PVD à arc cathodique : étude du phénomène de corrosion galvanique*. Thèse EDML. Lyon : INSA de Lyon, 1997, 202 p.
- [22] AHN S.H., LEE J.H., KIM H.G., KIM J.G., *A study on the quantitative determination of through-coating porosity in PVD-grown coatings*. Applied Surface Science, 2004, vol. 233, pp. 105-114.



- 
- [23] BIERWAGEN G.P., HE L., LI J., ELLINGSON L., TALLMAN D.E., *Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance – thermal cycling testing*. Progress in Organic Coatings, 2000, vol. 39, pp. 67-78.
- [24] ANGELINI E., GRASSINI S., ROSALBINO F., FRACASSI F., D'AGOSTINO R., *Corrosion behaviour of a mild steel coated with PECVD organosilicon thin films*. In : Congress Proceedings EUROCORR 2001, 30 September - 4 October 2001, Riva del Garda, Italy, pp. 130-139. ISBN 88-85298-41-9
- [25] RODGERS B., *Low Frequency Inductance* [ en ligne ]. Disponible sur <<http://www.consultrsr.com/resources/eis/induct2.htm>> (consulté le 17.07.2006)
- [26] HARRINGTON D.A., DRIESSCHE P., *Stability and electrochemical impedance of mechanisms with a single adsorbed species*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, vol. 501, pp. 222-234.
- [27] BAI L., CONWAY B.E., *AC Impedance of Faradaic Reactions Involving Electrosorbed Intermediates. Examination of Conditions Leading to Pseudoinductive Behavior Represented in Three-Dimensional Impedance Spectroscopy Diagrams*. Journal of the Electrochemical Society, 1991, vol. 138, pp. 2897-2907.
- [28] FLEIG J., JAMNIK J., MAIER J., LUDVIG J., *Inductive loops in Impedance Spectroscopy Caused by Electrical Shielding*. Journal of the Electrochemical Society, 1996, vol. 143, pp. 3636-3641.
- [29] DUVAL S., KEDDAM M., SFAIRA M., SRHIRI A., TAKENOUTI H., *Electrochemical Impedance Spectroscopy of Epoxy-Vinyl Coating in Aqueous Medium Analyzed by Dipolar Relaxation of Polymer*. Journal of the Electrochemical Society, 2002, vol. 149, pp. 520-529.
- [30] ZENG A., LIU E., ANNERGREN I.F., TAN S.N., ZHANG S., HING P., GAO J., *EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the protection of DLC films*. Diamond and Related Materials, 2002, vol. 11, pp. 160-168.
- [31] TAKENOUTI H., *Evaluation de la protection contre la corrosion assurée par des revêtements organiques*. In : NORMAND B., PEBERE N., RICHARD C., WERY M., *Prévention et lutte contre la corrosion. Une approche scientifique et technique*. Lausanne : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2004, pp. 123-144. ISBN 2880745438
- [32] LE THU Q., TAKENOUTI H., TOUZAIN S., *EIS characterization of thick flawed organic coatings aged under cathodic protection in seawater*. Electrochimica Acta, 2006, vol. 51, pp. 2491-2501.
- [33] LAVAERT V., MOORS M., WETTINCK E., *An EIS study of the influence of imperfections on the corrosion behaviour of an organic coated steel system*. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, vol. 32, pp. 853-857.

- 
- [34] GASTAUD S., *Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz* Thèse EDML. Lyon : INSA de Lyon, 2002, 161 p.
- [35] HAVRILIAK S.J., NEGAMI S., *A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersion in some polymer systems*. Journal of Polymer Science, 1966, vol.14, pp. 99-117.
- [36] COLE K.S., COLE R.H., *Dispersion and Absorption in Dielectrics*. Journal of Chemical Physics, 1941, vol. 9, pp. 341-351.
- [37] DAVIDSON D.W., COLE R.H., *Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-propanol*. Journal of Chemical Physics, 1951, vol. 19, pp. 1484-1490.
- [38] KASSIBA A., TABELLOUT M., CHARPENTIER S., HERLIN N., EMERY J.R., *Conduction and dielectric behaviour of SiC nano-sized materials*. Solid State Communications, 2000, vol. 115, pp. 389-393.
- [39] DABOSI F., BERANGER G., BAROUX B., *Corrosion localisée*. Les Ulis Cedex : Les Editions de la Physique, 1994, 697 p. ISBN 2868832407
- [40] SATO N., *An overview on the passivity of metals*. Corrosion Science, 1990, vol. 31, pp. 1-19.
- [41] FENG H.-P., HSU C.-H., LU J.-K., SHY Y.-H., *Effect of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel*. Materials Science and Engineering A, 2003, vol. 347, pp. 123-129.
- [42] IBRAHIM M.A.M., KORABLOV S.F., YOSHIMURA M., *Corrosion of stainless steel coated with TiN, (TiAl)N and CrN in aqueous environments*. Corrosion Science, 2002, vol. 44, pp. 815-828.
- [43] VASCONCELOS D.C.L., CARVALHO J.A.N., MANTEL M., VASCONCELOS W.L., *Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, vol. 273, pp. 135-139.
- [44] MASALSKI J., GLUSZEK J., ZABRZESKI J., NITSCH K., GLUSZEK P., *Improvement in corrosion resistance of the 316 stainless steel by means of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by the sol-gel method*. Thin Solid Films, 1999, vol. 349, pp. 186-190.
- [45] RIFFARD F., BUSCAIL H., CAUDRON E., CUEF R., ISSARTEL C., PERRIER S., *Yttrium sol-gel coating effects on the cyclic oxidation behaviour of 304 stainless steel*. Corrosion Science, 2003, vol. 45, pp. 2867-2880.

- 
- [46] WANG C., JIANG F., WANG F., *The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel*. Corrosion Science, 2004, vol. 46, pp. 75-89.
- [47] FRANGINI S., DE CRISTOFARO N., *Analysis of the galvanostatic polarization method for determining reliable pitting potentials on stainless steels in crevice-free conditions*. Corrosion Science, 2003, vol. 45, pp. 2769-2786.
- [48] VETTER K.J., *Electrochemical kinetics. Theoretical and experimental aspects*. New York : Academic Press, 1967, 789 p.
- [49] BULKIN P., BERTRAND N., DREVILLON B., ROSTAING J.C., DELMOTTE F., HUGON M.C., AGIUS B., *Plasma enhanced chemical vapour deposition of silica thin films in an integrated distributed electron cyclotron resonance reactor*. Thin Solid Films, 1997, vol. 308-309, pp. 63-67
- [50] REGNIER C., TRISTANT P., DESMAISON J., *Remote microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition of insulating coatings (SiO<sub>2</sub>) on metallic substrates: film properties*. Surface and Coatings Technology, 1996, vol. 80, pp. 18-22
- [51] HE L.-N., XU J., *Properties of amorphous SiO<sub>2</sub> films prepared by reactive RF magnetron sputtering method*. Vacuum, 2002, vol. 68, pp. 197-202
- [52] YANG Q., LUO J.L., *The effects of hydrogen on the breakdown of passive films formed on Type 304 stainless steel*. Thin Solid Films, 2000, vol. 371, pp. 132-139.
- [53] LAYCOCK N.J., STEWART J., NEWMAN R.C., *The initiation of crevice corrosion in stainless steels*. Corrosion Science, 1997, vol. 39, pp. 1791-1809.
- [54] OLTRA R., KEDDAM M., *Application of impedance technique to localized corrosion*. Corrosion Science, 1988, vol. 28, pp. 1-18.
- [55] POLO J.L., CANO E., BASTIDAS J.M., *An impedance study on the influence of molybdenum in stainless steel pitting corrosion*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, vol. 537, pp. 183-187.
- [56] AMEER M.A., FEKRY A.M., HEAKEL F.E.T., *Electrochemical behaviour of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions*. Electrochimica Acta, 2003, vol. 50, pp. 43-49.
- [57] DATTA M., *Anodic dissolution of metals at high rates*. IBM Journal of Research Development, 1993, vol. 37, pp. 207-226.

---

[58] AZZOUZ N. *Etude des mécanismes de formation et de croissance des couches d'alumine obtenues par tensions pulsées : relations microstructure-propriétés des films d'oxydation*. Thèse UFC. Besançon : Université de Franche-Comté, 1993, 182 p.

[59] OH H.J., JEONG Y., SUH S.J., KIM Y.J., CHI C.S., *Electrochemical characteristics of alumina dielectric layers*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, vol. 64, pp. 2219-2225.

[60] SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z., *Pitting corrosion of aluminum*. Corrosion Science, 1999, vol. 41, pp. 1743-1767.

[61] BARBUCCI A., BRUZZONE G., DELUCCHI M., PANIZZA M., CERISOLA G., *Breakdown of passivity of aluminium alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution*. Intermetallics, 2000, vol. 8, pp. 305 – 312.

[62] VARGEL Christian. *Corrosion de l'aluminium*. Paris : Dunod, 1999, 501 p. ISBN 2100041916

[63] BELLENGER F. *Etude et contrôle de la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium 2024 et 7449 par bruit électrochimique et émission acoustique. Analyse microstructurale et caractérisation de l'endommagement*. Thèse EDML. Lyon : INSA de Lyon, 2002, 170 p.

[64] GUILLAUMIN V., MANKOWSKI G., *Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media*. Corrosion Science, 1999, vol. 41, pp. 421-438.

[65] GUILLAUMIN V., MANKOWSKI G., *Localized corrosion of 6056 T6 aluminium alloy in chloride media*. Corrosion Science, 2000, vol. 42, pp. 105-125.

[66] FOLEY R.T., *Localised corrosion of Al alloys, a review*. Corrosion, 1986, vol. 42, n° 5, pp. 277-288.

[67] BRANZOI V., GOLGOVICI F., BRANZOI F., *Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors*. Materials Chemistry and Physics, 2002, vol. 78, pp. 122-131.

[68] GIMENEZ P., RAMEAU J.J., REBOUL M., *Experimental pH potential diagram of aluminium for sea water*. Corrosion, 1981, vol. 37, pp. 673-682.

[69] FRERS S.E., STEFENEL M.M., MAYER C., CHIERCHIE T., *AC-Impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potential*. Journal of Applied Electrochemistry, 1990, vol. 20, pp. 996-999.

- 
- [70] BRETT C.M.A., *The application of electrochemical impedance techniques to aluminium corrosion in acidic chloride solution*. Journal of Applied Electrochemistry, 1990, vol. 20, pp. 1000-1003.
- [71] DE WITT J.H., LENDERINK H.J.W., *Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to obtain mechanistic information on the passive behaviour of aluminium*. Electrochimica Acta, 1996, vol. 41, n° 7/8, pp. 1111-1119.
- [72] BESSONE J., MAYER C., JUTTNER K., LORENZ W.J., *Ac-impedance measurements on aluminium barrier type oxide films*. Electrochimica Acta, 1983, vol. 28, n° 2, pp. 171-175.
- [73] AOKI I.V., BERNARD M.C., CORDOBA DE TORRESI S.I., DESLOUIS C., DE MELO H.G., JOIRET S., TRIBOLLET B., *Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media*. Electrochimica Acta, 2001, vol. 46, pp. 1871-1878.
- [74] LENDERINK H.J.W., LINDEN M., DE WIT J.H.W., *Corrosion of aluminium in acidic and neutral solutions*. Electrochimica Acta, 1993, vol. 38, n°14, pp. 1989-1992.
- [75] EL REHIM S.S.A., HASSAN H.H., AMIN M.A., *Corrosion inhibition study of pure Al and some of its alloys in 1.0 M HCl solution by impedance technique*. Corrosion Science, 2004, vol. 46, pp. 5 – 25.
- [76] LE BOZEC N. *Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion*. Thèse UBO. Bretagne : Université de Bretagne Occidentale, 2000, 189 p.
- [77] UGINOX. *Acier inoxydable austéno-ferritique*, URANUS 45N, Communication UGINE-RCS Nanterre, Juin 1997.
- [78] CHATALOV A.Y., *Effet du pH sur le comportement électrochimique des métaux et leur résistance à la corrosion*. Dokl Akad Nauk, 1952, SSSR (86), pp. 775-777.
- [79] DANAIE K., BOSSEBOEUF A., CLERC C., GOUSSET C., JULIE G., *Fabrication of UV-transparent  $Si_xO_yN_z$  membranes with a low frequency PECVD reactor*. Sensors and Actuators A: Physical, 2002, vol. 99, pp. 78-81.
- [80] JOZWIK M., DELOBELLE P., GORECKI C., SABAC A., NIERADKO L., MEUNIER C., MUNNIK F., *Optomechanical characterisation of compressively prestressed silicon oxynitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition on silicon membranes*. Thin Solid Films, 2004, vol. 468, pp. 84-92.
- [81] AOKI T., OGISHIMA T., WROBEL A.M., NAKANISHI Y., HATANAKA Y., *Silicon nitride film growth by remote plasma CVD using Tris(dimethylamino)silane*. Vacuum, 1998, vol. 51, pp. 747-750.

- 
- [82] LEVY R.A., LIN X., GROW J.M., BOEGLIN H.J., SHALVOYR., *Low pressure chemical vapour deposition of silicon nitride using the environmentally friendly tris(dimethylamino)silane precursor*. Journal of Materials Research, 1996, vol. 11, pp. 1483-1488.
- [83] BLASZCZYK-LEZAK I., WROBEL A.M., KIVITORMA M.P.M., VAYRYNEN I.J., *Silicon Carbonitride Films Produced by Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD Using a (Dimethylamino)dimethylsilane Precursor*. Chemical Vapor Deposition, 2005, vol. 11, pp. 44-52.
- [84] INAGAKI N., OH-ISHI K., *Preparation of Amino Group-Containing Polymers by Plasma Polymerization*. Journal of Polymer Science A, 1985, vol. 23, pp. 1445-1454.
- [85] SCOPEL W.L., FANTINI F.C.A., ALAYO M.I., PEREYRA I., *Structural investigation of Si-rich amorphous silicon oxynitride films*. Thin Solid Films, 2003, vol. 425, pp. 275-281.
- [86] CRIADO D., ALAYO M.I., PEREYRA I., FANTINI M.C.A., *Structural analysis of silicon oxynitride films deposited by PECVD*. Materials Science and Engineering B, 2004, vol. 112, pp. 123-127.
- [87] NT-MDT. *SPM Techniques* [ en ligne ]. Disponible sur : <<http://www.ntmdt.ru/SPM-Techniques>> (consulté le 15.06.2006)
- [88] WAGNER C.D., RIGGS W.M., DAVIS L.E., MOULDER J.F., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Ed. G.E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corporation, 1979, 420 p.
- [89] BARR T.L. *Recent advances in X-Ray Photoelectron Spectroscopy studies of oxides*. Journal of Vacuum Science Technology A, 1991, vol. 9, pp. 1793-1805.
- [90] CLARK D.T., FEAST W.J., TWEEDALE P.J., THOMAS H.R., *ESCA applied to polymers. XXVI. Investigation of a series of aliphatic, aromatic, and fluorine-containing polycarbonates*. Journal of Polymer Science, 1979, vol. 18, pp. 1651-1664.
- [91] HAMELMANN F., ASCHENTRUP A., BRECHLING A., HEINZMANN U., GUSHTEROV A., SZEKERES A., SIMEONOV S., *Plasma-assisted deposition of thin silicon oxide films in a remote PECVD reactor and characterization of films produced under different conditions*. Vacuum, 2004, vol. 75, pp. 307-312.
- [92] ZAMBOM L.S., VERDONCK P., *Deposition of silicon oxynitride at room temperature by Inductively Coupled Plasma-CVD*. Thin Solid Films, 2006, vol. 515, pp. 596-598.

---

[93] MENDIBIDE C. *Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique*. Thèse EDML. Lyon : INSA de Lyon, 2003, 179 p.

[94] ANGELINI E., GRASSINI S., ROSALBINO F., FRACASSI F., D'AGOSTINO R., *Electrochemical impedance spectroscopy evaluation of the corrosion behaviour of Mg alloy coated with PECVD organosilicon thin film*. Progress in Organic Coatings, 2003, vol. 46, pp. 107-111.

[95] FRACASSI F., D'AGOSTINO R., BUCCOLIERI A., COLAPRICO V., ANGELINI E., GRASSINI S., ROSALBINO F., *PECVD of organosilicon thin films for corrosion protection*. In : Proceedings 15<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry ISPC15, 9 July - 13 July 2001, Orléans, France, pp. 115-119

[96] FRACASSI F., D'AGOSTINO R., PALUMBO F., ANGELINI E., GRASSINI S., ROSALBINO F., *Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals*. Surface and Coatings Technology, 2003, vol. 174-175, pp. 107-111.

[97] WILLIFORD R.E., WINDISCH C.F., JONES R.H., *In situ observations of the early stages of localized corrosion in Type 304 SS using the electrochemical atomic force microscope*. Materials Science and Engineering, 2000, vol. 288, pp. 54-60.

[98] YIN Z., SMITH F.W., *Studies of the deposition of high quality N-rich amorphous silicon nitride films*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991, vol. 137-138, pp. 879-882.

# Chapitre 4 :

## Les revêtements a-SiC<sub>x</sub> multifonctionnels

Ce chapitre a pour but l'amélioration des caractéristiques anti-corrosion de revêtements a-SiC<sub>x</sub> utilisés comme couche d'adhérence au DLC, de manière à obtenir des revêtements duplex de type SiC<sub>x</sub> / DLC multifonctionnels.

L'influence de la composition chimique et des paramètres d'élaboration sur les propriétés électriques et électrochimiques est tout d'abord évaluée sur des monocouches de type a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. La deuxième partie concerne plus particulièrement l'analyse des performances tribologiques et anti-corrosion de la bicouche dans son ensemble.

### Sommaire

---

#### I – ANALYSE DU POUVOIR PROTECTEUR VIS-A-VIS DE LA CORROSION

- I-1 Elaboration des revêtements
- I-2 Caractérisation du revêtement
- I-3 Tenue à la corrosion

#### II – LES REVETEMENTS SiCHN (SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H) : INFLUENCE DE L'AZOTE

- II-1 Résistance à la corrosion
- II-2 Composition et structure chimiques des revêtements SiCHN
- II-3 Influence du taux d'azote incorporé sur les propriétés de l'acier revêtu
- II-4 Analyse du pouvoir protecteur

#### III – LES REVETEMENTS DUPLEX SiCH(N) / DLC

- III-1 Influence d'un dépôt DLC élaboré en mode DC-PACVD
- III-2 Influence d'un dépôt DLC élaboré en mode MO-PACVD

#### IV – APPROCHE TRIBOCORROSION

- IV-1 Définition de la synergie usure – corrosion
- IV-2 Revêtements SiC<sub>x</sub>/DLC
- IV-3 Revêtements SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/DLC

#### V – CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4

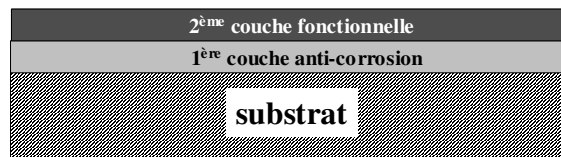
---





L'intérêt des couches minces de carbone amorphe (DLC) repose principalement sur leurs applications mécaniques et tribologiques. Les recherches sur les DLC en tant que revêtements protecteurs durs n'ont cessé de croître, en particulier sur les procédés de dépôt permettant le revêtement de pièces tridimensionnelles, voire concaves ou creuses (intérêt des procédés plasma). Les DLC présentent une mauvaise adhérence sur les substrats métalliques, et nécessitent généralement la présence d'une couche d'accrochage. Les couches amorphes de type a-SiC<sub>x</sub> sont à ce titre très employées [1] du fait de leur bonne adhérence et de leurs bonnes propriétés mécaniques [2, 3]. Le passage d'un DLC à une couche amorphe de type a-SiC<sub>x</sub> permet de diminuer les contraintes internes de la couche, et ne s'accompagne que d'une baisse limitée des propriétés mécaniques (de 15 à 30 %) [4].

Le but de ce travail est d'améliorer les caractéristiques anti-corrosion de la sous couche d'accroche de manière à obtenir des revêtements de type SiC<sub>x</sub> / DLC multifonctionnels. La couche a-SiC<sub>x</sub> jouerait le rôle de couche d'accrochage et aurait une fonction anti-corrosive. Une seconde couche fonctionnelle (DLC) fournirait les propriétés mécaniques et tribologiques au revêtement duplex (figure 4.1).



**Figure 4.1 :** Principe des bicouches multifonctionnelles.

Le dépôt plasma est une technique adaptable qui permet de modifier rapidement les paramètres d'élaboration, et la configuration DC-PACVD et MO-PACVD du réacteur (chapitre 2), de manière à optimiser les performances anti-corrosion des sous couches a-SiC<sub>x</sub> actuellement commercialisées par la société HEF (figure 4.2).

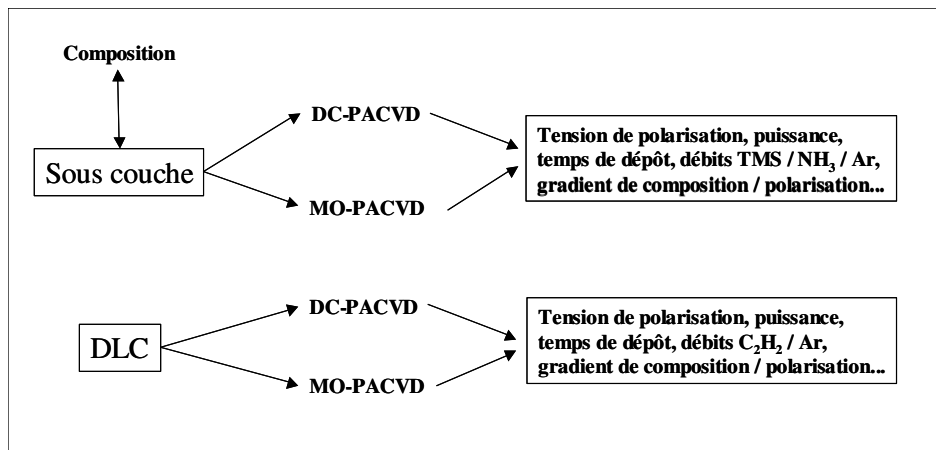


Figure 4.2 : Influence des paramètres d'élaboration.

Nous allons dans un premier temps étudier le caractère protecteur de revêtements a-SiC<sub>x</sub> actuellement utilisés comme couches d'accrochage au DLC. Nous verrons l'influence de la technique de dépôt (DC-PACVD et MO-PACVD), et de la composition chimique de revêtements a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> sur la tenue à la corrosion de pièces revêtues.

Nous étudierons ensuite le comportement électrochimique du revêtement duplex dans son ensemble. Nous verrons notamment le rôle des paramètres d'élaboration et de la nature du DLC sur les propriétés de la bicouche.

Enfin, nous évaluerons les performances tribologiques et anti-corrosion du revêtement multifonctionnel, en étudiant, par une approche tribocorrosion, les dégradations synergiques qui peuvent apparaître entre l'usure mécanique et la corrosion de la bicouche.

## I – ANALYSE DU POUVOIR PROTECTEUR VIS-A-VIS DE LA CORROSION

Les revêtements a-SiC<sub>x</sub>:H (SiCH) ont été déposés sur un acier 42CD4 soumis préalablement à un polissage mécano chimique (procédé de tribofinition). Ce dispositif combine un polissage traditionnel à une finition mécano chimique. Les pièces sont mises en solution dans une cuve en vibration en présence d'abrasifs et d'additifs chimiques. Les particules lissent grossièrement la surface tandis que l'environnement chimique permet une élimination de la rugosité locale. La composition chimique du substrat métallique est présentée tableau 4.1.

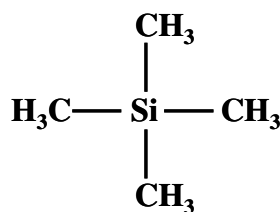
**Tableau 4.1** : Composition chimique de l'acier 42CD4

Elements	C	Si	Mn	Cr	Mo	S
% massique	0,42	0,25	0,75	1,10	0,22	<0,035

Le pouvoir protecteur des revêtements a-SiC<sub>x</sub> multifonctionnels a été étudié en milieu NaCl 5 g/L aéré. Ce milieu est moins agressif que celui utilisé pour l'étude des revêtements a-SiO<sub>2</sub> à vocation purement anti-corrosion.

### I-1 Elaboration des revêtements

Les revêtements SiCH ont été élaborés par la société HEF R&D à partir de tétraméthylsilane (TMS), dont la structure est représentée figure 4.3.



**Figure 4.3** : Structure du précurseur TétraMéthylSilane (TMS).

Ces revêtements élaborés par PACVD en mode décharge diode directe (DC-PACVD) sont utilisés industriellement en tant que sous-couche d'accroche des revêtements DLC.

Certains revêtements ont été élaborés selon une nouvelle configuration du réacteur : le mode en décharge micro-onde (MO-PACVD). Des sources micro-ondes ECR ont été installées pour la création du plasma. Le bombardement ionique est ainsi contrôlé de manière indépendante

par la polarisation du substrat, qui ne sert plus à la génération du plasma. La puissance et l'intensité du bombardement permettent ainsi d'ajuster les propriétés et le caractère inorganique de la couche.

#### *Elaboration en mode DC-PACVD*

Les revêtements SiCH DC ont été élaborés en mode DC-PACVD à partir de TMS (150 cm<sup>3</sup>/min) et d'argon (60 cm<sup>3</sup>/min). Le plasma est généré grâce à une polarisation pulsée du porte-échantillon autour d'une tension moyenne de -500 V.

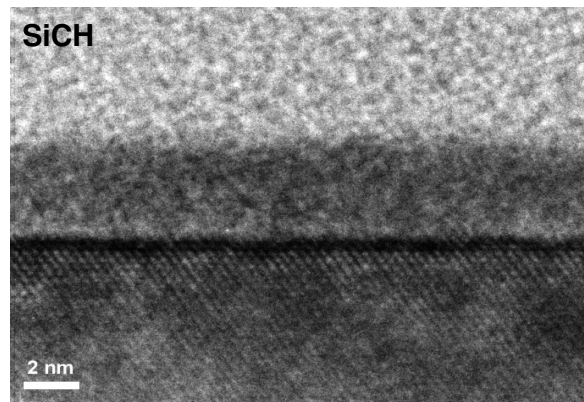
#### *Elaboration en mode MO-PACVD*

En mode MO-PACVD, la génération du plasma est effectuée par 6 sources micro-ondes pour une puissance totale de 450 W. Le débit est de 150 cm<sup>3</sup>/min pour le TMS, et 20 cm<sup>3</sup>/min pour l'argon. Un bombardement ionique est réalisé durant le dépôt par la polarisation du substrat à une tension de -300 V.

### **I-2 Caractérisation du revêtement**

#### *Analyse microstructurale*

La figure 4.4 présente une métallographie MET de l'interface revêtement SiCH / wafer de silicium déposé en mode DC-PACVD.

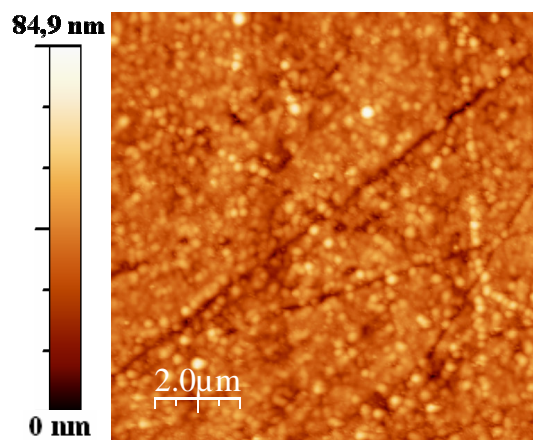


**Figure 4.4 :** Interface SiCH / substrat observée par MET.

L'image en coupe montre une continuité de l'interface SiCH / Si, indiquant une bonne adhérence du film sur le substrat. Le film apparaît amorphe et uniforme, sans aucune porosité et présence de cristallites.

### ***Topographie***

La morphologie de surface d'un film SiCH déposé sur acier 42CD4 tribofini en mode DC-PACVD a été analysée par AFM (figure 4.5).

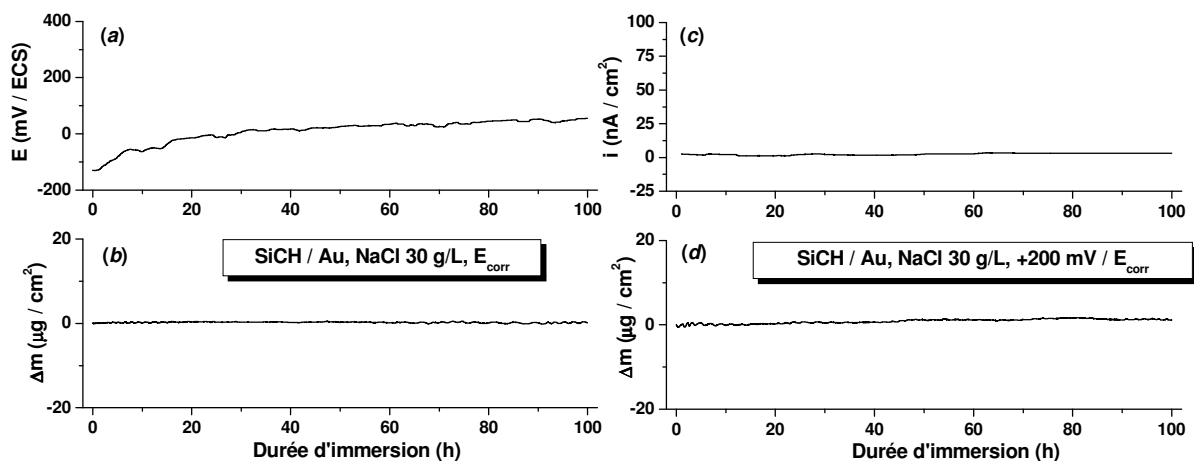


**Figure 4.5** : Image AFM 10 μm x 10 μm d'un dépôt SiCH sur acier tribofini.

Aucun pore n'est observé. Le film présente une faible rugosité de surface (rms ~ 7,9 nm), inférieure à celle du substrat non revêtu et tribofini (rms ~ 22,1 nm).

### ***Réactivité du revêtement vis-à-vis du milieu***

La réactivité intrinsèque du film vis-à-vis du milieu d'étude a été testée par RQCM. Un revêtement SiCH a été déposé en mode DC-PACVD sur un cristal de quartz revêtu d'or. L'évolution de la masse du cristal immergé sur une durée de 100 h en milieu NaCl est présentée figure 4.6.



**Figure 4.6 :** Cristal de quartz revêtu d'or et d'un dépôt SiCH : Potentiel (a) et chronogravimétrie (b) enregistrés au potentiel libre – Chronoampérométrie (c) et chronogravimétrie (d) sous un potentiel de +200 mV / E<sub>corr</sub>.

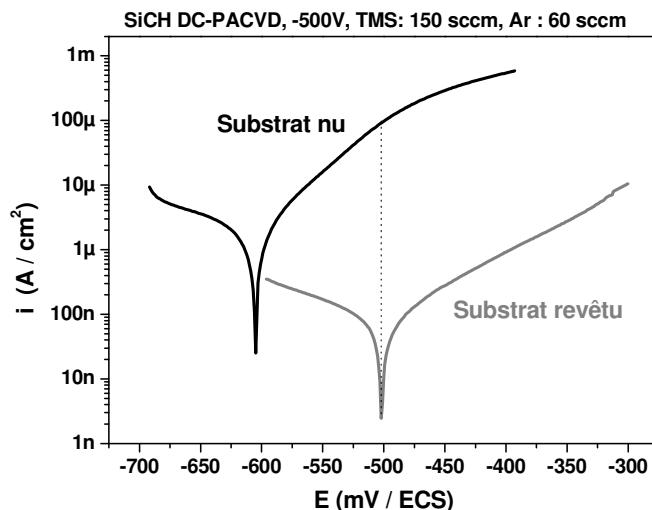
Aucune dégradation n'est enregistrée sur une durée de 100 h (figure 4.6(b)). La valeur du potentiel libre du cristal revêtu, mesurée simultanément à la perte de masse correspond à celle du dépôt d'or sous jacent (figure 4.6(a)). Le dépôt SiCH présente une très faible réactivité vis-à-vis du milieu, et une bonne adhérence au substrat en milieu NaCl. L'inertie électrochimique est confirmée en condition de polarisation anodique, où aucun courant de corrosion ni aucune perte de masse ne sont détectés (figures 4.6(c) et 4.6(d)). Le film ne fait l'objet d'aucune dégradation, et n'est donc pas le siège de la réaction anodique.

### I-3 Tenue à la corrosion

La tenue à la corrosion de dépôts SiCH élaborés en mode DC-PACVD, actuellement utilisés en tant que couche d'adhérence, a été étudiée et comparée à celle des dépôts SiCH élaborés en mode MO-PACVD.

#### *SiCH élaboré en mode DC-PACVD*

La figure 4.7 présente les courbes de polarisation effectuées après 1 h d'immersion en milieu NaCl 5 g/L d'un acier nu et revêtu d'un dépôt SiCH en mode DC-PACVD.



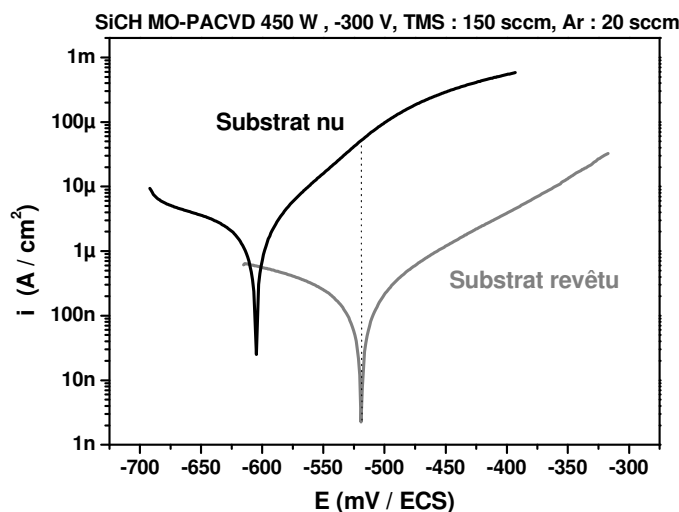
**Figure 4.7 :** Courbes de polarisation d'un acier nu (noir) et revêtu d'un dépôt SiCH en mode DC-PACVD (gris).

On observe une diminution d'environ une décade du courant de corrosion de l'acier revêtu par rapport à l'acier nu (figure 4.7). La protection vis-à-vis de la corrosion est dans ce cas nettement moins bonne que dans le cas des couches base silice pour lesquels ce courant est inférieur au nA (figure 3.6). De plus, le décalage de potentiel indique un couplage galvanique néfaste entre le revêtement et l'acier en contact de l'électrolyte au fond des pores. La porosité débouchante estimée à partir des courbes de polarisation est néanmoins très faible ( $p < 0,1 \%$ ). Compte tenu des résultats de la RQCM et du décalage de potentiel vers des potentiels plus nobles, le revêtement ne peut être que le siège des réactions cathodiques.



**SiCH élaboré en mode MO-PACVD**

La figure 4.8 présente pour comparaison la courbe de polarisation d'un acier revêtu d'un dépôt SiCH élaboré en mode MO-PACVD.



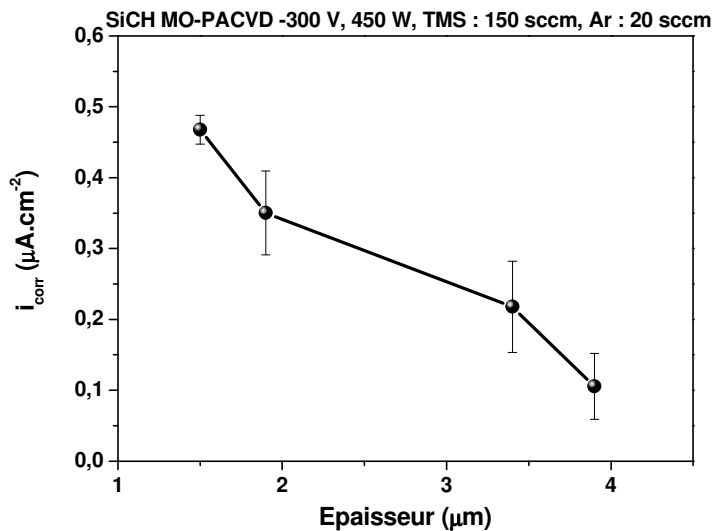
**Figure 4.8** : Courbes de polarisation d'un acier nu (noir) et revêtu d'un dépôt SiCH en mode MO-PACVD (gris).

A nouveau, la résistance à la corrosion fournie par le revêtement SiCH élaboré en mode MO-PACVD est limitée en raison du même couplage galvanique que celui observé précédemment. Des mesures en cellule mercure indiquent par ailleurs une résistivité intrinsèque du film SiCH ( $\rho \sim 29,4 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) de l'ordre de grandeur de celle du dépôt élaboré en mode DC-PACVD ( $\rho \sim 25,1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

La technique de dépôt ne semble donc pas avoir d'influence sur le pouvoir protecteur des films SiCH vis-à-vis de la corrosion.

***Influence de l'épaisseur***

La figure 4.9 indique l'influence de l'épaisseur d'un dépôt SiCH sur sa tenue à la corrosion. La résistance à la corrosion a été établie par des mesures de densité de courant de corrosion après 1 h d'immersion en milieu NaCl 5 g/L.



**Figure 4.9 :** Evolution de la densité de courant de corrosion en fonction de l'épaisseur d'un dépôt SiCH.

L'augmentation de l'épaisseur du dépôt permet de diminuer de manière progressive la densité de courant de corrosion de l'acier revêtu. Un accroissement de l'épaisseur permet d'accroître la résistance électrique du film, de réduire la porosité débouchante, et donc de limiter les effets du couplage galvanique. Par ailleurs, un film épais peut gêner l'évacuation des produits de corrosion, bouchant les pores où a lieu la dissolution.

La tenue à la corrosion semble ainsi directement liée à la résistance électrique du revêtement.

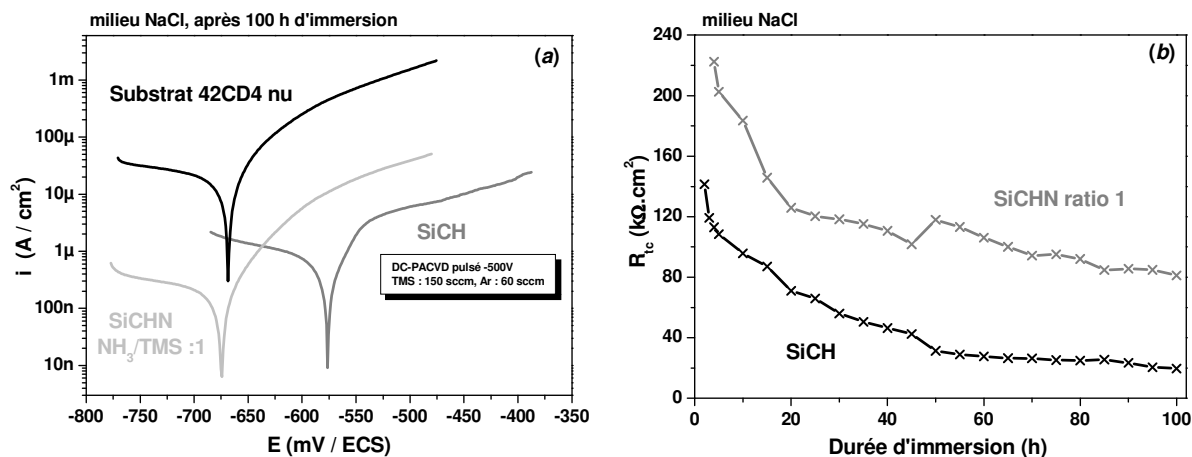
Nous avons donc vu que le revêtement SiCH élaboré en mode DC-PACVD ou MO-PACVD ne permettait pas de protéger efficacement l'acier revêtu de la corrosion. De manière à améliorer la tenue à la corrosion de ces couches, nous avons étudié l'influence de l'insertion d'azote sur le comportement électrochimique du revêtement.

## II – LES REVETEMENTS SiCHN (SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H) : INFLUENCE DE L'AZOTE

Afin d'améliorer les caractéristiques anti-corrosion de la sous-couche d'accroche SiCH, nous avons examiné l'influence de la composition chimique des revêtements. L'ajout d'ammoniac au précurseur TMS permet l'incorporation d'azote dans les revêtements SiCH. Des revêtements SiCHN ont ainsi été obtenus en mode DC-PACVD sous une polarisation de -500 V à partir d'un mélange de tétraméthylsilane, d'ammoniac et d'argon en proportions variables.

### II-1 Résistance à la corrosion

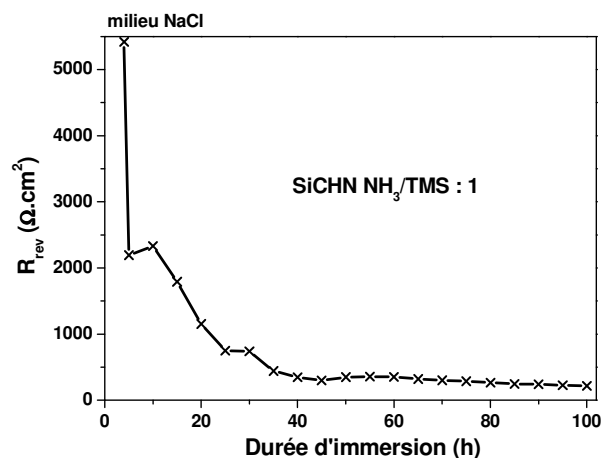
La figure 4.10 présente le comportement électrochimique de l'acier revêtu et souligne l'intérêt d'un enrichissement en azote du dépôt. L'insertion d'azote dans ces revêtements joue un rôle très bénéfique sur la protection du substrat. Ainsi, par exemple, l'acier revêtu par un dépôt SiCHN élaboré avec un rapport des débits NH<sub>3</sub>/TMS = 1 est durablement protégé, comme l'atteste la résistance de transfert de charge R<sub>tc</sub> mesurée par SIE de 80 kΩ.cm<sup>2</sup> après 100 h d'immersion en milieu salin.



**Figure 4.10 :** (a) Courbes stationnaires d'un substrat nu et revêtu après 100 h d'immersion – (b) Evolution temporelle de la résistance de transfert de charge R<sub>ct</sub> en milieu salin.

Le potentiel de corrosion du substrat revêtu par SiCHN est identique à celui de l'acier non protégé. Le couplage galvanique généré entre l'acier et la couche SiCH est donc atténué par l'insertion d'azote dans le film.

Les porosités des deux revêtements sont du même ordre de grandeur (~ 1 %). La densité de courant de corrosion de l'acier revêtu par SiCHN est cependant beaucoup plus faible, en dépit du fait que le contact entre l'électrolyte et l'acier est bien établi comme l'indique la valeur faible et constante de la résistance du film  $R_{rev}$  (figure 4.11).

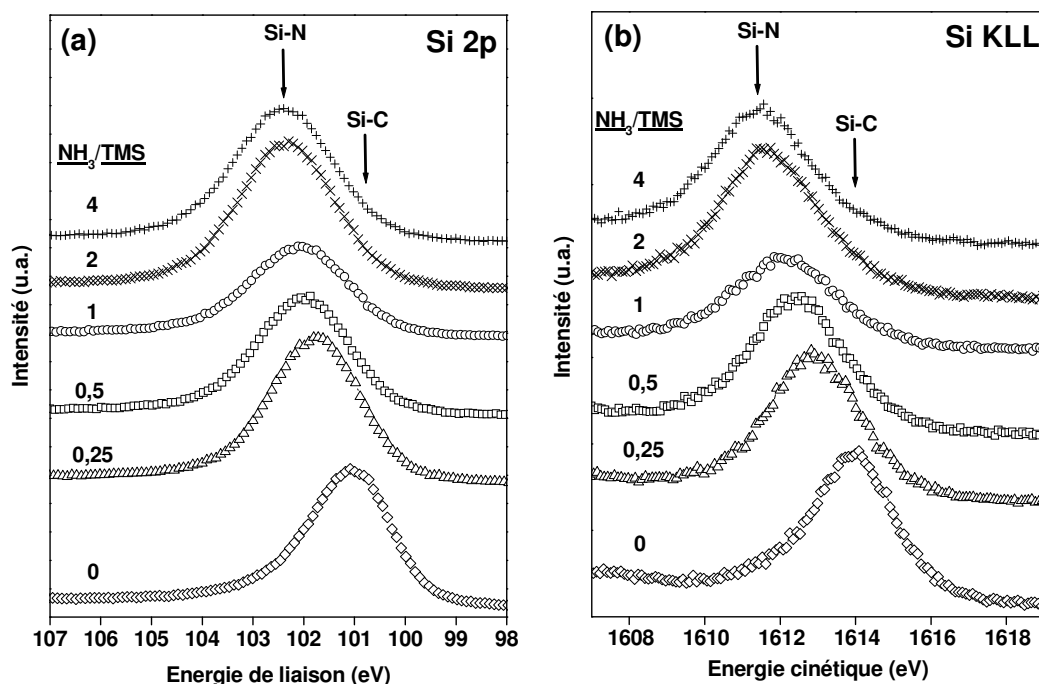


**Figure 4.11** : Evolution temporelle de la résistance du revêtement SiCHN, élaboré avec un rapport  $NH_3/TMS = 1$ , déduite des mesures de SIE.

Afin de déterminer le rôle de l'addition d'azote aux films SiCH, des analyses fines de surface ont été réalisées pour plusieurs revêtements élaborés avec différents rapports  $NH_3/TMS$ .

## II-2 Composition et structure chimiques des revêtements SiCHN

La figure 4.12 présente l'évolution des spectres XPS Si<sub>2p</sub> et AES Si KLL des revêtements SiCHN élaborés par DC-PACVD avec différents rapports NH<sub>3</sub>/TMS.



**Figure 4.12** : Analyse de surface des revêtements SiCHN en fonction du rapport NH<sub>3</sub>/TMS.

(a) Spectres XPS du niveau de cœur Si<sub>2p</sub> – (b) Transition Auger KLL du Si (ICMSE).

L'analyse XPS renseigne sur le déplacement chimique des niveaux de cœur du silicium. L'azote est plus électronégatif que le carbone. Ainsi, les atomes de silicium impliqués dans une liaison chimique avec l'azote portent une charge partielle plus positive que ceux intervenant dans une liaison avec le carbone. La photo-ionisation est beaucoup plus difficile, et la valeur de l'énergie de liaison Si<sub>2p</sub> plus élevée. Ainsi, l'énergie de liaison du revêtement SiCH est proche de la valeur de 100,8 eV rapportée dans la littérature [5, 6] et correspondant à une liaison de type Si-C. Les revêtements élaborés avec un rapport NH<sub>3</sub>/TMS élevé s'approchent de la valeur correspondant à une liaison de type Si-N à 102,4 eV [7-9].

Comme la spectroscopie XPS, les énergies des transitions Auger dépendent de l'environnement chimique de l'atome émetteur. La fiabilité de la mesure est améliorée en considérant les deux déplacements Auger et XPS simultanément. Ainsi, on peut définir le

paramètre Auger modifié  $\alpha'$  introduit par Wagner comme la somme de l'énergie cinétique de l'électron Auger et de l'énergie de liaison du pic XPS associé :

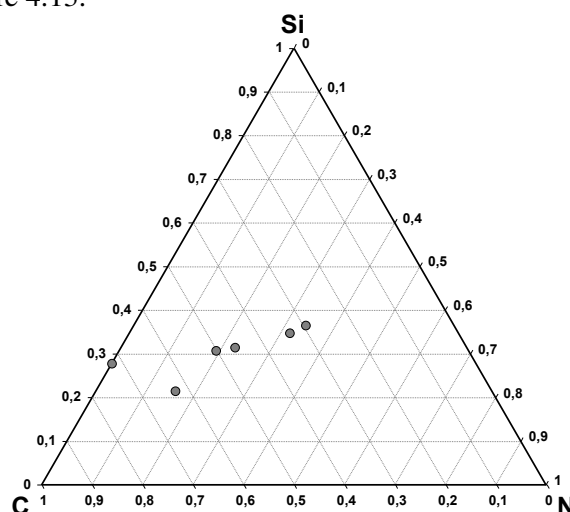
$$\alpha' = E_c(\text{KLL}) + E_l(\text{K})$$

Les déplacements  $\Delta\alpha'$  sont généralement plus importants et sont indépendants de l'état initial. Ainsi, les effets de charge (chargement positif de la surface d'un échantillon isolant dû à l'émission de photoélectrons et se traduisant par une augmentation apparente de l'énergie de liaison) sont minimisés. Ce paramètre possède également l'avantage d'être indépendant de l'énergie incidente. Les valeurs du paramètre Auger  $\alpha'$  déduites de ces spectres pour les différents revêtements SiCHN sont rapportées dans le tableau 4.2.

**Tableau 4.2** : Rapport atomique N/Si et paramètre Auger modifié des revêtements SiCHN.

SiCHN TMS / NH <sub>3</sub> / Ar (cm <sup>3</sup> /min)	rapport NH <sub>3</sub> / TMS	N / Si (% at.)	$\alpha'_{\text{Si}}$ (eV)
150 / 0 / 60	0	0	1714,9
200 / 50 / 120	0,25	0,63	1714,7
200 / 100 / 120	0,5	0,72	1714,3
200 / 200 / 120	1	0,74	1714,2
100 / 200 / 120	2	0,93	1714,0
50 / 200 / 120	4	0,92	1713,9

Le rapport NH<sub>3</sub>/TMS apparaît comme un critère déterminant pour la composition et la structure des différents revêtements. L'augmentation de ce ratio entraîne une augmentation de la quantité d'azote incorporée dans le film par silicium. La composition de ces revêtements a été représentée en figure 4.13.



**Figure 4.13** : Compositions des revêtements SiCHN déterminées par XPS et disposées dans le diagramme ternaire Si-C-N.

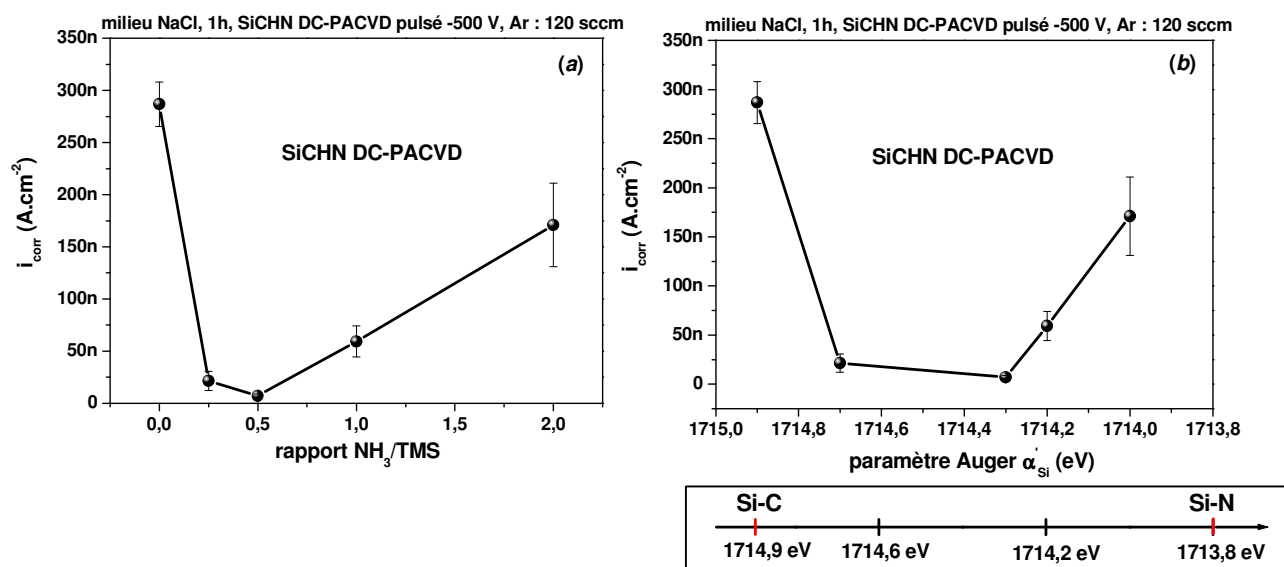
Les compositions des revêtements amorphes SiCHN covalents ont été déterminées par XPS après pulvérisation par l'argon, ce qui peut affecter sur une certaine profondeur la composition chimique. Les rendements de pulvérisation peuvent en effet varier d'un composé à l'autre, et les données semi quantitatives de l'XPS ne traduisent donc pas forcément la stricte stœchiométrie des différents revêtements. Cette technique ne permet pas non plus de quantifier l'hydrogène présent dans les films.

La substitution progressive de liaisons Si-C par des liaisons Si-N s'accompagne d'une diminution significative du paramètre Auger  $\alpha'$  (tableau 4.2), en accord avec la littérature. Il est compris entre 1714,9 eV [10] et 1713,8 eV [11, 12] et traduit respectivement des liaisons de type Si-C et Si-N [13]. Le spectre XPS N<sub>1s</sub> présente pour tous les revêtements SiCHN un pic à 398,5 eV et ne permet pas de discerner les liaisons N-C des liaisons N-Si. Enfin, le pic correspondant au niveau C<sub>1s</sub> est compris entre 282,6 eV [5] et 285,7 eV [14] et correspond respectivement à des liaisons C-Si et C-N.

L'adjonction d'ammoniac permet donc le passage progressif d'un réseau de type Si-C vers un réseau de type Si-N-C.

### II-3 Influence du taux d'azote incorporé sur les propriétés de l'acier revêtu

Le rôle de la substitution progressive d'atomes de carbone par des atomes d'azote, sur la capacité protectrice des revêtements a été examiné en considérant comme critère la densité de courant de corrosion (figure 4.14).



**Figure 4.14 :** Evolution de densité de courant de corrosion de revêtements SiCHN synthétisés par DC-PACVD.  
(a) Evolution en fonction du rapport  $NH_3/TMS$  – (b) Evolution en fonction du paramètre Auger  $\alpha_{Si}$ .

Il apparaît que quelle que soit sa teneur, l'addition d'azote a une influence très bénéfique sur les propriétés anti-corrosion des revêtements. La densité de courant de corrosion diminue pour les films synthétisés avec une quantité relativement faible d'ammoniac. Cette décroissance du courant de corrosion est suivie d'une hausse pour une introduction plus importante d'ammoniac dans le réacteur. Les meilleures performances résultent d'un rapport  $NH_3/TMS$  proche de 0,5. Une représentation en fonction du paramètre Auger du silicium (figure 4.14(b)) nous renseigne qualitativement sur la quantité d'azote réellement impliquée dans une liaison avec le silicium. Rappelons que les valeurs  $\alpha_{Si}$  de 1714,9 eV et 1713,8 eV correspondent respectivement à des liaisons Si-C et Si-N. Pour notre cas, les revêtements les plus protecteurs contiennent un mélange de liaisons Si-C et de liaisons Si-N avec un paramètre Auger se situant entre 1714,7 eV et 1714,3 eV.

L'évolution dont rend compte la figure 4.14 montrant une amélioration puis une diminution du pouvoir protecteur peut suggérer un rôle des propriétés semi-conductrices des revêtements.



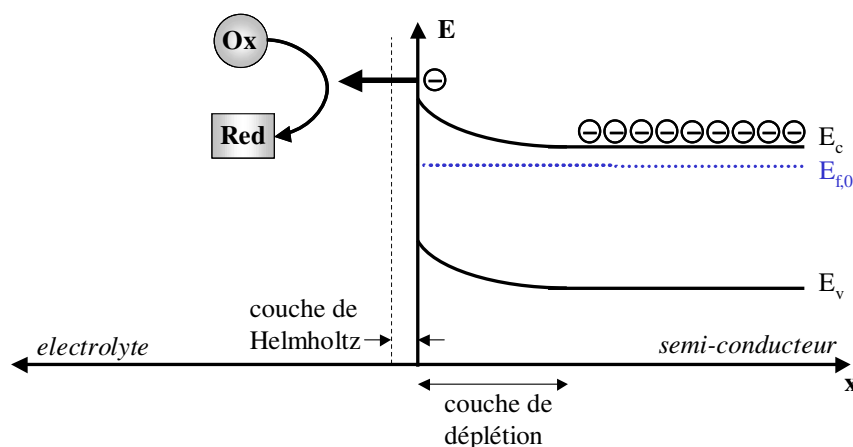
Pour justifier cette interprétation, nous allons dans un premier temps faire un bref rappel sur l'électrochimie du semi-conducteur. Cette théorie se base sur les connaissances des jonctions métal / semi-conducteur (barrière Schottky) dans lesquelles l'électrolyte est assimilable au métal [15–18]. Notre exposé repose grandement sur la théorie des semi-conducteurs de type cristallin malgré l'importance des états localisés dans les solides amorphes [19–22]. L'extrapolation de cette théorie aux semi-conducteurs amorphes paraît cependant acceptable au vu des travaux communément publiés [23–25]. Nous nous efforcerons ensuite d'établir le caractère semi-conducteur des revêtements SiCHN, et présenterons alors comment l'organisation de la couche à l'échelle atomique est capable de rendre compte d'une propriété macroscopique comme la résistance vis-à-vis de la corrosion. Un mécanisme de protection pour les différents revêtements sera finalement proposé.

## II.4 Analyse du pouvoir protecteur

### *Electrochimie du semi-conducteur*

Une électrode métallique est considérée comme une source parfaite d'électrons, si bien que la charge superficielle de l'électrode se trouve confinée dans une épaisseur beaucoup plus petite que l'épaisseur de la couche d'Helmholtz. La différence de potentiel qui s'instaure entre l'électrode et l'électrolyte s'établit dans ce cas presque exclusivement dans la solution, dans la double couche électrochimique.

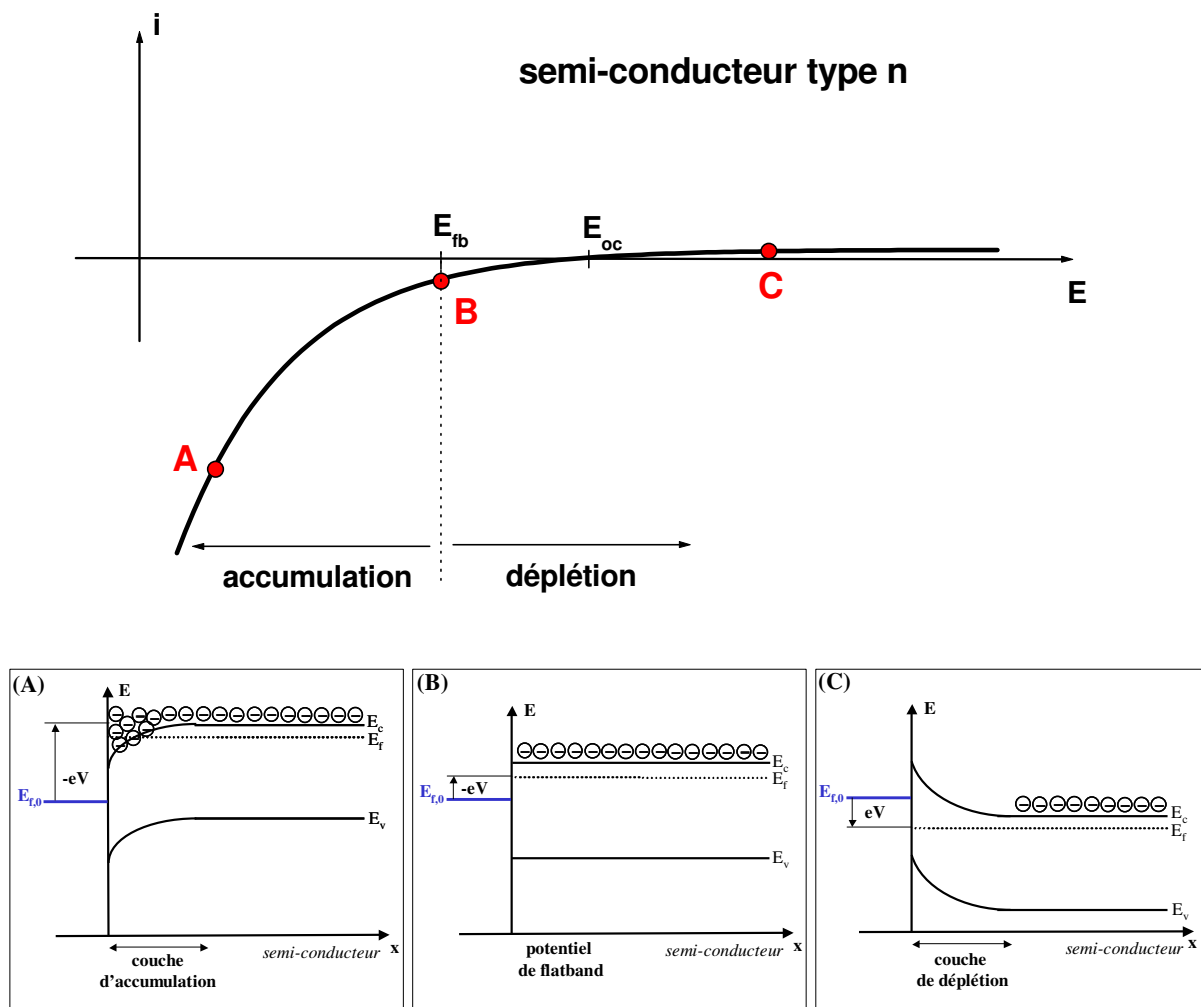
Dans le cas d'un semi-conducteur, le nombre de porteurs de charges est beaucoup plus faible, et le passage d'un électron de la bande de conduction (pour un semi-conducteur de type n) vers la solution va se traduire par un abaissement du niveau de Fermi et l'existence d'une zone d'appauvrissement en électrons sur une dizaine d'Angströms. Cette région est appelée charge d'espace et la quasi-totalité de la différence de potentiel s'établira cette fois dans l'électrode. Comme pour la double couche électrochimique, la région de charge d'espace est assimilable à une capacité que l'on nomme capacité de charge d'espace.



**Figure 4.15** : Représentation schématique d'une interface électrolyte / semi-conducteur de type n.

De la même manière, pour un semi-conducteur de type p, le passage d'électrons de la solution vers le semi-conducteur va créer une région d'appauvrissement en trous dans la bande de valence.

La charge d'espace et la courbure des bandes énergétiques de conduction et de valence varient avec la différence de potentiel du semi-conducteur en contact avec l'électrolyte. Trois situations sont alors possibles :



**Figure 4.16** : Situations énergétiques possibles d'un semi-conducteur de type n.

(A) Situation d'accumulation – (B) Situation de bandes plates – (C) Situation d'appauvrissement.

(A) L'application d'une polarisation directe entraîne une diminution de la barrière de potentiel par rapport à l'équilibre pour atteindre une situation d'accumulation. Les porteurs majoritaires s'accumulent à la surface de l'électrode et un fort courant peut s'établir entre le semi-conducteur et l'électrolyte. Cette situation se produit pour un semi-conducteur de type n (resp. de type p) polarisé cathodiquement (resp. anodiquement).

(B) La polarisation est telle que la densité des porteurs reste constante et les bandes énergétiques demeurent plates. Cet état apparaît pour un potentiel appelé potentiel de bande plate (flatband potential).

(C) La polarisation inverse augmente la hauteur de la barrière de potentiel par rapport à l'équilibre de la figure 4.15. Les porteurs majoritaires sont transférés profondément dans l'électrode et participent difficilement aux réactions électrochimiques. Cette condition a lieu pour un semi-conducteur de type n (resp. de type p) polarisé anodiquement (resp. cathodiquement).

La mesure du courant en fonction du potentiel permet ainsi de caractériser la nature du semi-conducteur de même que l'étendue de ses domaines d'accumulation et de déplétion.

Les réactions électrochimiques à l'interface électrolyte / semi-conducteur dépendent de la densité des porteurs de charge à la surface du substrat, et de la zone de charge d'espace. Le potentiel de bande plate ainsi que la densité des porteurs de charges sont des paramètres importants que l'on peut déterminer, en configuration d'appauvrissement interfaciale, par la relation de Mott-Schottky [26, 27] :

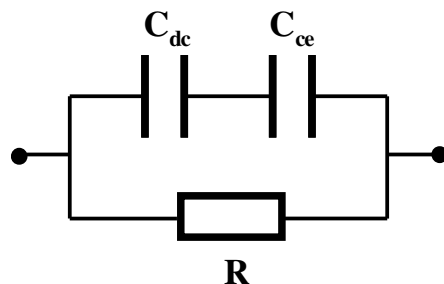
$$\frac{1}{C_{CE}^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N} \left( |E - E_{fb}| - \frac{kT}{q} \right)$$

C<sub>CE</sub> est la capacité associée à la charge d'espace, q la charge de l'électron, ε la constante diélectrique du milieu, ε<sub>0</sub> la permittivité du vide, N la densité de porteurs, E le potentiel appliqué à l'électrode, E<sub>fb</sub> le potentiel de bande plate, et kT/q un terme correctif.

Ainsi, pour un semi-conducteur en situation d'appauvrissement, (C)<sup>-2</sup> varie linéairement en fonction du potentiel appliqué E. La pente de la droite permet de déterminer la densité et la nature des porteurs de charge majoritaires, et son extrapolation le potentiel de bande plate E<sub>fb</sub>. La capacité associée à la zone de charge spatiale C<sub>CE</sub> est couramment évaluée en mesurant la partie imaginaire Z''(f) à une fréquence f généralement fixée à 1 kHz et en postulant [28, 29] :

$$C_{CE} = \frac{1}{2\pi f Z''(f)}$$

En effet, le circuit équivalent admis pour représenter l'interface semi-conducteur / électrolyte est présenté en figure 4.17 [30–32].



**Figure 4.17** : Circuit électrique équivalent représentant l'interface électrolyte / semi-conducteur.  $C_{dc}$  capacité de la double couche,  $C_{ce}$  capacité de la charge d'espace.

Elle se compose de la capacité de la charge d'espace  $C_{CE}$  en série avec la capacité de la double couche électrochimique  $C_{dc}$  masquée dans la plupart des cas par la première.

### *Rôle semi-conducteur de la couche*

Afin de comprendre l'influence de l'azote sur le pouvoir protecteur des couches, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au comportement électrochimique de trois revêtements SiCHN à taux d'azote croissant, élaborés avec des rapports  $NH_3/TMS$  de 0, 0,5 et 2. Nous avons supposé ici un contact ohmique entre le substrat métallique et le film semi-conducteur [33].

Les tracés de Mott-Schottky  $C^{-2}=f(E)$  de la figure 4.18 présentent une partie linéaire sur un large domaine de potentiel, indiquant le caractère semi-conducteur des couches SiCH(N) en contact avec l'électrolyte [34, 35]. La droite relative à SiCH révèle une pente négative caractéristique d'un semi-conducteur de type p. Inversement, les pentes positives relatives aux revêtements SiCHN indiquent un caractère semi-conducteur de type n. Le caractère semi-conducteur et la nature n ou p ont été corroborés par des mesures de courant en fonction du potentiel de ces mêmes revêtements déposés sur wafer de silicium. Ils possèdent tous un large domaine de déplétion. La densité de porteurs de charges déterminée d'après la pente de la droite est reportée dans le tableau 4.3.

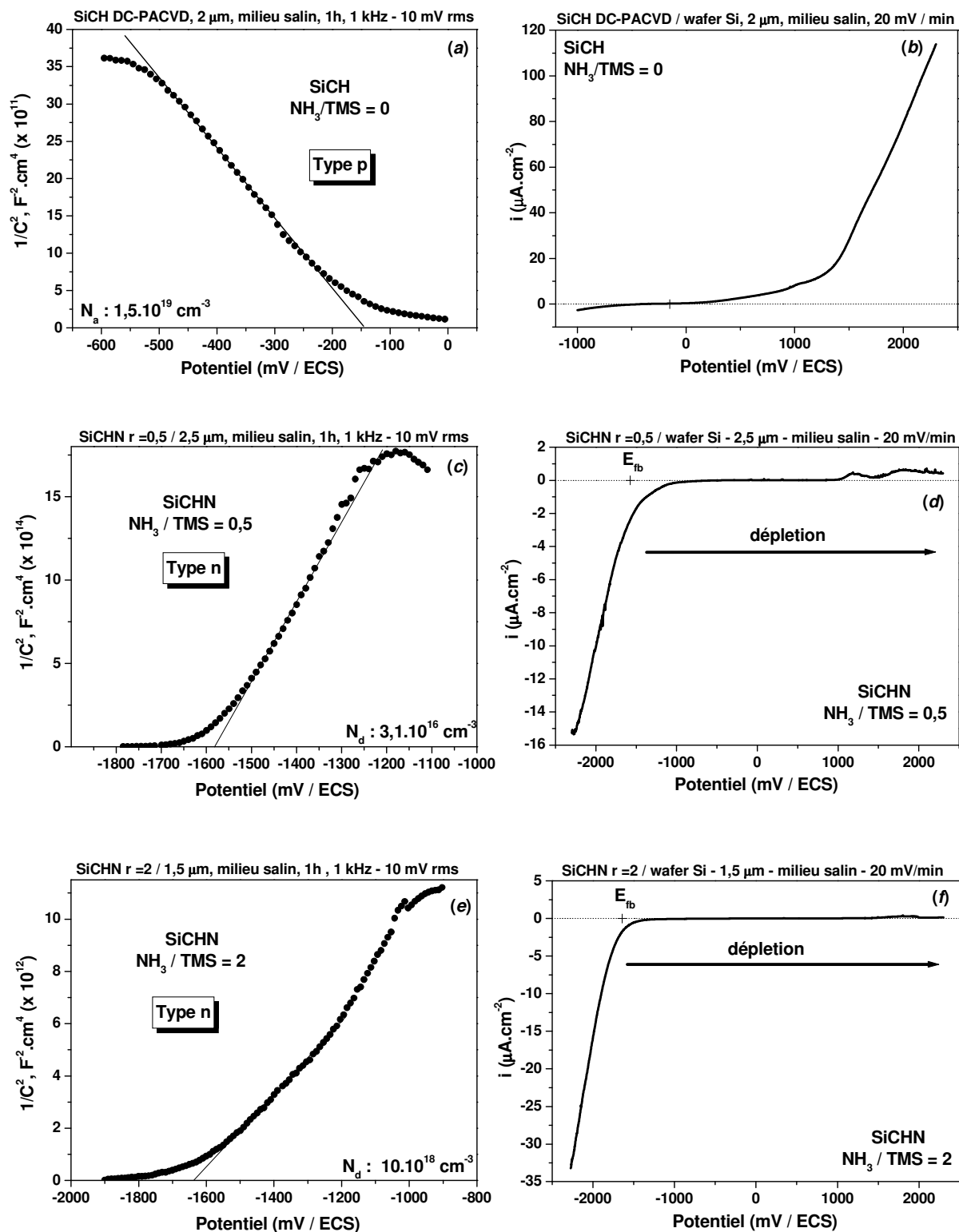


Figure 4.18 : Evolution du tracé de Mott-Schottky et mesure du courant en fonction du potentiel de différents revêtements SiCH(N).

**Tableau 4.3** : Densité des porteurs de charge majoritaires des revêtements semi-conducteurs SiCH(N).

rapport $r = \text{NH}_3 / \text{TMS}$	SiCH ( $r = 0$ )	SiCHN ( $r = 0,5$ )	SiCHN ( $r = 2$ )
type	p	n	n
densité de porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1,5 \cdot 10^{19}$	$3,1 \cdot 10^{16}$	$1,0 \cdot 10^{19}$

Pour SiCH, les trous (liaisons de covalence non satisfaites) sont les porteurs de charges mobiles majoritaires. La substitution de certaines liaisons Si–C par des liaisons Si–N correspond à l’apport de dopants de la colonne V du tableau périodique, et donc d’électrons libérés dans le réseau pouvant neutraliser et diminuer la densité de trous. Pour une quantité d’azote plus importante, les électrons deviennent les porteurs de charge majoritaires [36–39], ce qui est cohérent avec nos mesures expérimentales. La densité de porteurs augmente alors avec le rapport NH<sub>3</sub>/TMS.

Nous n’avons pas pu établir de manière directe les caractéristiques électrochimiques intrinsèques des revêtements SiCH(N), le dépôt sur substrat isolant étant difficile par la technique PACVD. Dans l’hypothèse d’un revêtement très noble déposé sur acier et immergé en milieu salin, il sera polarisé cathodiquement par rapport à son potentiel de corrosion intrinsèque. D’après la figure 4.16, ceci peut être très néfaste pour un revêtement semi-conducteur de type n, la cinétique de la réaction cathodique étant accélérée [40]. Néanmoins, dans notre cas, compte tenu de l’étendue des domaines de déplétion mesurés pour nos revêtements, on peut légitimement supposer qu’en polarisation naturelle, ils seront en régime d’appauvrissement. Nous ne nous attendons donc pas à observer de différence vis-à-vis de la nature n ou p du semi-conducteur. Pour notre part, la différence de comportement électrochimique entre les divers revêtements serait en revanche attribuable aux densités différentes des porteurs de charge. Sachant que seules les charges mobiles qui ont une énergie supérieure à la hauteur de la barrière de potentiel sont susceptibles de traverser la zone de charge spatiale, et que d’autre part la largeur de cette zone d’appauvrissement est inversement proportionnelle à la racine carré du nombre de porteurs [23], on peut conclure que la densité des porteurs joue un rôle prépondérant sur le courant de déplétion [41].

La densité des porteurs de charge est corrélée à la résistivité des couches. Afin de confirmer notre hypothèse selon laquelle le nombre de porteurs majoritaires est le paramètre clé à même d’expliquer le rôle de l’azote, des mesures de résistivité intrinsèque réalisées en milieu mercure ont été menées. Les résultats apparaissent figure 4.19.

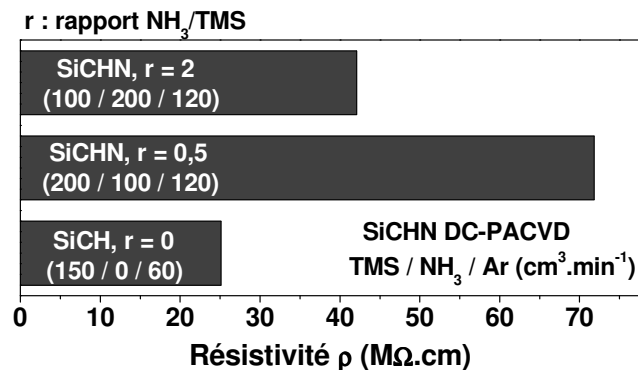


Figure 4.19 : Estimation de la résistivité intrinsèque des films SiCH(N).

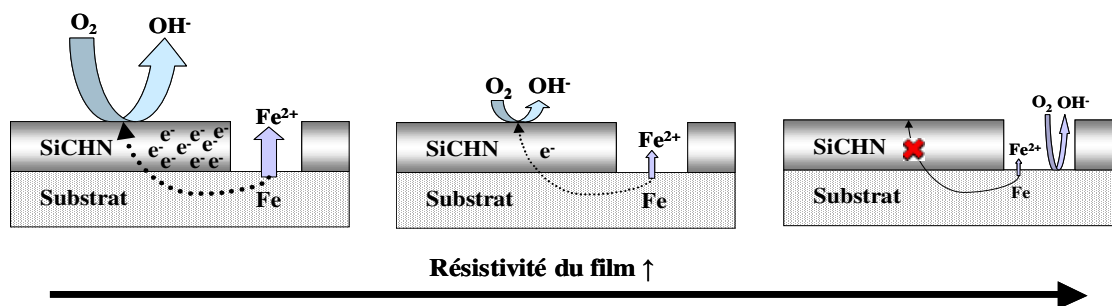
La résistivité des revêtements mesurée est assez élevée et comprise dans le domaine de résistivité des semi-conducteurs [42, 43]. La mobilité correspondante des porteurs de charges est faible ( $10^{-6} - 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) comme c'est usuellement observé pour les semi-conducteurs amorphes [44–46]. Cette faible mobilité est expliquée, dans la littérature, par l'existence dans la structure désordonnée d'états localisés – ou pièges – dans les bords de bandes, qui forment des queues de bandes où la mobilité des porteurs est fortement réduite [47, 48].

Le semi-conducteur de type p SiCH possède beaucoup de porteurs et présente, comme attendu, la plus faible résistivité. Pour les deux autres dépôts ternaires, la compensation des trous par les électrons s'accompagne d'une augmentation de la résistivité corrélée à la diminution du nombre de porteurs.

#### *Influence des propriétés semi-conductrices sur le comportement électrochimique de l'acier revêtu*

Nous avons vu précédemment qu'il existait un léger couplage galvanique entre le revêtement SiCH et le substrat nu. Le revêtement est le siège des réactions cathodiques de réduction de l'oxygène dissous, tandis que la réaction anodique de dissolution de l'acier se déroule au fond des pores. Les électrons (resp. trous) produits par l'oxydation du fer (resp. par la réduction de l'oxygène) "circulent" à travers le revêtement pour être "consommés" par la réaction de réduction de l'oxygène (resp. d'oxydation du fer). En conséquence, un courant cathodique important à travers un film électriquement peu résistant occasionne une réaction rapide d'oxydation du fer en fond des pores. Un accroissement de la résistance du film conduit à une limitation de ce courant cathodique et donc de la dissolution du fer (figure 4.20).





**Figure 4.20** : Représentation schématique de l'influence de la résistance d'un revêtement cathodique sur son pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion en solution aérée.

Ainsi, nous pouvons expliquer les variations de comportement électrochimique observées figure 4.14 résumées tableau 4.4.

**Tableau 4.4** : Résumé des caractéristiques chimiques, électrochimiques et électriques des revêtements

rapport $r = \text{NH}_3 / \text{TMS}$	SiCH ( $r = 0$ )	SiCHN ( $r = 0,5$ )	SiCHN ( $r = 2$ )
paramètre Auger $\alpha$ (eV)	1714,9	1714,3	1714,0
densité de porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1,5 \cdot 10^{19}$	$3,1 \cdot 10^{16}$	$1,0 \cdot 10^{19}$
résistivité ( $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )	25	72	42
$i_{\text{corr}}$ ( $\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	287	7	171

L'ajout modéré d'ammoniac dans le réacteur PACVD entraîne une augmentation du nombre des liaisons Si–N dans le réseau désordonné Si–C initial, ce qui a pour conséquence de diminuer la densité de trous. L'augmentation de la résistivité concomitante réduit le courant cathodique et donc la densité de courant de corrosion.

Pour un dopage idéal, l'incorporation d'azote permet d'obtenir un équilibre entre les porteurs de charge positif et négatif induisant une dissolution très limitée.

Enfin, un ajout d'ammoniac trop important provoque un apport massif d'électrons dans le réseau susceptibles de participer au courant cathodique et donc de nuire au caractère protecteur du revêtement.

Selon notre modèle, ce serait donc la structure chimique du revêtement qui contrôlerait son efficacité anti-corrosion. Ce comportement a été expliqué par les propriétés semi-conductrices des films, variables selon le dopage en azote.

### III – LES REVETEMENTS DUPLEX SiCH(N) / DLC

Nous allons étudier l'influence d'un dépôt externe de DLC sur le caractère protecteur des couches SiCHN. Nous verrons dans un premier temps si la formation d'une bicouche élaborée en mode DC-PACVD maintient les caractéristiques anti-corrosion des revêtements base Si. Nous analyserons ensuite l'influence des conditions de dépôts par la technologie MO-PACVD. Ce mode, beaucoup plus souple, permet notamment d'ajuster la polarisation du substrat et des ions bombardant le film de DLC en croissance.

#### III-1 Influence d'un dépôt DLC élaboré en mode DC-PACVD

##### *Elaboration*

Une sous couche d'accrochage SiCH(N) a préalablement été déposée sur un acier 42CD4. Le film de DLC a ensuite été élaboré en mode décharge diode directe à partir d'acétylène C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (155 cm<sup>3</sup>/min) et d'argon (60 cm<sup>3</sup>/min) au sein du même réacteur, sous une pression de 1 Pa. Le plasma est généré par une décharge diode pulsée et la polarisation du porte-échantillon autour d'une tension de -500 V.

##### *Caractérisation*

La technique XPS permet d'étudier les niveaux de cœur, mais également la structure de la bande de valence entre 0 et 50 eV, ce qui est utile pour l'analyse de la structure du DLC et des configurations des liaisons C—C. La figure 4.21 montre le spectre de la bande de valence du DLC déposé sur acier 42CD4.

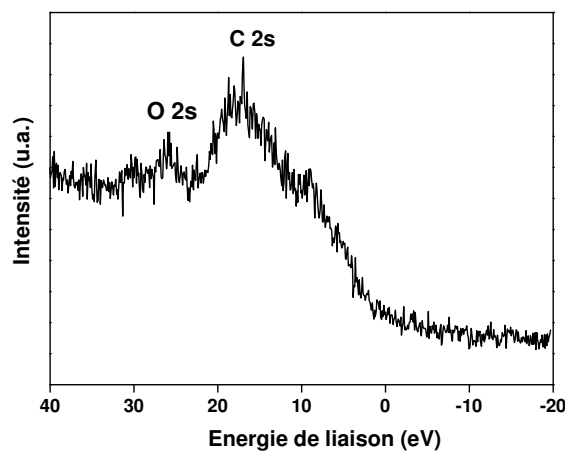
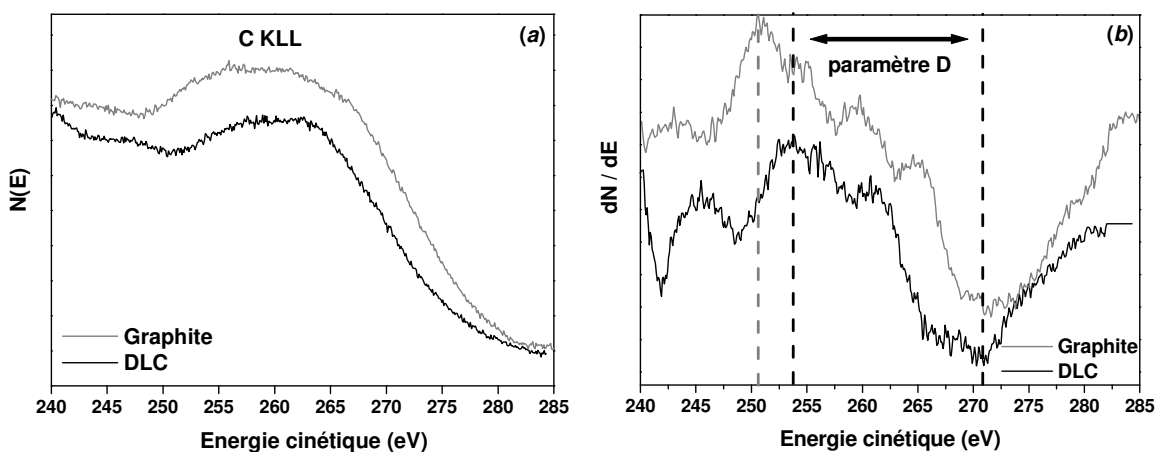


Figure 4.21 : Bande de valence du film DLC.

Le pic O<sub>2s</sub> situé à 26-27 eV est dû principalement à l'oxygène adsorbé à la surface de l'échantillon [49]. Le large pic situé entre 18 et 20 eV correspond à l'énergie de liaison C<sub>2s</sub>. On observe enfin un léger pic à environ 10 eV. Ce pic est attribué aux électrons impliqués dans les liaisons π (recouvrement des orbitales 2p) caractéristiques d'une hybridation sp<sup>2</sup> du carbone.

Le revêtement DLC présente ainsi un mélange de carbone sous hybridation sp<sup>2</sup> et sp<sup>3</sup>. La figure 4.22 présente les transitions Auger C<sub>KLL</sub> du carbone induites par rayons X du DLC comparées à celles du graphite.



**Figure 4.22 :** (a) Densité d'état – (b) dérivée première de la densité d'état du DLC (noir) et du graphite (gris).

Le spectre d'électrons Auger induits par rayons X (X-AES) constitue un outil commode pour la caractérisation des films de carbone amorphes. Une méthode empirique proposée par Lascovich permet d'estimer le taux d'hybridation sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> dans les revêtements DLC [50-52]. Cette méthode repose sur une comparaison du spectre X-AES du DLC à ceux des variétés allotropiques du carbone : le graphite (100 % sp<sup>2</sup>) et le diamant (0 % sp<sup>2</sup>).

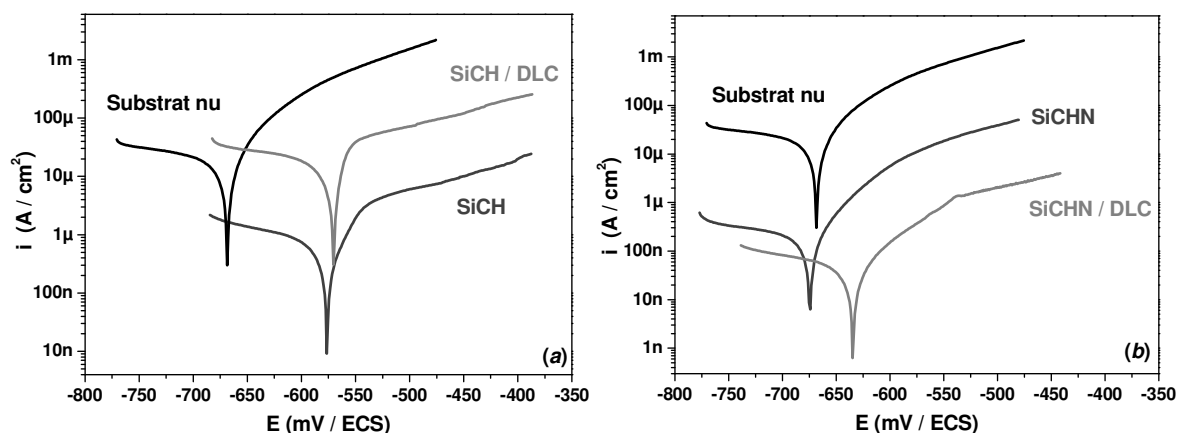
En considérant le paramètre D comme la largeur du pic C<sub>KLL</sub> situé à environ 260 eV, on peut estimer le pourcentage de carbone hybridé sp<sup>2</sup> dans le DLC, à partir d'une extrapolation linéaire des paramètres D du diamant et du graphite. Le pourcentage de carbone hybridé sp<sup>2</sup> peut être ainsi calculé par la relation suivante :

$$sp^2(\%) = \left( \frac{D_{\text{DLC}} - D_{\text{diamant}}}{D_{\text{graphite}} - D_{\text{diamant}}} \right) \times 100$$

La largeur du pic C<sub>KLL</sub> a été évaluée à partir de la dérivée première dN/dE du spectre Auger, en considérant la différence d'énergie cinétique entre le maximum et le minimum de la courbe (figure 4.22(b)). La largeur du pic C<sub>KLL</sub> est d'environ 17 eV pour le DLC et de 20,2 eV pour le graphite. La valeur du paramètre D du diamant rapportée dans la littérature est de 15,1 eV [53]. Le pourcentage estimé correspondant de carbone dans un état d'hybridation sp<sup>2</sup> est donc de 37 %.

### Résistance à la corrosion

La figure 4.23 montre les courbes de polarisation des couches SiCH et SiCHN revêtues et non revêtues d'un dépôt de DLC élaboré en mode DC-PACVD. Ces courbes ont été tracées après 100 h d'immersion en milieu NaCl.



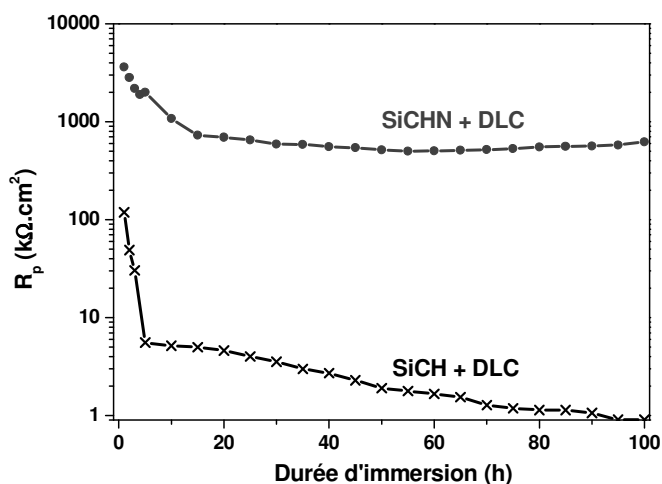
**Figure 4.23 :** Courbes de polarisation de l'acier nu, (a) de l'acier revêtu d'une couche SiCH et d'une bicouche SiCH / DLC – (b) de l'acier revêtu d'une couche SiCHN et d'une bicouche SiCHN / DLC.

Le bicouche SiCH / DLC présente une mauvaise tenue à la corrosion (figure 4.23(a)). Le potentiel de corrosion de la bicouche est identique à celui de la couche d'accroche SiCH, mais décalé par rapport à celui du substrat nu. Cette différence de potentiel entre la multicouche et l'acier non revêtu révèle la présence d'un couplage galvanique entre le revêtement et le substrat en contact avec l'électrolyte. La densité de courant de corrosion de la bicouche SiCH / DLC est également plus élevée que celle de la sous couche SiCH seule. Après 100 h d'immersion, l'échantillon est complètement détérioré.

Cette faible résistance vis-à-vis de la corrosion n'a pas été attribuée à une détérioration de la couche d'accroche SiCH lors du dépôt du DLC. Par comparaison, la présence d'un DLC ne semble pas en effet altérer les caractéristiques électrochimiques des sous couches SiCHN (figure 4.23(b)). Dans le cas des bicouches SiCH / DLC, il semblerait qu'il y ait un effet diode défavorable vis-à-vis des propriétés électriques et de protection contre la corrosion. L'interprétation des propriétés électriques d'hétérostructures juxtaposant différents semi-conducteurs amorphes, dans lesquels le transport est dominé par le saut de porteurs de charges à travers des états localisés dans la bande interdite, reste cependant complexe [54].

La figure 4.23(b) montre les courbes de polarisation de revêtements SiCHN, élaborés avec un rapport  $\text{NH}_3/\text{TMS} = 1$ , revêtus et non revêtus d'un dépôt externe de DLC. Le potentiel de corrosion du DLC élaboré avec une couche d'accroche SiCHN est proche de celui de l'acier nu. La sous couche isolante empêche l'instauration d'un couplage galvanique. Le dépôt d'une couche supplémentaire de DLC permet par ailleurs une diminution de la porosité, une augmentation de la résistance électrique, et donc une diminution de la densité de courant de corrosion.

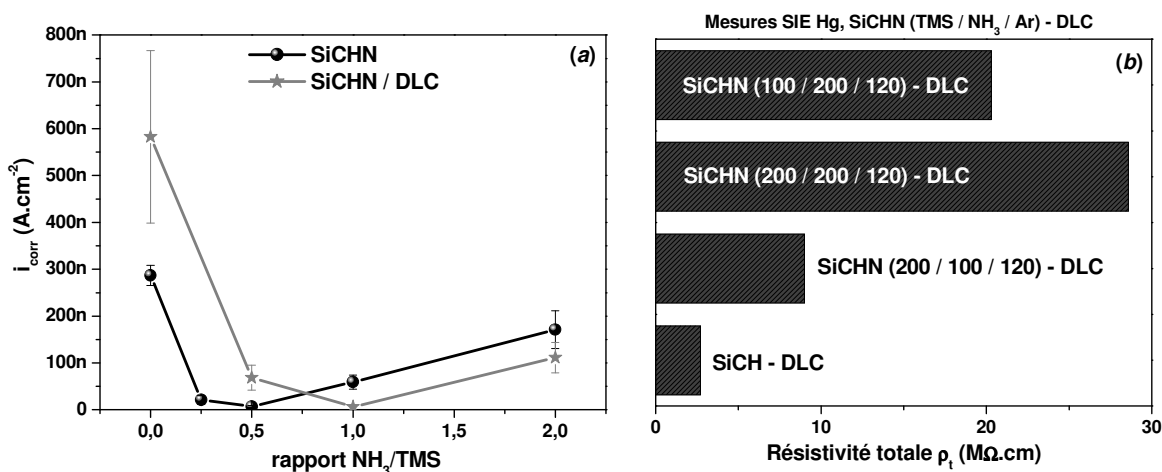
Comme le montre la figure 4.24, la présence d'une couche d'accroche SiCHN permet donc de protéger efficacement la pièce revêtue de la corrosion.



**Figure 4.24** : Evolution de la résistance de polarisation en fonction de la durée d'immersion des bicouches SiCH / DCL et SiCHN / DLC.

On observe une diminution notable de la résistance de polarisation de SiCH / DLC (figure 4.24). Le revêtement SiCH / DLC se dégrade après 5 h d’immersion, avec une résistance de polarisation inférieure à 10 kΩ.cm<sup>2</sup>, tandis que celle de SiCHN / DLC demeure constante à environ 1 M Ω.cm<sup>2</sup>.

De manière à analyser plus finement l’influence de la couche externe de DLC, un dépôt identique de DLC a été réalisé sur différentes couches SiCH(N) élaborés avec différents rapports NH<sub>3</sub> / TMS.



**Figure 4.25 :** (a) Densité de courant de corrosion de différentes couches SiCH(N) (noir) et bicouches SiCH(N) / DLC (gris) élaborés en mode DC-PACVD – (b) Résistivité totale des bicouches élaborées avec différents rapports NH<sub>3</sub> / TMS.

La figure 4.25 indique les densités de courant de corrosion établies après 1 h d’immersion en milieu NaCl, et la résistivité électrique intrinsèque de différentes bicouches SiCH(N) / DLC. Comme vu précédemment (chapitre II), l’incorporation d’azote dans les revêtements a une influence très bénéfique vis-à-vis de la résistance à la corrosion. Lorsque le film SiCHN est revêtu d’une seconde couche externe de DLC, l’allure générale de la courbe de la figure 4.14 est conservée. On observe une diminution de la densité de courant de corrosion en fonction du rapport NH<sub>3</sub>/TMS, suivie d’une légère augmentation pour un débit d’ammoniac plus élevé. Cette tendance similaire révèle un comportement anti-corrosion de la bicouche contrôlé uniquement par la sous-couche SiCHN. La résistivité totale  $\rho_t$  comprenant la sous-couche anti-corrosion SiCHN et le DLC est inférieure à la résistivité de la sous couche seule. Ceci indique une résistivité plus faible du DLC qui ne lui permet pas d’acquiescer à lui seul une fonction de protection vis-à-vis de la corrosion.

On observe cependant un décalage relatif aux rapports NH<sub>3</sub>/TMS entre la sous couche SiCHN seule et la bicouche SiCHN – DLC. La meilleure résistance vis-à-vis de la corrosion est obtenue pour une sous-couche présentant un rapport NH<sub>3</sub>/TMS aux alentours de 0,5, tandis que le rapport optimum du revêtement duplex se situe à 1. La tenue à la corrosion dépend en effet de la résistance effective au passage des porteurs de charge impliqués dans le courant cathodique, et non de la résistivité. Or, des mesures d'épaisseur post-dépôt indiquent une légère variation de la sous-couche comprise entre 1,2 et 2,5 µm pour une épaisseur totale de la bicouche allant jusqu'à 4,3 µm. Ces différences d'épaisseur auxquelles s'ajoutent les incertitudes liées aux mesures expliquent ce décalage. De la même manière, la forte épaisseur des bicouches SiCHN – DLC explique que pour une faible résistivité apparente, certaines bicouches présentent un bon comportement anti-corrosion.

Le but du projet est l'élaboration d'une architecture multifonctionnelle, à savoir l'élaboration d'une bicouche comprenant une première couche d'accrochage anti-corrosion et une deuxième couche fonctionnelle. Nous pouvons voir finalement que la sous-couche SiCHN joue pleinement son rôle anti-corrosion, avec pour une épaisseur donnée un rapport NH<sub>3</sub>/TMS optimum compris entre 0,5 et 1. Le DLC apporte quant à lui les caractéristiques tribologiques à la bicouche.

### **III-2 Influence d'un dépôt DLC élaboré en mode MO-PACVD**

#### *Elaboration*

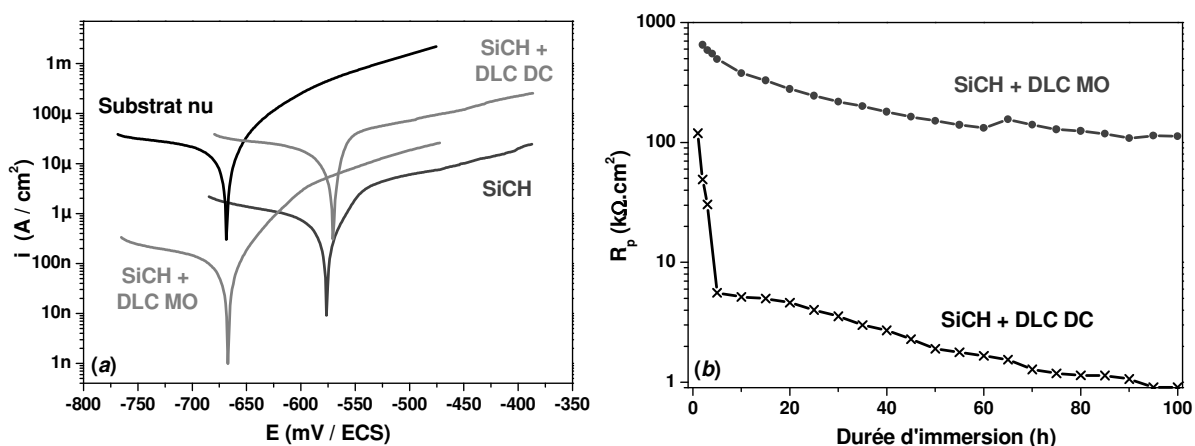
Le mode en décharge micro-onde permet de contrôler de manière indépendante la génération du plasma du bombardement ionique en jouant sur la polarisation du porte échantillon.

Une sous couche d'accrochage SiCH a été élaborée en mode DC-PACVD sur un acier 42CD4. Une couche externe de DLC a ensuite été synthétisée en mode MO-PACVD, à partir de six sources micro-ondes ECR opérant à une pression de 0,1 Pa, pour une puissance totale de 900 W. Le débit d'argon a été fixé à 20 cm<sup>3</sup>/min pour éviter la génération d'un plasma trop intense. L'acétylène C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> a été utilisé comme gaz précurseur avec un débit de 155 cm<sup>3</sup>/min. Le porte échantillon a été polarisé à -25 V pour l'étude d'un dépôt plasma à très faible énergie.

**Résistance à la corrosion**

Nous avons vu que la couche externe de DLC élaborée en mode DC-PACVD présente une très faible résistivité qui ne lui permet pas une protection efficace du substrat contre la corrosion. La protection de la multicouche dépend ainsi uniquement des propriétés anti-corrosion de la sous couche SiCHN seule. Nous allons étudier ici l'influence de la nature de la couche externe de DLC sur le caractère anti-corrosion de la bicouche.

La figure 4.26 présente l'influence d'un dépôt de DLC élaboré en mode MO-PACVD polarisé à -25 V sur la résistance à la corrosion d'un revêtement SiCH déposé sur acier. Les courbes de polarisation ont été effectuées après 100 h d'immersion en milieu NaCl.

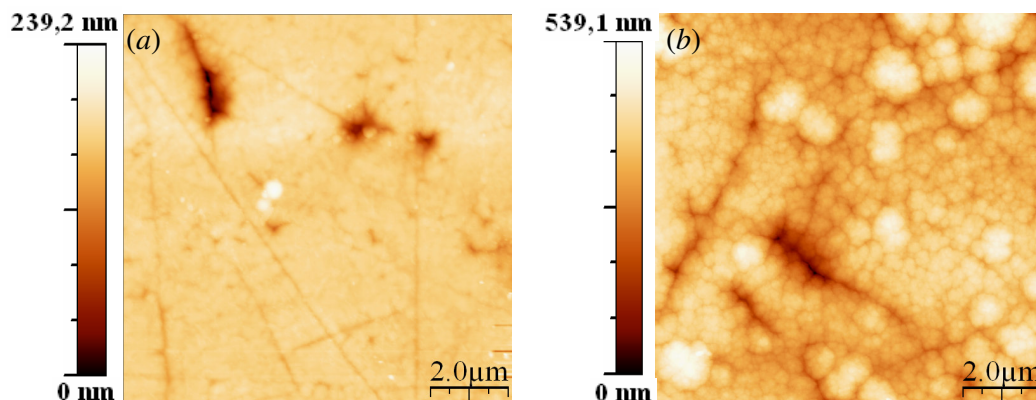


**Figure 4.26 :** (a) Courbes de polarisation d'un acier nu, revêtu de SiCH et revêtu d'une bicouche SiCH / DLC élaboré en mode DC-PACVD et MO-PACVD – (b) Evolution de la résistance de polarisation  $R_p$  avec la durée d'immersion en milieu NaCl d'une bicouche SiCH / DLC élaboré en mode DC-PACVD et MO-PACVD.

Le potentiel de corrosion de la bicouche SiCH / DLC élaborée en mode MO-PACVD est identique à celui de l'acier non revêtu (figure 4.26(a)). Bien que la protection fournie par la sous couche SiCH seule soit mauvaise, la tenue à la corrosion de la bicouche SiCH / DLC MO-PACVD est efficace même après 100 h d'immersion en milieu NaCl (figure 4.26(b)). La protection ne dépend donc pas ici de la couche d'accrochage mais de la nature du DLC.

La figure 4.27 montre les images AFM réalisées sur les bicouches SiCH / DLC élaborées en mode DC-PACVD à -500 V et MO-PACVD à -25 V.





**Figure 4.27 :** Image AFM 10 μm x 10 μm d'un acier revêtu d'une bicouche SiCH / DLC élaborée  
(a) en mode DC-PACVD -500 V – (b) en mode MO-PACVD -25 V.

L'intensité du bombardement ionique influence la morphologie du film DLC. L'échantillon très bombardé (figure 4.27(a)) présente une rugosité (rms : 16,2 nm) plus faible que celle de l'acier tribofini (rms : 22,1 nm). Une faible polarisation (figure 4.27(b)) entraîne une morphologie en “choux fleur” et accroît la rugosité du dépôt (rms : 56,9 nm). Dans les deux cas, la couche externe de DLC semble poreuse.

De manière à étudier l'influence du bombardement ionique sur la tenue à la corrosion des dépôts de DLC, nous avons fait varier la polarisation lors de l'élaboration des DLC en MO-PACVD.

### *Influence de la polarisation*

La figure 4.28 présente les courbes de polarisation, effectuées après 100 h d'immersion en milieu NaCl, de deux dépôts DLC MO-PACVD élaborés avec différentes tensions de polarisation.

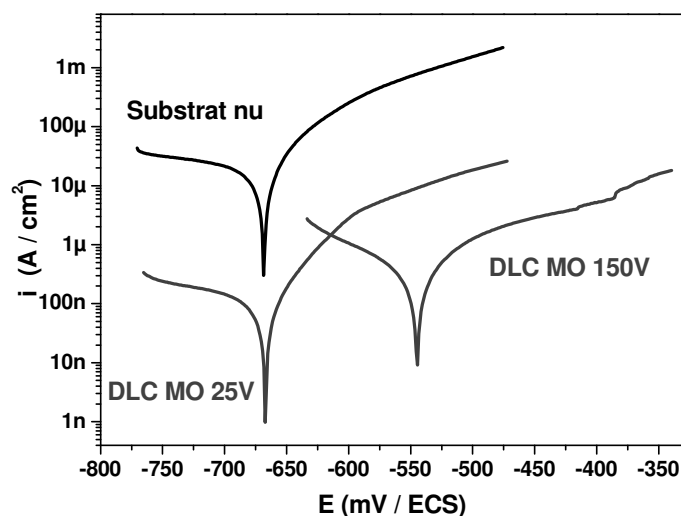


Figure 4.28 : Courbes de polarisation d'une bicouche SiCH / DLC MO-PACVD élaborée à -25 V et -150 V.

L'augmentation de la polarisation modifie le caractère protecteur de la couche externe de DLC. Afin de comprendre les changements provoqués sur le revêtement par un bombardement ionique accentué, des mesures de résistivité intrinsèque ont été réalisées sur ces dépôts.

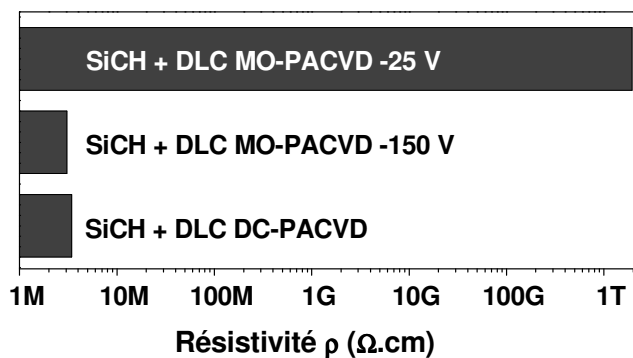


Figure 4.29 : Résistivité électrique totale de différents dépôts SiCH / DLC.

Le DLC élaboré sous faible polarisation est extrêmement isolant ( $\rho > 1 \text{ T}\Omega\text{.cm}$ ), ce qui explique ses remarquables performances anti-corrosion. Les DLC élaborés en mode DC-PACVD à -500 V et MO-PACVD à -150 V possèdent une résistivité beaucoup plus faible (figure 4.29). Un courant galvanique peut ainsi s'instaurer entre le substrat et le revêtement, ce qui explique leurs mauvaises tenues vis-à-vis de la corrosion.

Le bombardement ionique permet donc le passage d'un dépôt amorphe semi-conducteur à un dépôt amorphe isolant. Les propriétés anti-corrosion du revêtement duplex résultent ainsi du caractère isolant du DLC et non plus de celui de la sous-couche.

Le tableau 4.5 indique pour comparaison les propriétés mécaniques de différents DLC élaborés à différentes tensions de polarisation.

**Tableau 4.5** : Caractéristiques mécaniques de différentes bicouches SiCH / DLC

DLC			
Mode	Polarisation	Module E (GPa)	Dureté H <sub>v</sub> (kg/mm <sup>2</sup> )
DC-PACVD	500 V	160	3500
	0 V	40	290
MO-PACVD	25 V	44	385
	50 V	87	1080
	100 V	174	2133
	500 V	236	3500

Ces caractéristiques mécaniques sont données à titre indicatif car elles dépendent également d'autres paramètres d'élaboration, notamment des débits d'argon et d'acétylène. Nous observons cependant un accroissement du module de Young E et de la dureté Vickers H<sub>v</sub> concomitant à l'augmentation de la polarisation, et donc du bombardement ionique.

Contrairement au mode DC-PACVD, la technologie MO-PACVD permet d'ajuster l'énergie des ions bombardant le dépôt en croissance. Le DLC MO-PACVD élaboré avec une très faible polarisation est peu bombardé. Il contient beaucoup d'hydrogène de sorte que le carbone est impliqué massivement dans des liaisons C-H. Le caractère organique rend le DLC très isolant, mais atténue également de manière importante ses performances mécaniques.

Le DLC élaboré en mode DC-PACVD ou en mode MO-PACVD avec une forte polarisation est beaucoup plus bombardé. Il est très dur et contient très peu d'hydrogène de sorte que la quantité de carbone sp<sup>2</sup> engagé dans des liaisons C=C impliquées dans les phénomènes de conduction électrique, est beaucoup plus importante. Ces DLC présentent donc de bonnes performances mécaniques, mais une mauvaise tenue à la corrosion. Ces revêtements nécessitent donc une sous couche d'accrochage anti-corrosion de type SiCHN.

Le mode MO-PACVD est un mode adaptable qui permet d'ajuster les propriétés des dépôts DLC. Des revêtements SiCH / DLC peuvent fournir une excellente protection vis-à-vis de la corrosion, mais au détriment de leurs performances mécaniques. La protection de la multicouche provient alors du caractère isolant du DLC et non des propriétés anti-corrosion de la sous couche. Un compromis est donc nécessaire entre les performances mécaniques et les propriétés de résistance à la corrosion du revêtement DLC.

## IV – APPROCHE TRIBOCORROSION

Le comportement électrochimique de revêtements duplex de type SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/DLC élaborés en mode DC-PACVD a révélé un très bon caractère protecteur vis-à-vis de la corrosion. De par leur structure bicouche, il est espéré que ces revêtements combinent les caractéristiques anti-corrosion de la couche d'adhérence SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> aux performances tribologiques du DLC.

Cependant, dans certains cas, l'usure d'un matériau est accentuée par l'agressivité chimique du milieu et parallèlement, la corrosion de la pièce peut être aggravée par le frottement. L'interaction entre l'usure et la corrosion en milieu aqueux peut provoquer un effet de dégradation synergique catastrophique pour le matériau. Les phénomènes d'usure et de corrosion ne peuvent alors pas être traités indépendamment l'un de l'autre.

Ce paragraphe concerne l'étude de l'endommagement provoqué par la synergie potentielle entre l'usure mécanique et la corrosion de pièces en acier revêtues de SiC<sub>x</sub>/DLC et SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/DLC élaborés en mode DC-PACVD.

### IV-1 Définition de la synergie usure – corrosion

Dans la littérature, la tribocorrosion est définie comme l'étude du processus d'endommagement d'un matériau sous les effets conjugués du frottement et de la corrosion [55, 56]. De nombreuses équipes de recherche ont tenté de quantifier la synergie d'un tribosystème dans un environnement agressif. Le tableau ci-dessous résume certains paramètres de mesure adoptés. Il peut être souligné que tous ces travaux ne concernent que des matériaux massifs non revêtus.

**Tableau 4.6** : Récapitulatif des méthodes de quantification de la synergie usure-corrosion.

Matériaux étudiés	Quantification de la synergie	[Synergie]	Références
Cr <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub>	Corrosion avec et sans abrasifs (configuration 3 corps)	g.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup>	Yue <i>et al.</i> [57]
aciers inoxydables	Densité de courant corrosion sous frottement / Densité de courant corrosion sans frottement	mA	Jiang <i>et al.</i> [58]
aciers faiblement alliés	Corrosion après usure	perte de volume	Noël <i>et al.</i> [59]
aciers	Corrosion après usure	perte de volume	Barker <i>et al.</i> [60]
acier, Zn, Mg	Usure à sec / (Usure abrasive + corrosive)	perte de masse	Batchelor <i>et al.</i> [61]
aciers faiblement alliés	Usure totale, usure seule, corrosion seule	mg.h <sup>-1</sup>	Kotlyar <i>et al.</i> [62]
acier M2, acier inoxydable 304	Effet de l'usure sur le potentiel libre	perte de volume	Kim <i>et al.</i> [63]

Pour notre part, la synergie usure-corrosion a été déterminée à partir d'une méthodologie proposée par Madsen [64, 65]. Des essais chronoampérométriques sont effectués sur une durée de 3 h (~ 3000 cycles) à différents potentiels avec et sans frottement.

La synergie totale S provoquée par l'usure mécanique et la corrosion peut alors être exprimée par la différence entre la dégradation totale T de l'échantillon soumis à un frottement en milieu corrosif, et les composants C<sub>0</sub> et W<sub>0</sub> correspondant respectivement à la corrosion sans frottement, et à l'usure en absence de corrosion (déterminée sous potentiel cathodique) :

$$S = T - W_0 - C_0$$

La dégradation totale T peut être par ailleurs décrit par l'équation suivante :

$$T = C_w + W_c$$

où C<sub>w</sub> correspond à la corrosion en condition de frottement, et W<sub>c</sub> à l'usure mécanique mesurée en milieu corrosif. La synergie S peut alors s'écrire :

$$S = C_w - C_0 + W_c - W_0$$

En considérant :

$$S' = C_w - C_0$$

$$S'' = W_c - W_0$$

on peut écrire :

$$S = S' + S''$$

La synergie totale S du système est donc composée de deux termes. Le premier terme S' correspond à la synergie de la corrosion due à l'usure mécanique. Le second terme S'' correspond à l'usure supplémentaire causée par la corrosion.

De manière à obtenir une unité homogène entre usure mécanique et corrosive, les synergies sont exprimées en masse (mg). Dans la mesure du possible, les pertes de masse théoriques, déduites de la loi de Faraday, sont vérifiées par une balance de précision. Nous ferons l'hypothèse que seule la couche externe de DLC est endommagée lors du frottement, si bien que les pertes de masse liées à l'usure seront estimées en considérant une masse volumique du DLC de 2 g.cm<sup>-3</sup> [66, 67].

L'objectif de cette étude est de pondérer l'importance relative existant entre la corrosion, l'usure mécanique, et l'effet de synergie dans la dégradation totale du matériau soumis à une sollicitation combinant simultanément frottement et corrosion.

L'essai de frottement sollicite plus particulièrement la couche externe de DLC, tandis que la corrosion affecte le substrat métallique en contact de l'électrolyte. Une analyse globale par une approche tribocorrosion de la bicouche dans son ensemble permet ainsi d'évaluer l'endommagement du système revêtu en condition de frottement-corrosion.

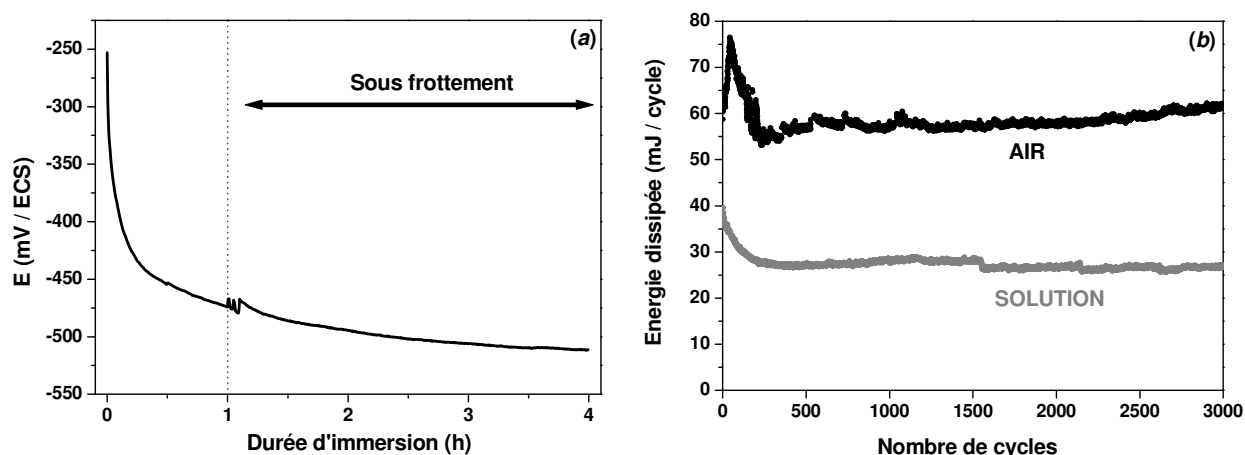
#### IV-2 Revêtements SiC<sub>x</sub>/DLC

Nous avons analysé, dans un premier temps, le comportement en tribocorrosion de revêtements témoins SiC<sub>x</sub>/DLC actuellement utilisés avec une couche d'adhésion SiC<sub>x</sub> manifestant une mauvaise résistance vis-à-vis de la corrosion.

Nous avons, par la suite, comparé leur tenue à la dégradation totale provoquée par un frottement en milieu corrosif, à celle de revêtements SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/DLC élaborés avec un rapport NH<sub>3</sub>/TMS de 1, et justifiant quant à eux de très bonnes performances en anti-corrosion (figure 4.25(a)).

##### *Comportement en solution*

L'évolution du potentiel libre sous frottement et l'énergie dissipée mesurée correspondante apparaissent figure 4.30.

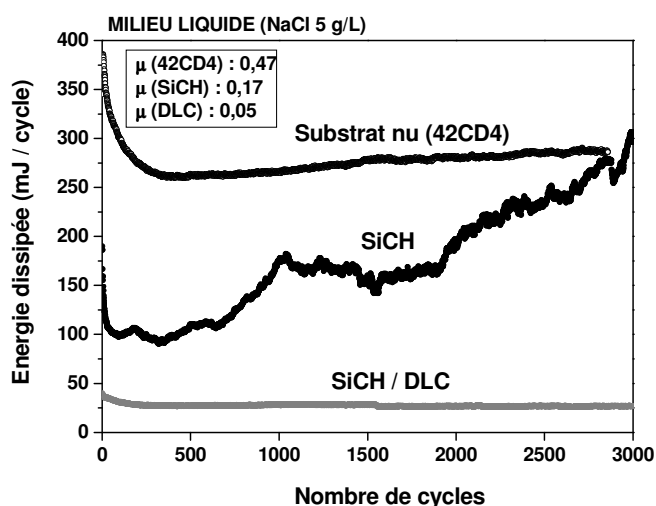


**Figure 4.30 :** Revêtements SiC<sub>x</sub>/DLC : (a) Evolution du potentiel libre en condition de frottement après 1 h d'immersion – (b) Energie dissipée à l'air et en solution (NaCl 5 g/L).

Après une heure d’immersion, il apparaît que l’application du frottement sur la pièce revêtue ne provoque aucun changement significatif dans l’évolution du potentiel libre (figure 4.30(a)). Le système atteint un état stationnaire en dépit de l’usure mécanique, et le potentiel de corrosion est identique à celui mesuré en l’absence de frottement.

L’énergie dissipée correspondante mesurée en milieu liquide, d’environ 30 mJ/cycle, est deux fois inférieure à celle mesurée à l’air (figure 4.30(b)). L’électrolyte semble donc avoir un rôle lubrifiant bénéfique, abaissant le coefficient de frottement du revêtement [68]. Par ailleurs, l’effet caloporteur de l’électrolyte limite l’énergie dissipée sous forme de chaleur ; l’énergie mesurée peut être ainsi principalement attribuée à l’énergie mise en jeu dans l’usure mécanique.

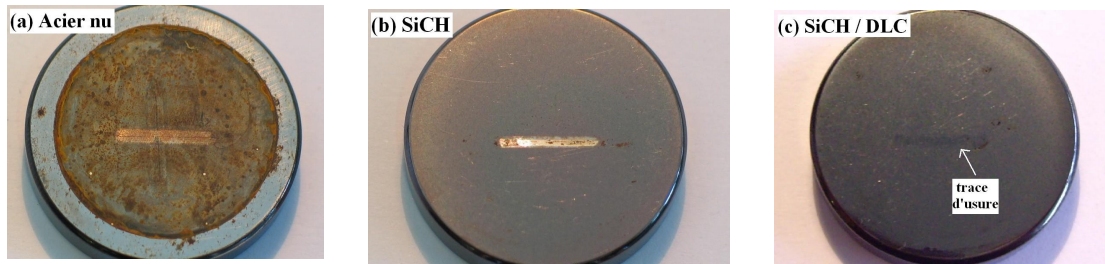
Les évolutions des énergies dissipées dans l’acier nu, revêtu d’une couche SiC<sub>x</sub> (SiCH), et d’une bicouche SiC<sub>x</sub>/DLC (SiCH/DLC) sont représentées figure 4.31.



**Figure 4.31** : Comparaison de l’énergie dissipée de l’acier nu, revêtu d’une couche SiCH, et revêtu d’une bicouche SiCH/DLC.

L’énergie dissipée pour la couche SiCH déposée sur acier augmente avec le nombre de cycles, pour atteindre celle du substrat nu à environ 275 mJ/cycle. La couche SiCH seule ne résiste donc pas au frottement et se dégrade rapidement.

En revanche, après 3000 cycles (environ 3 h), l’énergie dissipée dans la bicouche SiCH/DLC reste stable ; le frottement sollicite uniquement la couche externe de DLC, très peu affectée par l’usure mécanique (figure 4.32(c)).

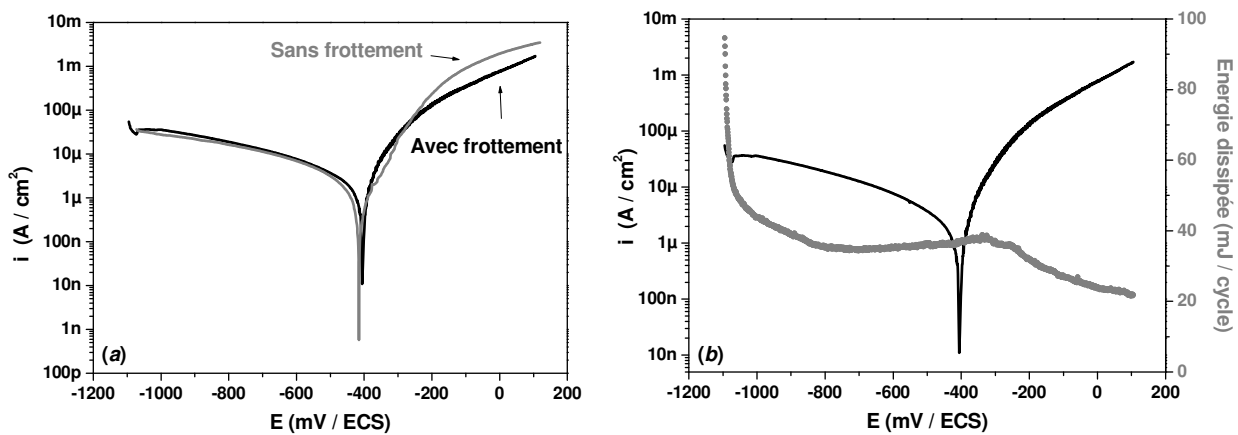


**Figure 4.32** : Image des échantillons soumis à 3000 cycles de frottement en milieu NaCl :  
 (a) acier nu – (b) acier revêtu SiCH – (c) acier revêtu SiCH / DLC.

Les caractéristiques tribologiques de la bicouche multifonctionnelle proviennent ainsi uniquement de la couche externe de DLC. Chaque couche assume ainsi une fonctionnalité spécifique au revêtement duplex.

#### *Evolution de l'usure en fonction du potentiel*

En dépit du frottement, l'établissement d'un régime stationnaire (figure 4.30(a)) nous autorise à tracer la courbe de polarisation d'un acier revêtu d'un dépôt SiCH/DLC [69]. La comparaison des courbes de polarisation effectuées avec et sans frottement, ainsi que l'évolution de l'énergie dissipée en fonction du potentiel appliqué sont présentées figure 4.33.



**Figure 4.33** : Acier revêtu d'un dépôt SiCH/DLC : (a) Courbes de polarisation effectuées avec et sans frottement – (b) Courbe de polarisation tracée en condition de frottement après 1 h d'immersion et énergie dissipée correspondante.



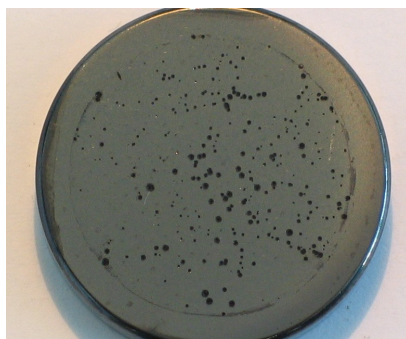
Le frottement ne modifie pas de manière significative le comportement électrochimique du matériau (figure 4.33(a)). Aucune augmentation du courant de corrosion due au frottement n'est en effet observée. La synergie provoquée simultanément par l'usure et la corrosion n'est donc pas détectable au potentiel libre.

L'énergie dissipée mesurée simultanément à la courbe de polarisation peut être considérée comme stable sur tout le domaine cathodique (figure 4.33(b)). La décroissance observée en début de polarisation correspond au "temps de rodage". En revanche, l'énergie dissipée et enregistrée dans le contact sous polarisation anodique semble diminuée, indiquant un frottement facilité en raison d'un effet lubrifiant que l'on attribuerait aux produits de corrosion ou à une modification de l'état de surface.

Comme l'énergie dissipée liée à l'usure du revêtement est indépendante du potentiel cathodique, le terme  $W_o$  a été estimé à partir du calcul du volume de la trace d'usure mesurée sous potentiel cathodique. La perte de masse correspondante est très faible ( $W_o < 2.10^{-3}$  mg) et négligeable devant la dégradation induite par corrosion. Nous considérerons donc uniquement par la suite l'effet du frottement sur la tenue anti-corrosion de la bicouche (synergie  $S'$ ).

#### *Estimation de $S'$ : terme synergique corrosion induite par le frottement*

La figure 4.35 montre des enregistrements coulométriques réalisés pour différentes polarisations anodiques. Quelles que soient les conditions imposées au système, on observe un accroissement linéaire et continu du courant anodique avec la durée d'immersion, associé à une corrosion localisée de la pièce (figure 4.34).



**Figure 4.34 :** Echantillon SiCH / DLC soumis à une polarisation de 200 mV /  $E_{\text{corr}}$  pendant 3 h.

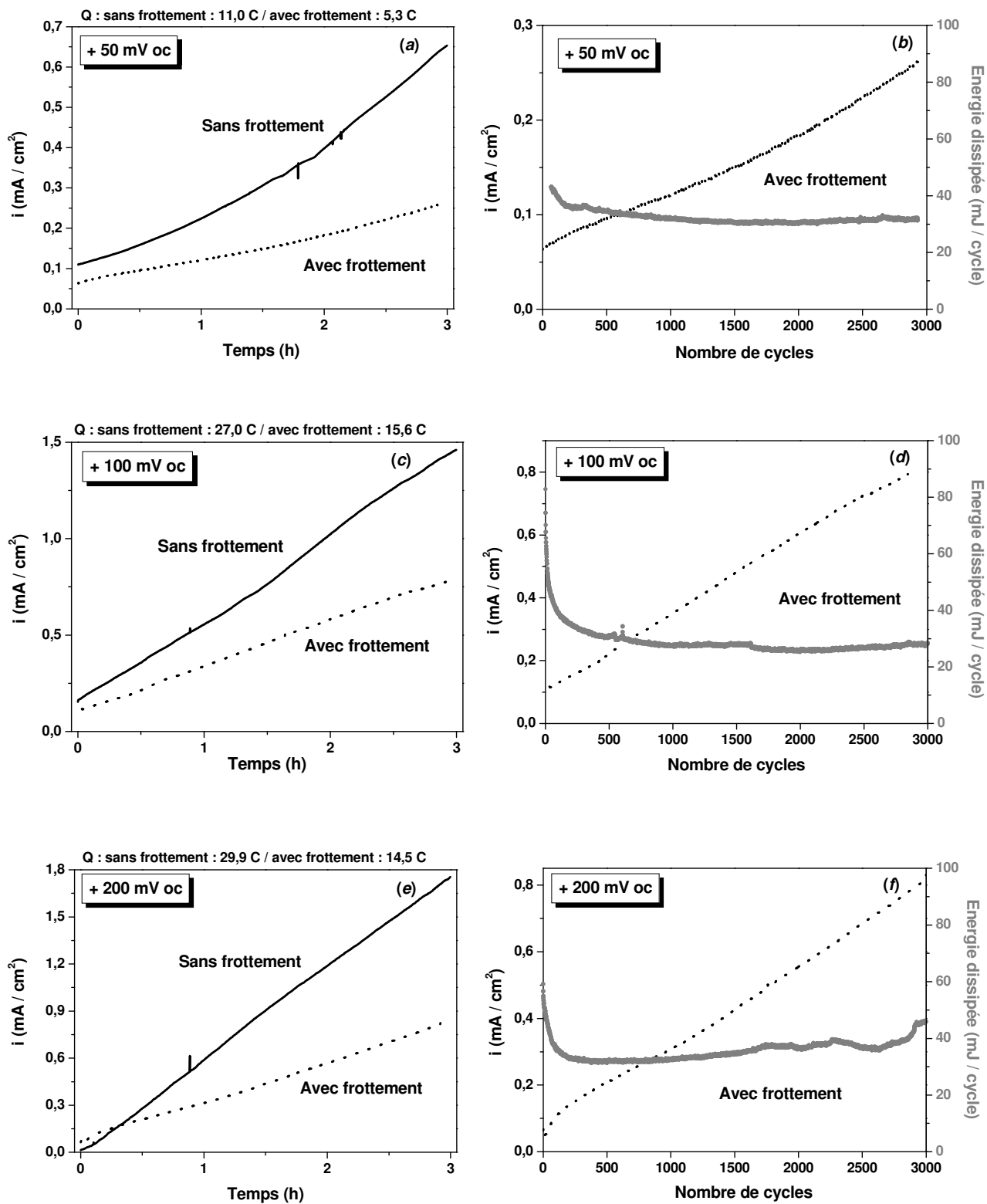


Figure 4.35 : Chronoampérométrie avec et sans frottement à différents potentiels imposés et énergie dissipée correspondante d'un acier revêtu d'une bicouche SiCH / DLC.

L'ampleur du facteur synergique s'accroît avec la durée de l'expérience, ce qui explique qu'elle ne soit pas détectable à partir des courbes de polarisation de durée probablement trop courte. La stabilité de l'énergie dissipée (de 30 à 40 mJ/cycle) indique que, durant toute la durée de l'expérience, seule la couche de DLC est sollicitée en frottement. Ce résultat valide l'hypothèse adoptée pour le calcul pondéral de l'usure.

Quel que soit le potentiel imposé, la densité de courant apparente sous frottement est inférieure à celle mesurée en l'absence de frottement. La sollicitation mécanique semble donc étrangement limiter la dégradation provoquée par la corrosion. La synergie  $S'$  mesurée ( $S' = C_w - C_0$ ) conduit à une valeur négative, et traduit dans ce cas le rôle bénéfique de l'interaction usure – corrosion. Les valeurs pour chaque potentiel sont reportées tableau 4.7.

**Tableau 4.7 :** Synergies évaluées à partir des courbes de la figure 4.35.

Potentiel (/ E <sub>corr</sub> )	C <sub>0</sub> (mg)	C <sub>w</sub> (mg)	S' (mg)	C <sub>w</sub> /C <sub>0</sub>
+ 50 mV	3,2	1,5	-1,7	0,47
+100 mV	7,8	4,5	-3,3	0,58
+200 mV	8,7	4,2	-4,5	0,48

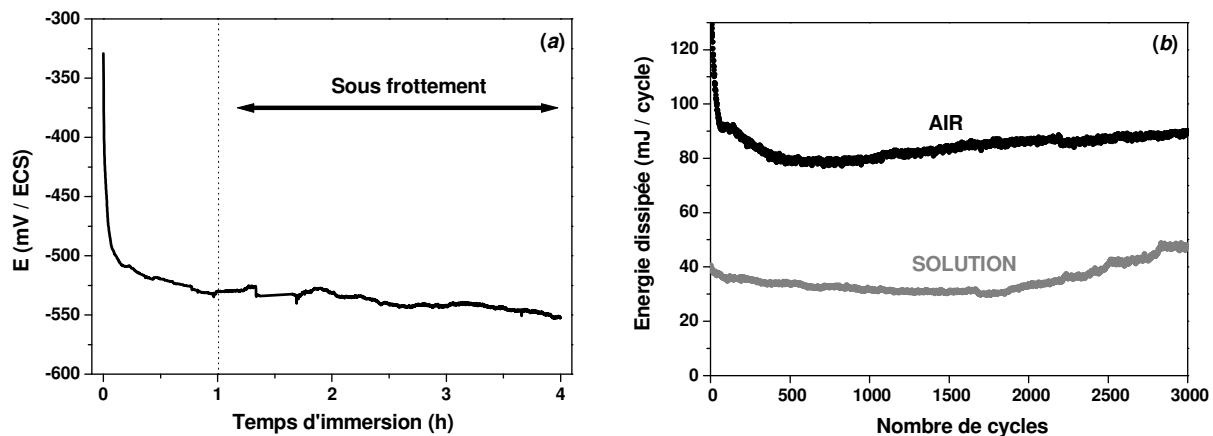
La synergie  $S'$  de la corrosion induite par le frottement est bénéfique quel que soit le potentiel, et sa valeur s'accroît pour des polarisations anodiques croissantes. Si l'on considère cependant l'accroissement de la corrosion due à l'usure  $C_w/C_0$ , sa valeur est inférieure à l'unité et elle dépend peu du potentiel appliqué.

Les mécanismes impliqués en tribocorrosion sont souvent complexes, et l'interprétation sur l'origine des synergies bénéfiques rapportées dans la littérature reste délicate, et sujette à controverse [70, 71]. Pour notre part, nous allons dans un premier temps analyser et comparer le comportement en tribocorrosion de revêtements SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/DLC. Nous tenterons par la suite de proposer une interprétation des processus mis en jeu conjointement entre l'usure et la corrosion.

### IV-3 Revêtements SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/DLC

#### Comportement en solution

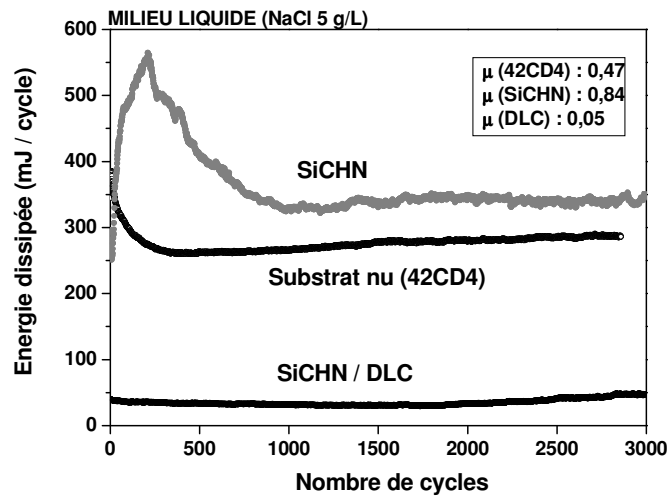
L'influence d'une sollicitation mécanique sur le potentiel libre de revêtements anticorrosion SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/DLC (SiCHN/DLC) élaborés sur acier, ainsi que l'énergie dissipée "à sec" et en solution sont présentées figure 4.36.



**Figure 4.36 :** Revêtements SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/DLC : (a) Evolution du potentiel libre en condition de frottement après 1 h d'immersion – (b) Energie dissipée à l'air et en solution (NaCl 5 g/L).

Comme pour les revêtements SiCH/DLC (figure 4.30(a)), le potentiel de corrosion mesuré pour les revêtements SiCHN/DLC est stable, et atteint un état stationnaire même sous l'effet du frottement (figure 4.36(a)). A nouveau, l'énergie dissipée dans le contact pour le revêtement duplex immergé dans l'électrolyte est comprise entre 30 et 40 mJ par cycle, soit du même ordre de grandeur que pour les bicouches SiCH/DLC. Aucune différence dans le comportement tribologique n'est donc observée entre les revêtements duplex SiCH/DLC et SiCHN/DLC, ce qui confirme le rôle prédominant de la couche externe de DLC qui gouverne le comportement tribologique global de la pièce.

La tenue mécanique de la sous-couche SiCHN déposée sur acier comparée à celle de la bicouche SiCHN/DLC est présentée figure 4.37.

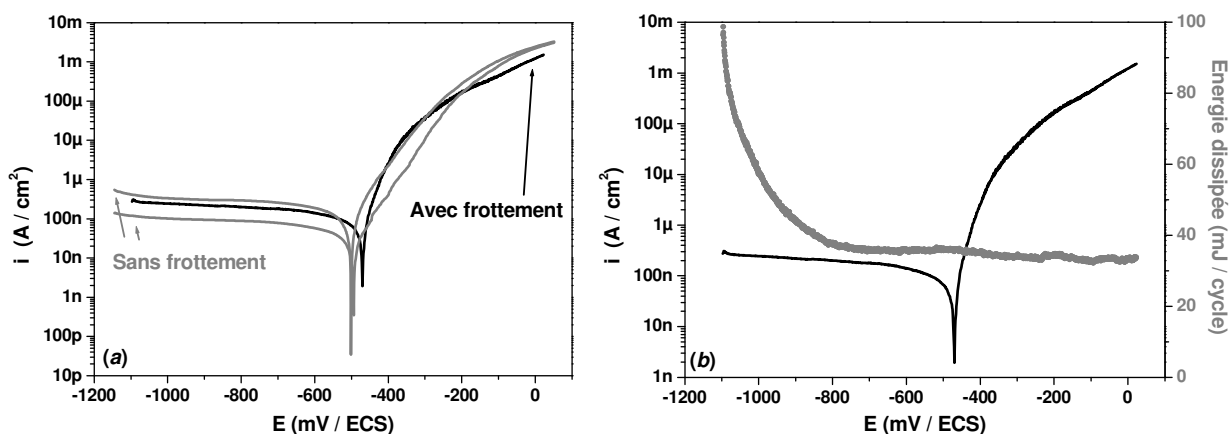


**Figure 4.37 :** Comparaison de l'énergie dissipée de l'acier nu, revêtu d'une couche SiCHN, et revêtu d'une bicouche SiCHN/DLC.

On observe tout d'abord que la monocouche SiCHN seule est très rapidement dégradée dès 200 cycles d'essai. Le coefficient de frottement est nettement supérieur à celui de la couche dénuée d'azote, ce qui est cohérent avec d'autres résultats rapportés par Loir *et al.* [72]. Selon eux, cette chute des caractéristiques tribologiques serait à corrélérer à une diminution de la quantité de phase amorphe. Un second régime est alors atteint, indiquant un coefficient de frottement proche de celui de l'acier nu.

*Evolution de l'usure en fonction du potentiel*

Les courbes de polarisation effectuées avec et sans frottement, ainsi que l'évolution de l'énergie dissipée enregistrée en fonction du potentiel sont présentées figure 4.38.



**Figure 4.38** : Acier revêtu d'un dépôt SiCHN/DLC : (a) Courbes de polarisation effectuées avec et sans frottement – (b) Courbe de polarisation tracée en condition de frottement après 1 h d'immersion et énergie dissipée correspondante.

Comme pour les dépôts SiCH/DLC, aucune influence marquée du frottement n'est observée sur le comportement électrochimique des couches SiCHN/DLC (figure 4.38(a)). En revanche, contrairement au cas des revêtements SiCH/DLC (figure 4.33(b)), l'énergie dissipée lors du frottement pour les revêtements SiCHN/DLC est indépendante de la polarisation anodique (figure 4.38(b)). Cette expérience nous laisserait à penser que la corrosion n'aurait dans ce cas aucune influence sur l'usure mécanique, et donc une synergie de l'usure due à la corrosion  $S''$  négligeable.

L'énergie dissipée, constante durant toute la polarisation anodique, peut être expliquée par les très bonnes performances anti-corrosion du revêtement duplex SiCHN/DLC. La courbe de polarisation présentée figure 4.38(b) indique en effet une densité de courant de corrosion d'environ 100 nA/cm<sup>2</sup>, soit deux ordres de grandeur inférieurs à celle des dépôts SiCH/DLC (figure 4.33(b)). La bonne protection fournie par les bicouches SiCHN/DLC empêcherait ainsi la formation de produits de corrosion à effet lubrifiant.

**Estimation de S' : terme synergique corrosion induite par le frottement**

Les valeurs du terme S' pour les revêtements SiCHN/DLC, déduites des chronoampérométries présentées figure 4.39, sont rapportées tableau 4.8

**Tableau 4.8 :** Synergies évaluées à partir des courbes de la figure 4.39.

Potentiel	C <sub>0</sub> (mg)	C <sub>w</sub> (mg)	S' (mg)	$\frac{\Delta C}{C_w}$ S' (%)
+ 50 mV	0	0,1	0,1	99
+100 mV	0,2	0,7	0,5	71
+200 mV	1,9	3,9	2,0	51

Comme pour les dépôts SiCH/DLC, l'énergie dissipée est conforme à l'usure du DLC (~30 mJ/cycle). On observe cependant que le frottement provoque une augmentation du courant anodique (figures 4.39(a), 4.39(c) et 4.39(e)), révélant un effet de synergie S' néfaste pour la pièce. Cette synergie est prépondérante et représente entre 51 et 99 % de la corrosion totale des dépôts SiCHN/DLC. La corrosion en condition de frottement C<sub>w</sub> indique cependant que, même en dépit de cet effet de synergie, les couches SiCHN/DLC attestent d'une meilleure protection du substrat que les couches SiCH/DLC présentant une synergie aux conséquences favorables. En effet, si l'on néglige les termes liés à l'usure mécanique estimée négligeable devant la corrosion, la comparaison des tableaux 4.7 et 4.8 indique une dégradation totale des dépôts SiCHN/DLC en condition de frottement-corrosion beaucoup plus faible que celle des dépôts SiCH/DLC.

Ainsi, il a été montré que la très haute résistance à la corrosion des dépôts SiCHN/DLC exposée au paragraphe précédent (figure 4.24) est maintenue même en présence conjointe d'un frottement.

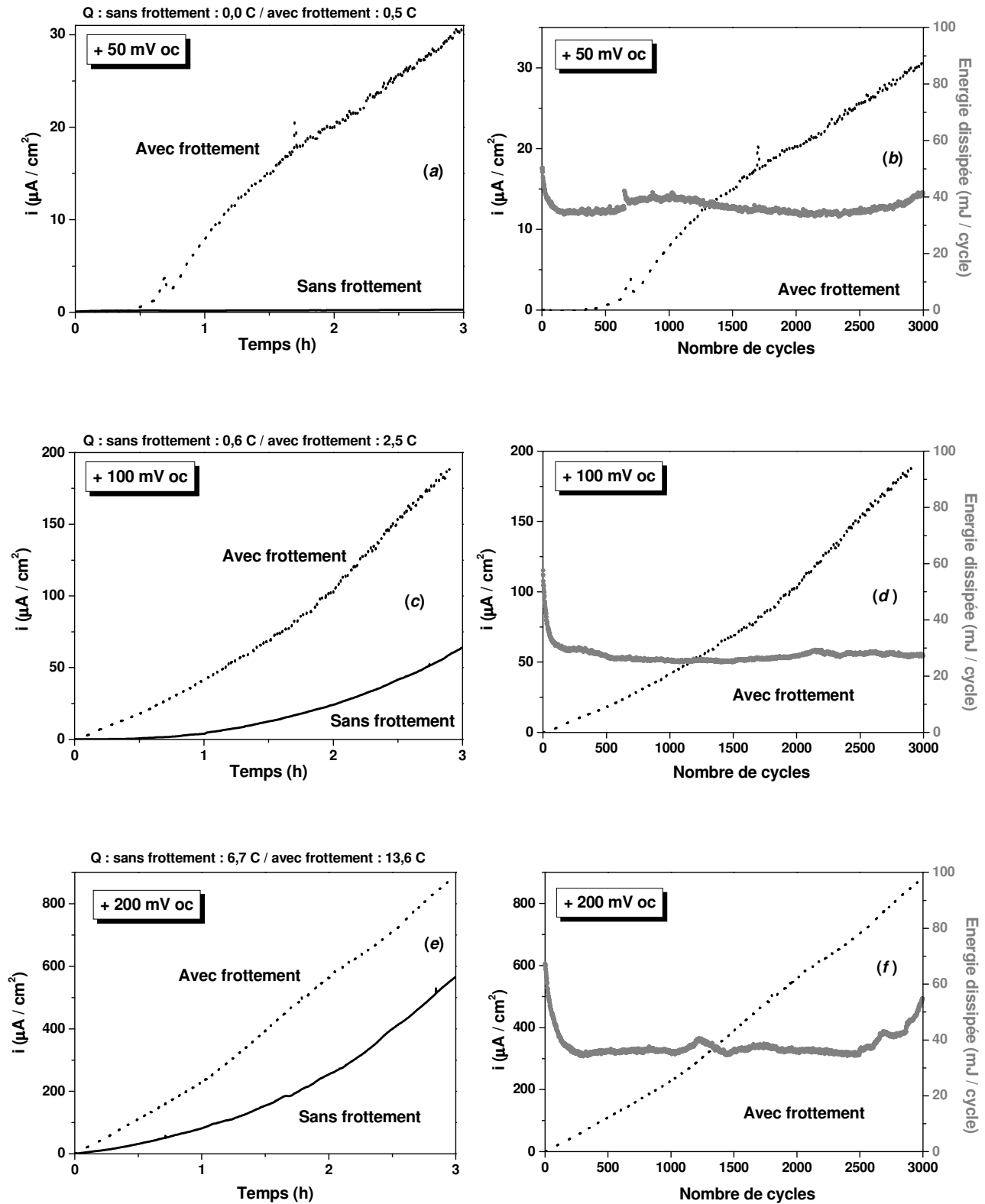
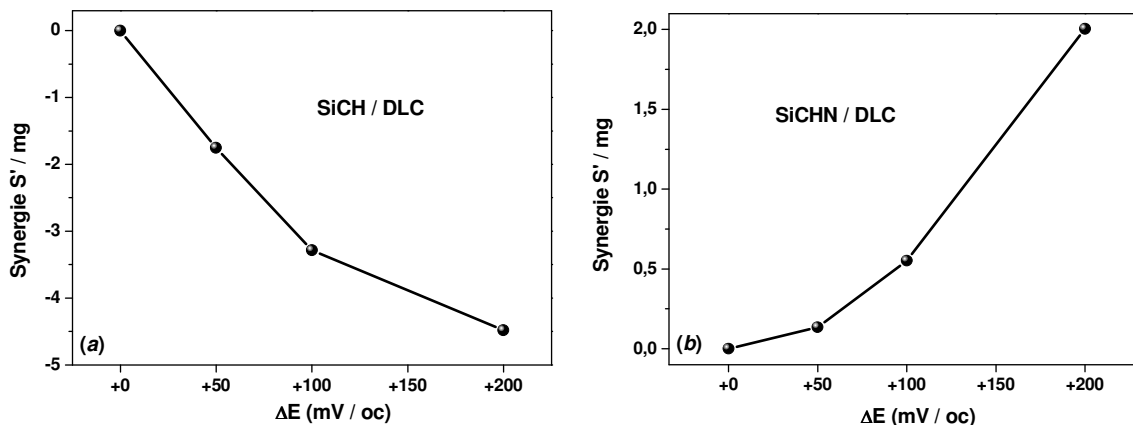


Figure 4.39 : Chronoampérométrie avec et sans frottement à différents potentiels imposés et énergie dissipée correspondante d'un acier revêtu d'une bicouche SiCHN / DLC.



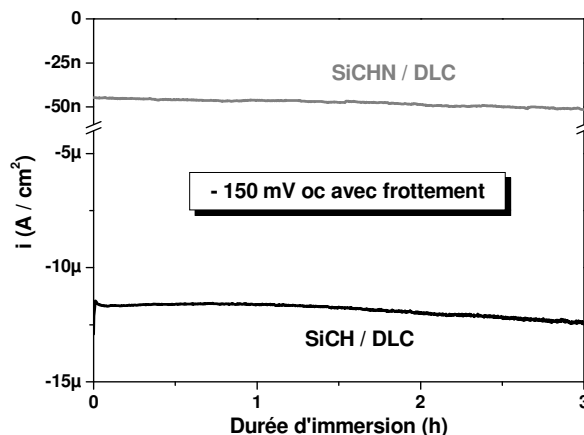
**Interprétations**

La figure 4.40 résume l'évolution du terme de synergie S' (corrosion induite par le frottement) en fonction du potentiel pour les revêtements SiCH/DLC et SiCHN/DLC.



**Figure 4.40 :** Evolution de la synergie S' en fonction du potentiel :  
(a) dépôts SiCH/DLC – (b) dépôts SiCHN/DLC.

L'évolution de la synergie révèle pour les deux échantillons un comportement antagoniste du point de vue de la tribocorrosion. Les deux bicouches se distinguent essentiellement par leur différence de conductivité de leurs couches d'adhérence (figure 4.19). La figure 4.41 compare l'évolution du courant cathodique des bicouches polarisées à -150 mV/ E<sub>corr</sub>.



**Figure 4.41 :** Evolution du courant cathodique en condition de frottement de revêtements SiCH/DLC et SiCHN/DLC.

Même en condition de frottement, le courant cathodique des dépôts SiCH/DLC est beaucoup plus élevé que pour des dépôts SiCHN/DLC. Comme vu précédemment (paragraphe II-2), la résistivité élevée de la sous couche SiCHN induirait une limitation de la réaction cathodique, et empêcherait ainsi l'instauration au potentiel libre d'un couplage galvanique entre le revêtement et le substrat. La synergie néfaste, exacerbée par le faible niveau de corrosion, pourrait s'expliquer par le rôle des contraintes communiquées à la sous couche lors du frottement, et qui modifierait sa structure : une recristallisation pourrait alors apparaître, susceptible de modifier les caractéristiques semi-conductrices d'origine. Au contraire, la conductivité des bicouches SiCH/DLC est nettement plus faible, ce qui autoriserait, selon notre interprétation, une réduction de l'oxygène dissous sur la surface du revêtement. L'application d'un frottement sur le revêtement peut, par conséquent, gêner la réaction cathodique par une modification de l'état de surface, ou inhiber la réaction anodique par un colmatage des pores, et limiter ainsi le couplage galvanique, ce qui serait à la base de l'effet synergique bénéfique observé vis-à-vis de la corrosion.

### **Conclusion**

L'influence d'une sollicitation mécanique sur la dégradation provoquée par la corrosion a été étudiée sur des revêtements multifonctionnels SiCH/DLC et SiCHN/DLC. Une synergie entre la corrosion et le frottement a ainsi été quantifiée. Pour les deux sous-couches seules, le comportement en corrosion frottement est mauvais, le revêtement étant rapidement traversé. Le rôle prépondérant de la couche externe de DLC est ainsi confirmé. Il a été montré que le frottement était bénéfique vis-à-vis de la résistance à la corrosion de revêtements duplex SiCH/DLC, et néfaste dans le cas des dépôts SiCHN/DLC. Il est cependant important de rappeler que malgré ces différences, même en condition de frottement, la tenue à la corrosion des couches SiCHN/DLC reste largement supérieure aux dépôts SiCH/DLC. Le tableau 4.9 résume sommairement les performances de chaque dépôt.

**Tableau 4.9** : Résistance de chaque dépôt vis-à-vis de la corrosion et de la tribocorrosion.

	<b>Corrosion</b>	<b>Tribocorrosion</b>
<b>SiCH</b>	–	–
<b>SiCH / DLC</b>	–	+
<b>SiCHN</b>	++	–
<b>SiCHN / DLC</b>	++	++

Le dépôt SiCHN au meilleur comportement électrochimique (rapport NH<sub>3</sub>/TMS de 1), compense ses mauvaises propriétés de frottement par le “top coat” de DLC. Ce revêtement duplex fait preuve alors de caractéristiques optimisées, tant en frottement, qu’en corrosion et qu’en tribocorrosion.

## V – CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4

Des revêtements monocouches denses, amorphes, et dénués de défauts ont été élaborés par PACVD à partir de tétraméthylsilane (TMS).

Un revêtement a-SiC<sub>x</sub> déposé sur acier ne permet pas de protéger efficacement la pièce métallique contre la corrosion. Les essais électrochimiques ont révélé la présence d’un léger couplage galvanique entre le substrat et la couche protectrice. Les conditions d’élaboration ont donc été optimisées de manière à modifier la composition chimique des couches, et obtenir des revêtements de type a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> présentant de meilleures performances anti-corrosion.

Le pouvoir protecteur de multicouches SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/DLC, élaborés au sein du même réacteur, a ensuite été analysé. Il a été montré que, selon les paramètres d’élaboration adoptés, les propriétés d’anti-corrosion de la bicouche était soit fournies par la couche d’adhérence base Si, soit pourvues par la couche externe de DLC.

Des revêtements multifonctionnels présentant de bonnes propriétés tribologiques, et une bonne protection tant en corrosion qu’en tribocorrosion ont finalement été synthétisés.

#### Références bibliographiques du Chapitre 4

- [1] LUNG B.H., CHIANG M.J., LON M.H., *Effect of gradient a-SiC<sub>x</sub> interlayer on adhesion of DLC films*. Materials Chemistry and Physics, 2001, vol. 72, pp. 163-166.
- [2] BLUM T., DRESLER B., KABNER S., HOFFMANN M., *Wear-resistant amorphous SiC coatings produced by plasma-enhanced CVD*. Surface and Coatings Technology, 1999, vol. 116-119, pp. 1024-1028.
- [3] MENEVE J., JACOBS R., EERSELS L., SMEETS J., DEKEMPENEER E., MCGUIRE G., MATTHEWS A., JEHN H. A., *Friction and wear behaviour of amorphous hydrogenated Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> films*. Surface and Coatings Technology, 1993, vol. 62, pp. 577-582.
- [4] PAPAKONSTANTINOPOULOS P., ZHAO J.F., LEMOINE P., MCADAMS E.T., MCLAUGHLIN J.A., *The effects of Si incorporation on the electrochemical and nanomechanical properties of DLC thin films*. Diamond and Related Materials, 2002, vol. 11, pp. 1074-1080.
- [5] DE ANGELIS B.A., RIZZO C., CONTARINI S., HOWLETT S.P., *XPS study on the dispersion of carbone additives in silicon carbide powders*. Applied Surface Science, 1991, vol. 51, pp. 177-183.
- [6] GALUSKA A.A., UHT J.C., MARQUEZ N., *Reactive and nonreactive ion mixing of Ti films on carbon substrates*. Journal of Vacuum Science Technology A, 1988, vol. 6, pp. 110-122.
- [7] DONLEY M.S., BAER D.R., STOEBE T.G., *Nitrogen 1s charge referencing for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and related compounds*. Surface and Interface Analysis, 1988, vol. 11, pp. 335-340.
- [8] WAGNER C.D., PASSOJA D.E., SIX H.A., HILLERY H.F., TAYLOR J.A., KINISKY T.G., JANSEN W.T., *Auger and photoelectron line energy relationships in aluminium-oxygen and silicon oxygen compounds*. Journal of Vacuum Science Technology, 1982, vol. 21, pp. 933-944.
- [9] CAMPBELL D.S., LEARY H.J., SLATTERY J.S., SARGENT R.J., *ESCA surface analysis of plasma exposed silicon nitride and photoresist polymer films*. VT 05452. IBM General Technology Division, Essex Junction, pp. 328-329.
- [10] SMITH K.L., BLACK K.M., *Characterization of the treated surfaces of silicon alloyed pyrolytic carbon and SiC*. Journal of Vacuum Science Technology A, 1984, vol. 2, pp. 744-747.
- [11] CASTLE J.E., WEST R.H., *Bremsstrahlung-induced Auger peaks*. , Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1980, vol. 18, pp. 355-358.
- [12] TOTTH A., BERTOTI I., MOHAI M., REVESZ M., *Chemical state determination by combined x-ray excited auger and photoelectron spectroscopies*. Acta Chimica Hungarica, 1993, vol. 130, pp. 837-855.

- 
- [13] CHEN C.W., HUANG C.C., LIN Y.Y., CHEN L.C., CHEN K.H., *The affinity of Si–N and Si–C bonding in amorphous silicon carbon nitride (a-SiCN) thin film*. Diamond and Related Materials, 2005, vol. 14, pp. 1126-1130.
- [14] BEGUIN F., RASHKOV I., MANOLOVA N., BENOIT R., ERRE R., DELPEUX S., *Fullerene core star-like polymers – 1. Preparation from fullerenes and monoazidopolyethers*. European Polymer Journal, 1998, vol. 34, pp. 905-915.
- [15] BOTT A.W., *Electrochemistry of Semiconductors*. Current Separations, 1998, vol. 17, n° 3, pp. 87-91.
- [16] SATO N., *Electrochemistry at metal and semiconductors electrodes*. Elsevier. Amsterdam ; New York : Elsevier, 1998, 400 p.
- [17] RAJESHWAR K. *Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry*. In : BARD A.J., STRATMANN M., LICHT S. *Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 6, Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*. Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2002, pp.1-51. ISBN 3527303987
- [18] TUNG T., *Recent advances in Schottky barrier concepts*. Materials Science and Engineering R, 2001, vol. 35, pp. 1-138.
- [19] PIAZZA S., SUNSERI C., DI QUARTO F., *Investigation of amorphous oxide film-electrolyte junctions by AC techniques*. AIChE Journal, 2004, vol. 38, pp. 219-226.
- [20] KLEIDER J.P., *Capacitance techniques for the evaluation of electronic properties and defects in disordered thin film semiconductors*. Thin Solid Films, 2003, vol. 427, 127-132.
- [21] DI QUARTO F., LA MANTIA F., SANTAMARIA M., *Physicochemical characterization of passive films on niobium by admittance and electrochemical impedance spectroscopy studies*. Electrochimica Acta, 2005, vol. 50, pp. 5090-5102.
- [22] STOEZEL H., KOTTWITZ A., *The contact metal-amorphous semiconductor considered as Schottky diode*. Wissenschaftliche Zeitschrift, 1974, vol. 23, pp. 365-373.
- [23] CHENG Y.F., LUO J.L., *Electronic structure and pitting susceptibility of passive film on carbon steel*. Electrochimica Acta, 1999, vol.44, pp. 2947-2957.
- [24] HAMADOU L., KADRI A., BENBRAHIM N., *Characterisation of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy*. Applied Surface Science, 2005, vol. 252, pp. 1510-1519.

- 
- [25] SAHIN M., DURMUS H., KAPLAN R., *Current-voltage analysis of a-Si:H Schottky diodes*. Applied Surface Science, 2005, *In Press*.
- [26] CARDON F., GOMES W.P., *On the determination of the flat-band potential of a semiconductor in contact with a metal or an electrolyte from the Mott-Schottky plot*. Journal of Physics D – Applied Physics, 1978, vol. 11, pp. 63-67.
- [27] CARDON F., GOMES W.P., *Electron energy levels in semiconductor electrochemistry*. Progress in Surface Science, 1982, vol. 12, n° 2, pp. 155-215.
- [28] CHEMLA M., DUFRECHE J.F., DAROLLES I., ROUELLE F., DEVILLIERS D., PETITDIDIER S., LEVY D., *Bias voltage dependent electrochemical impedance spectroscopy of p- and n-type silicon substrates*. Electrochimica Acta, 2005, vol. 51, pp. 665-676.
- [29] HERNANDEZ E., ROMERO A., *Current density-voltage and capacitance-voltage characteristics of local p-n junction structures in CuInSe<sub>2</sub> single crystals*. Crystal Research and Technology, 2000, vol. 35, n° 3, pp. 315-319.
- [30] GOMES W.P., VANMAEKELBERGH D., *Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: review and recent developments*. Electrochimica Acta, 1996, vol.41, pp. 967-973.
- [31] VANMAEKELBERGH D., CARDON F., *Recombination in semiconductor electrodes: investigation by the electrical impedance model*. Electrochimica Acta, 1992, vol. 37, n° 5, pp. 837-846.
- [32] KOCHA S.S., LIEBERT B.E., *Characterization of some ternary III-V semiconductor/electrolyte interfaces utilizing electrochemical impedance spectroscopy*. Electrochimica Acta, 1993, vol. 38, n° 14, pp. 1993-1997.
- [33] MAGAFAS L., GEORGOULAS N., THANAILAKIS A., *The influence of metal work function on electrical properties of metal/a-SiC:H Schottky diodes*. Microelectronics Journal, 1997, vol. 28, pp. 107-114.
- [34] RUDENJA S., LEYGRAF C., PAN J., KULU P., TALIMETS E., MIKLI V., *Duplex TiN coatings deposited by arc plating for increased corrosion resistance of stainless steel substrates*. Surface and Coatings Technology, 1999, vol. 114, pp. 129-136.
- [35] DAROWICKI K., KRAKOWIAK S., SLEPSKI P., *Selection of measurement frequency in Mott-Schottky analysis of passive layer on nickel*. Electrochimica Acta, 2006, vol. 51, pp. 2204-2208.

- 
- [36] VETTER M., VOZ C., FERRE R., MARTIN I., ORPELLA A., PUIGDOLLERS J., ANDREU J., ALCUBILLA R., *Electronic properties of intrinsic and doped amorphous silicon carbide films*. Thin Solid Films, 2006, vol. 511-512, pp. 290-294.
- [37] FOTI G., *Silicon carbide : from amorphous to crystalline material*. Applied Surface Science, 2001, vol. 184, n° 1-2, pp. 20-26.
- [38] OLIVEIRA A.R., CARREÑO M.N.P., *N and p-type doping of PECVD a-SiC:H obtained under “silane starving plasma” condition with and without hydrogen dilution*. Materials Science and Engineering : B, 2006, vol. 128, n° 1-3, pp. 44-49.
- [39] NAKAOKI I., SAITO N., INUI Y., YOSHIOKA S., NAKAMURA S., *Enhancement of photoconductivity in r.f. glow-discharge-deposited a-SiC:H films doped with nitrogen*. Philosophical Magazine B, 1993, vol. 68, n° 1, pp. 55-65.
- [40] MENDIBIDE C., STEYER P., MILLET J.-P., *Formation of a semiconductive surface film on nanomultilayered TiN/CrN coatings and its correlation with corrosion protection of steel*. Surface and Coatings Technology, 2005, vol. 200, n° 1-4, pp. 109-112.
- [41] MEMMING R., *Surface chemistry and charge transfer kinetics at semiconductor-liquid interfaces*. Solid State Ionics, 1997, vol. 94, pp. 131-140.
- [42] MCC – Université J. Fourier de Grenoble. *Propriétés électriques des conducteurs et des semi-conducteurs [ en ligne ]*. Disponible sur : <<http://www.ujf-grenoble.fr/PHY/enseignement/plates-formes/cristallo/assets/SCgeneral.pdf>> (consulté le 22.02.2006)
- [43] TYCZKOWSKI J., PIETRZYK B., KAZIMIERSKI P., GUBIEC K., *Amorphous semiconductor and amorphous insulator – two kinds of hydrogenated carbon-silicon films fabricated in the three-electrode reactor*. Surface and Coatings Technology, 2001, vol. 142-144, pp. 843-848.
- [44] GÜNGÖR T., TOLUNAY H., *Drift mobility measurements in a-SiN<sub>x</sub>:H*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, vol. 282, pp. 197-202.
- [45] GODET C., *Physics of bandtail hopping in disordered carbons*. Diamond and Related Materials, 2003, vol. 12, pp. 159-165.
- [46] AY I., TOLUNAY H., *Steady-state and transient photoconductivity in hydrogenated amorphous silicon nitride films*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, vol. 80, pp. 209-216.

- 
- [47] RERBAL K. *Etats électroniques localisés dans  $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H massif et poreux : Spectroscopie IR et photoluminescence*. Thèse PMC. Palaiseau : Ecole Polytechnique, 2004, 139 p.
- [48] MAURY F. *Elaboration par OM-CVD du semi-conducteur composite désordonnée GaAs : (SiC, H) : corrélations entre sa structure hétérogène et ses propriétés électroniques*. Thèse INP. Toulouse : INP de Toulouse, 1985, 206 p.
- [49] ROTOLE J.A., SHERWOOD P.M.A., *Valence band x-ray photoelectron spectroscopic studies to distinguish between oxidized aluminum species*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1999, vol. 17, pp. 1091-1096.
- [50] LASCOVICH J.C., GIORGI R., SCAGLIONE S., *Evaluation of the  $sp^2/sp^3$  ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES*. Applied Surface Science, 1991, vol. 47, pp. 17-21.
- [51] WILMSEN C.W., GEIB K.M., NAKAMURA S., MIYASATO T., MIZOKAWA Y., *Comparison of the C(KLL) first-derivative Auger spectra from XPS and AES using diamond, graphite, SiC and diamond-like carbon films*. Surface Science, 1987, vol. 182, pp. 431-438.
- [52] MANAGE D.P., *Structural and optical characterization of hydrogenated amorphous carbon thin films*. Thesis in Physics. Toronto : University of Toronto, 1998, 145 p.
- [53] SEO S.-C., INGRAM D.C., *Fine structures of valence-band, x-ray excited Auger electron, and plasmon energy loss spectra of diamond-like carbon films obtained using x-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1997, vol. 15, pp. 2579-2584.
- [54] STARYGA E., BAK G.W., *Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin film*. Diamond and Related Materials, 2005, vol. 14, pp. 23-34.
- [55] PONTIAUX P., MISCHLER S., RICHARD C., WENGER F., *De la tribocorrosion*. In : NORMAND B., PEBERE N., RICHARD C., WERY M., *Prévention et lutte contre la corrosion*. Lausanne, Suisse : PPUR, 2004, pp. 229-255. ISBN 2880745438
- [56] LANDOLT D., MISCHLER S., STEMP M., *Electrochemical methods in tribocorrosion : a critical appraisal*. Electrochimica Acta, 2001, vol. 46, pp. 3913-3929.
- [57] YUE Z., ZHOU P., SHI J., *Some factors influencing corrosion-erosion performance of materials*. In : LUDEMA K.C., *Wear of materials, Houston, TX, 1987*. New York, USA : ASME, 1987, pp. 763-770.
- [58] JIANG X.X., LI S.Z., TAO D.D., YANG J.X., *Accelerative effect of wear on corrosion of high-alloy stainless steel* Corrosion, 1993, vol. 49, pp. 836-841.



- 
- [59] NOEL R.E.J., BALL A., *On the synergistic effects of abrasion and corrosion during wear*. Wear, 1983, vol. 87, pp. 351-361.
- [60] BARKER K.C., BALL A., *Synergistic abrasive corrosive wear of chromium-containing steels*. British Corrosion Journal, 1989, vol. 24, pp. 222-228.
- [61] BATCHELOR A.W., STACHOWIAK G.W., *Predicting synergism between corrosion and abrasive wear*. Wear, 1988, vol. 123, pp. 281-291.
- [62] KOTLYAR D.C., PITT C.H., WADSWORTH M.E., *Simultaneous corrosion and abrasion measurements under grinding conditions*. Corrosion, 1988, vol. 44, pp. 221-228.
- [63] KIM K.Y., BHATTACHARYYA S., AGARWALA V., *An electrochemical polarization technique for evaluation of wear-corrosion in moving components under stress*. In : LUDEMA K.C., *Wear of materials, San Francisco, CA, 1981*. New York, USA : ASME, 1981, pp. 772-778.
- [64] MADSEN B.W., *Standard guide for determining amount of synergism between wear and corrosion*. In : *Wear and Erosion, Metal Corrosion*. Philadelphia, USA : ASTM, 1994, pp. 507-512. ISBN 0803140940
- [65] WATSON S.W., FRIEDERSDORF F.J., MADSEN B.W., CRAMER S.D., *Methods of measuring wear-corrosion synergism*. Wear, 1995, vol. 181-183, pp. 476-484.
- [66] OKA Y., KIRINUKI M., SUZUKI T., YATSUZUKA M., YATSUI K., *Effect of ion beam implantation on density of DLC prepared by plasma-based ion implantation and deposition*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2006, vol. 242, pp. 335-337.
- [67] ZHOU Z.F., LI K.Y., BELLO I., LEE C.S., LEE S.T., *Study of tribological performance of ECR-CVD diamond-like carbon coatings on steel substrates: Part 2. The analysis of wear mechanism*. Wear, 2005, vol. 258, pp. 1589-1599.
- [68] LIU E., DING Y.F., LI L., BLANPAIN B., CELIS J.-P., *Influence of humidity on the friction of diamond and diamond-like carbon materials*. Tribology International, 2007, vol. 40, pp. 216-219.
- [69] CELATI N., LEDERER G., VASLIN T., *Tribo-corrosion d'un acier inoxydable en milieu marin artificiel*. In : KAPSA P., *Tribologie et corrosion*. Paris, France : STF, 1998, pp. 69-79.
- [70] WOOD R.J.K., *Erosion-corrosion interactions and their effect on marine and offshore materials*. Wear, 2006, *In Press*.

---

[71] DE WIT E., DREES D., WU P.Q., CELIS J.P., *Lubricating reaction products on TiN coatings during sliding wear in phosphoric acid*. Surface and Coatings Technology, 2000, vol. 135, pp. 8-13.

[72] LOIR A.-S., GACHON Y., SÁNCHEZ-LÓPEZ J.C., ROJAS T.C., HEAU C., *Dependence of the friction behaviour of hydrogenated Si-C-N coatings with the bonding structure*. In : Proceedings of the Tenth International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmish-Partenkirchen (Allemagne), 2006, 615 p.

---

# **Conclusions générales**

## **Perspectives**



### ***Conclusions générales***

L'objectif de ce travail était d'étudier le caractère protecteur de revêtements amorphe base Si élaborés par PACVD, destinés à des applications industrielles très variées, allant des ustensiles culinaires métalliques à usage domestique, aux revêtements de pièces aéronautiques et automobiles. Il s'agit de déterminer si ces dépôts permettent de constituer une alternative aux traitements écologiquement néfastes de conversion chimique actuellement utilisés par l'industrie pour la protection contre la corrosion.

Nous avons pour cela considéré les différents comportements électrochimiques et mécanismes de protection qu'offrent les couches minces amorphes de composés binaires et ternaires dérivés des éléments Si, C, N et O, en satisfaisant aux contraintes définies par chaque utilisateur industriel.

Les revêtements ont été élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma. Il a été montré que cette technique permettait un recouvrement homogène et uniforme des pièces métalliques, par un film amorphe exempt de défauts et faiblement poreux. Ce procédé permet par ailleurs une bonne adhésion de la couche sur le substrat.

L'influence de la nature chimique de la couche a tout d'abord été analysée à travers l'étude de dépôts  $\text{SiO}_x$  et  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . Ces revêtements présentent une très faible conductivité, permettant de limiter tout couplage galvanique entre le revêtement et le substrat. La réduction de plusieurs décades de la densité de courant de l'acier revêtu par rapport au substrat nu a ainsi indiqué le rôle très bénéfique de ces revêtements base silice sur la résistance à la corrosion.

La protection apportée par les couches  $\text{SiO}_x$  en milieu NaCl est par ailleurs stable et durable. L'excellente qualité du dépôt PACVD permet de limiter à l'extrême l'accès de l'électrolyte au substrat. Cette caractéristique, due à la très faible porosité débouchante, permet également une protection efficace de l'acier inoxydable contre la corrosion localisée, et une amélioration de ses propriétés liées à la passivation.

L'analyse du caractère protecteur de revêtements  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  sur une période prolongée a révélé une dégradation chimique liée à la nature intrinsèque du revêtement. Nous avons attribué la dissolution du film à la présence de groupements amines solubles.

En résumé, l'efficacité de la tenue à la corrosion provient de l'excellente qualité de la couche et de sa forte résistivité électrique. La stabilité temporelle de cette tenue nécessite cependant une inertie du revêtement dans le milieu considéré.

Le comportement électrochimique de films  $\text{SiC}_x$  et  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  a également été analysé. Ces couches présentent les caractéristiques d'un semi-conducteur amorphe. La conductivité électrique du film  $\text{SiC}_x$  n'est pas suffisamment faible pour jouer le rôle d'une couche barrière, si bien qu'un léger couplage galvanique néfaste, qu'il convient de limiter, apparaît entre le revêtement et l'acier.

Il a été montré que l'incorporation d'azote dans les revêtements  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  permettait de modifier la nature chimique du revêtement, et d'influer sur la quantité de porteurs de charge. Une composition chimique appropriée, contrôlée par les conditions d'élaboration, conduit à une limitation de la densité de porteurs de charge impliqués dans le courant galvanique. La quantité d'azote incorporée se répercute ainsi directement sur la tenue à la corrosion.

Le comportement anti-corrosion de bicouches  $\text{SiC}_x\text{N}_y/\text{DLC}$  a finalement été analysé. La couche d'adhérence  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  procure à la bicouche la protection vis-à-vis de la corrosion. La couche externe de DLC fournit au revêtement duplex ses caractéristiques mécaniques et tribologiques. L'élaboration d'une telle structure permet ainsi de réaliser un revêtement multifonctionnel. L'action combinée des usures mécanique et corrosive a enfin été analysée en considérant l'influence du frottement sur la tenue à la corrosion de revêtements  $\text{SiC}_x/\text{DLC}$  et  $\text{SiC}_x\text{N}_y/\text{DLC}$ . Les dépôts  $\text{SiC}_x\text{N}_y/\text{DLC}$  offrent une meilleure résistance vis-à-vis de la corrosion que les dépôts  $\text{SiC}_x/\text{DLC}$ , mais également une dégradation totale en condition de frottement beaucoup plus faible.

En résumé, nous pouvons conclure que les revêtements amorphes à base de silicium, et déposés par PACVD sont très prometteurs vis-à-vis des applications nécessitant une protection efficace contre la corrosion. La technique PACVD permet le dépôt de films amorphes, exempts de joints de grains et de précipités, dénués de défauts, et recouvrant de manière uniforme la surface à protéger. La performance anti-corrosion du revêtement dépend alors essentiellement de sa conductivité électrique.

***Perspectives***

Afin de mieux comprendre les phénomènes de synergie bénéfique entre l'usure et la corrosion de dépôts  $\text{SiC}_x\text{N}_y/\text{DLC}$ , d'autres expériences de tribocorrosion doivent être envisagées, en particulier en explorant une gamme plus large de composition chimique de la couche d'adhérence, et en variant les paramètres imposés au système (charge et durée de l'essai).

Une seconde perspective concerne l'optimisation des conditions d'élaboration des revêtements  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , de manière à obtenir des revêtements très inorganiques, exempts de groupements amines.

Enfin, le dernier point concerne le développement à échelle industrielle de réacteurs PACVD, basé sur le principe d'un réseau tridimensionnel de sources ECR micro-ondes placé autour de la chambre, et permettant de revêtir de manière uniforme des échantillons de grandes surfaces d'une couche protectrice anti-corrosion base Si, étudiée dans le cadre de cette thèse.