



**HAL**  
open science

# Développement d'un procédé couplé sol-gel/électrophorèse pour des applications en anti-corrosion

Candida Ana Patricio Magalhaes

► **To cite this version:**

Candida Ana Patricio Magalhaes. Développement d'un procédé couplé sol-gel/électrophorèse pour des applications en anti-corrosion. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30343 . tel-01767460

**HAL Id: tel-01767460**

**<https://theses.hal.science/tel-01767460>**

Submitted on 16 Apr 2018

**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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

Présentée et soutenue par **Candida Ana PATRICIO MAGALHAES**

Le **Vendredi 2 décembre 2016**

### **Développement d'un procédé couplé sol-gel/ électrophorèse pour des applications en anti-corrosion**

---

**Ecole doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDM : Sciences et Génie des Matériaux

**Unité de recherche :**

UMR 5085 Institut Carnot CIRIMAT

**Directeurs de thèse :**

Florence ANSART      Professeur – CIRIMAT, Toulouse  
Pierre-Louis TABERNA      Chargé de Recherche – CNRS, CIRIMAT, Toulouse

**Jury :**

André AYRAL	Professeur – IEM, Montpellier	Rapporteur
Juan CREUS	Professeur – LASIE, La Rochelle	Rapporteur
Célia MALFATTI	Professeur – UFRGS, Porto Alegre, Brésil	Examineur
Véronique PIMIENTA	Professeur – IMRCP, Toulouse	Examineur
Jean-Pierre BONINO	Ingénieur de recherche – CNRS, CIRIMAT, Toulouse	Invité
Claude ROSSIGNOL	Docteur Ingénieur – Liebherr Aerospace, Toulouse	Invité







# **REMERCIEMENTS**



**A ma "Mamounette", meu pai  
meus irmaos, "mon bébé magnifique" e  
os meus avos, que sempre acreditaram em mim**





Ces trois années de thèse au CIRIMAT ont été pour moi une fantastique expérience! J'y ai énormément appris et j' y ai surtout fait de très belles rencontres que je souhaite remercier ici.

Je remercie tout d'abord l'ensemble des membres du jury : Véronique PIMENTA, André AYRAL, Juan CREUS, Célia MALFATTI et Claude ROSSIGNOL pour avoir accepté de juger ce travail et pour les échanges que nous avons pu avoir durant la soutenance.

Je remercie ensuite mes encadrants qui ont été incroyables avec moi durant ces trois années de thèse, toujours à l'écoute et disponibles, je n'aurais pas pu être mieux entourée. Je remercie Mister Pierre-Louis, mon électrochimiste préféré, qui m'a vu défiler un nombre astronomique de fois dans son bureau pour des explications en électrochimie (Pascal en est témoin), mais qui malgré tout m'a toujours gardé la porte ouverte, merci PLT. Je remercie aussi mon petit JP, alala quelle belle rencontre, merci pour toutes ces discussions que nous pouvons pu avoir, pour les précieux conseils que tu as toujours su me donner et surtout pour ta conduite au volant toujours très fluide, contrairement aux autres moi j'aimais bien monter en voiture avec toi. Je remercie enfin Florence, merci pour ces fautes toujours plus nombreuses et que tu as toujours corrigées avec patience et surtout merci pour cette belle complicité que nous avons créée, tu as été pour moi ma plus belle rencontre au laboratoire.

Je remercie également toute ma famille SOL-GREEN: Marie-Jo, Sandrine, Marie, Christophe, Pascal, j'ai vraiment adoré travailler avec vous, toujours dans la rigolade et la bonne humeur, merci à vous!

Je remercie Pierre, avec qui j'ai partagé bien plus qu'un bureau pendant ces trois ans. Merci Pierre pour cette une belle amitié que nous avons partagée et que nous partagerons encore sans aucun doute.

Je remercie également Viviane et Raphael pour toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter sur la caractérisation mécanique de mes revêtements.

Merci aussi à tous mes camarades du CIRIMAT: je remercie d'abord ma petite MC, tu es tout simplement super, le petit rayon de soleil du CIRIMAT. Je remercie JJ pour ces super clichés MEB-FEG et pour avoir toujours été disponible pour m'aider. Je remercie Abdé et Vincent qui ont toujours été au top, ne changez rien les garçons! Je remercie aussi Aude, mon petit coup de coeur du labo, Lucianna, Romain, Claire, Jessica, Imane, Dalya, Flo, Guillaume, Alexis, Léo, Kevin, Julien, Elsa, Elodie, Yinghui, JF, Laura, Inthu, Dasha, Marie, Zifeng, Quentin, Karim, Loic, Marion, Nabila, Maryse, Sophie, Christiane, Sandrine, Murielle, désolée si j'en oublie certains, vous avez vraiment tous été supers avec moi, et en particulier

certain d'entre eux (ils se reconnaîtront), qui ont souvent suivi mes caprices pour aller danser au PURPLE, merci à vous tous!!!

Je remercie aussi Célia Malfatti pour m'avoir chaleureusement accueillie au LAPEC, Maria Rita pour toutes ses explications en impédance et pour m'avoir fait découvrir un show de métal, Tiago pour ces super montages, Eliane, Vinicius, meu sertanejo preferido Leandro e Leonardo, Billy Joel, Marina, Carol, Chris, Elen, André, Andreia, Alexander e o Gustavo foi una aventura SUPER LEGAL, muito obrigada a voces todos.

Enfin je remercie ma famille qui a toujours cru en moi et qui m'a toujours soutenue, j'ai sans aucun doute la meilleur famille du monde.

Je souhaite finir avec une phrase de Nelson Mandela que j'aime particulièrement:  
*"It always seems impossible until is done"*

*Obrigada*





# **SOMMAIRE**



**Introduction Générale**..... 11

## **Chapitre I : Etude Bibliographique**

**I.1 Les dépôts par Electrophorèse (ou EPD)** ..... 17

    I.1.1 Principe et généralités..... 17

    I.1.2 Paramètres clés de l'EPD ..... 19

**I.1.2.1 Paramètres liés au médium** ..... 21

            I.1.2.1.1 Les milieux de dispersion..... 21

                I.1.2.1.1.1 *Milieux organiques*..... 21

                I.1.2.1.1.2 *Milieux aqueux*..... 24

            I.1.2.1.2 Dispersion, migration et mécanisme de dépôt des particules..... 25

                I.1.2.1.2.1 *Stabilité des dispersions*..... 25

                    a) Charge de surface-potentiel zêta..... 25

                    b) Les dispersants..... 28

                I.1.2.1.2.2 *Migration et mobilité électrophorétique  $\mu_e$  des particules*..... 31

                    a) La concentration en particules (C)..... 33

                    b) Le potentiel Zêta des particules..... 35

                    c) La viscosité du milieu de dispersion..... 36

                    d) La constante diélectrique du milieu de dispersion..... 37

**I.1.2.2 Paramètres liés au procédé électrophorétique**..... 39

            I.1.2.2.1 Le champ électrique appliqué entre les deux électrodes..... 39

            I.1.2.2.2 La durée du dépôt électrophorétique..... 46

            I.1.2.2.3 Les électrodes..... 46

    I.1.3 Les différents modes de dépôt par EPD..... 48

**I.2 Les dépôts issus de la voie sol-gel**..... 51

    I.2.1 Généralités..... 51

    I.2.2 La transition sol-gel..... 52



I.2.3	<u>Les dépôts issus de la voie sol-gel suivis de la mise en forme par électrophorèse (EPD)</u> .....	55
<b>I.3</b>	<b>Vers mes travaux de thèse</b> .....	58
	<i>Références bibliographiques</i> .....	61
 <b>Chapitre II : Méthodes et Techniques expérimentales</b>		
<b>II.1</b>	<b>Nature du substrat et préparation de surface</b> .....	69
II.1.1	<u>Substrat d'étude</u> .....	69
II.1.2	<u>Préparation de surface du substrat</u> .....	69
<b>II.2</b>	<b>Procédés d'élaboration et de mise en forme des dépôts par voie sol-gel</b> .....	70
II.2.1	<u>Élaboration des sols</u> .....	70
II.2.1.1	<b>Formulation du sol</b> .....	70
II.2.1.2	<b>Sol de nanoparticules de boehmite (NPs)</b> .....	71
II.2.2	<u>Mise en forme des revêtements par EPD</u> .....	72
<b>II.3</b>	<b>Caractérisations des sols</b> .....	73
II.3.1	<u>Propriétés physico-chimiques des sols: Mesures de viscosité, de pH et de conductivité</u> .....	73
II.3.2	<u>Spectroscopie RMN</u> .....	73
<b>II.4</b>	<b>Caractérisations des revêtements</b> .....	74
II.4.1	<u>Mesures de l'épaisseur</u> .....	74
II.4.2	<u>Microscopie électronique</u> .....	75

II.4.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	75
II.4.2.2 Microscopie électronique à transmission (MET) .....	76
II.4.3 <u>Mesures topographiques</u> .....	76
II.4.4 <u>Étude des propriétés mécaniques par nanoindentation</u> .....	76
II.4.5 <u>Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)</u> .....	79
II.4.6 <u>Perméabilité des revêtements : Electrode à disque tournant</u> .....	84
<i>Références bibliographiques</i> .....	87

**Chapitre III - Dépôt issu de la transition sol-gel et mis en forme par EPD : étude des paramètres électrophorétiques et des propriétés du sol sous champ électrique**

<b>III.1 Paramètres relatifs aux procédés de dépôt</b> .....	92
III.1.1 <u>Optimisation du couple : temps, potentiel de dépôt (t, U)</u> .....	92
III.1.2 <u>Influence de la nature du signal électrique sur la cinétique des dépôts : Étude du procédé électrophorétique sous potentiel périodique</u> .....	96
III.1.3 <u>État de surface des dépôts obtenus par EPD</u> .....	102
<b>III.2 Paramètres relatifs aux propriétés de la suspension : Influence de la concentration en nanoparticules (NPs) de boehmite</b> .....	104
III.2.1 <u>Préparation du sol de boehmite et modification de la concentration en NPs</u> .....	104
III.2.2 <u>Influence de la présence des NPs sur la microstructure des films</u> .....	105
III.2.3 <u>Influence de la concentration en NPs dans le sol précurseur sur la cinétique de dépôt</u> .....	107

<b>III.3 Étude des propriétés physico-chimiques du bain après application d'un champ électrique.....</b>	111
III.3.1 <u>Analyse RMN</u> .....	111
III.3.2 <u>Étude de la conductivité, du pH et de la viscosité</u> .....	113
<b>III.4 Conclusions et perspectives.....</b>	115
<i>Références bibliographiques</i> .....	117

**Chapitre IV - Caractérisation électrochimique des revêtements élaborés par voie sol-gel avant mise en forme par EPD et compréhension des mécanismes**

<b>IV.1 Caractérisation par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) .....</b>	121
IV.1.1 <u>Sur substrat d'étude AA2024</u> .....	121
<b>IV.1.1.1 Propriétés anti-corrosion des revêtements mis en forme par EPD</b> .....	121
<b>IV.1.1.2 Limite du système (AA2024+revêtement) : vers un substrat inerte</b> .....	128
IV.1.2 <u>Sur substrat modèle Au</u> .....	129
<b>IV.1.2.1 Préparation des « Substrats »</b> .....	129
IV.1.2.1.1 <u>Dégraissage et décapage des lames de verre</u> .....	129
IV.1.2.1.2 <u>Dépôt d'or sur lames de verre</u> .....	130
<b>IV.1.2.2 Mise en forme des revêtements : influence de la concentration en NPs</b>	130
IV.1.2.2.1 <u>Montage</u> .....	130
IV.1.2.2.2 <u>Dénomination des différents systèmes étudiés</u> .....	131
<b>IV.1.2.3 Discussions</b> .....	131
IV.1.2.3.1 <u>Caractérisations morphologiques et topographiques des revêtements mis en forme sur substrat d'Au à partir des différents sols chargés</u> .....	131
IV.1.2.3.2 <u>Réponses électrochimiques des différents systèmes étudiés</u> .....	134
IV.1.2.3.2.1 <i>Réponse électrochimique de l'Au nu</i> .....	134
IV.1.2.3.2.2 <i>Réponse électrochimique des systèmes revêtus</i> .....	137

a) Influence de la méthode de mise en forme .....	137
b) Influence de la concentration en NPs .....	147
IV.1.2.3.3 <u>Conclusions</u> .....	148
<b>IV.2 Caractérisation de la perméabilité des films par électrode à disque tournant (EDT) .....</b>	<b>156</b>
IV.2.1 <u>Choix des espèces électroactives et du sel support</u> .....	156
IV.2.2 <u>Les différents systèmes étudiés</u> .....	158
IV.2.3 <u>Principaux résultats et discussions</u> .....	159
<b>IV.3 Propriétés mécaniques des revêtements mis en forme par EPD et TR.....</b>	<b>170</b>
<b>IV.4 Conclusions.....</b>	<b>177</b>
<i>Références Bibliographiques.....</i>	<i>179</i>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>181</b>
<b><u>Annexes</u>.....</b>	<b>189</b>



## GLOSSAIRE

EPD = acronyme anglais pour ElectroPhoretic Deposition

GPTMS = 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane

ASB = aluminium tri-sec-butoxyde

Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = Nitrate de Cerium

Cataphorèse = Technique de dépôt par électrophorèse qui consiste à placer le substrat, sur lequel l'on souhaite réaliser le dépôt, à la cathode.

Anaphorèse = Technique de dépôt par électrophorèse qui consiste à placer le substrat, sur lequel l'on souhaite réaliser le dépôt, à l'anode.

TEOS = tétraethylorthosilicate

MTES = Methyltriéthoxysilane

HNO<sub>3</sub> = acide nitrique

TMAH = Tetramethylammonium hydroxyde

PAA = Acide Polyacrylique

MEK = Méthylethylcetone

CA = Acide Caféique

DCA = 2,4 dihydroxycinnamique

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> = Acide Citrique

TEA= N triéthylamine

APC = PolyCarboxylate d'Ammonium

PEG = PolyEthylène Glycol

APS = 3-aminopropyltriéthoxysilane

DC = Direct Current ou Courant (ou potentiel) Constant (CC)

AC = Alternative Current ou Courant (ou potentiel) Alternatif (CA)

GO-CS-HA = graphène chitane hydroxyapatite



# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**





L'aluminium et ses alliages sont fortement utilisés dans le secteur de l'aéronautique pour la construction d'aéronefs. Les alliages d'aluminium de la série 2XXX, de par leur faible masse volumique et leurs hautes performances mécaniques, occupent une place centrale dans ce secteur. Néanmoins, l'introduction de cuivre dans ces alliages les rend particulièrement sensibles à la corrosion et il est donc nécessaire de procéder à plusieurs traitements de surface de façon à limiter leur dégradation et allonger ainsi leur durée de vie. Le traitement de surface le plus couramment utilisé est l'oxydation anodique chromique (OAC). Ce procédé consiste à faire croître une couche d'oxyde poreuse à la surface d'un métal puis à la colmater dans la plupart des cas par un inhibiteur de corrosion à base de chrome hexavalent Cr(VI). Cependant, depuis plusieurs années le Cr(VI), reconnu CMR (Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique), est visé par la réglementation européenne REACH qui demande la substitution totale des composés à base de Cr(VI) en 2017. D'autres traitements d'anodisation tentent de remplacer l'OAC tels que l'oxydation anodique sulfurique (OAS) ou encore l'oxydation anodique phosphorique (OAP), mais ces procédés n'atteignent pas les performances de l'OAC. De nombreux travaux de recherche sur des revêtements hybrides issus de la voie sol-gel ont été développés dans le but de remplacer les procédés à base de chrome hexavalent et ces nouveaux revêtements protecteurs pourraient constituer une solution alternative [1-8]. Plusieurs travaux menés au CIRIMAT portant sur la protection anticorrosion d'acier [3], de zinc [4] d'alliage de zinc [5] et de magnésium [6] s'inscrivent dans cette thématique-là. En particulier dans le projet Sol-Green 1 [7,8], dont le but était la protection anticorrosion des alliages d'aluminium, les résultats obtenus sur la formulation et l'architecture de revêtements déposés par trempage-retrait (TR) ont donné lieu au dépôt de deux brevets [9,10]. Néanmoins, la technique de dépôt par trempage-retrait présente un inconvénient majeur qui est la difficulté, voire l'impossibilité dans certains cas, d'obtenir des revêtements homogènes en épaisseur dès lors que le substrat présente une forme complexe. Aussi, dans le projet Sol-Green 2, deux axes de recherche liés à la mise en forme des sols ont été envisagés pour lever ce verrou technologique, d'une part le dépôt par pulvérisation, technologie maîtrisée industriellement et le dépôt par électrophorèse, plus exploratoire dans le domaine du traitement de surface aéronautique. En effet, connue industriellement pour l'application de peintures automobiles [11-13], la technique d'électrophorèse permet d'obtenir des dépôts conformes, homogènes, adhérents et reproductibles [13]. Elle est basée sur la migration de particules chargées et stables en suspension suite à l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes. Cette nouvelle méthode de mise en forme permet de réaliser des matériaux à la fois massifs (3D) ou des revêtements (2D) sur divers types de substrats. La

réalisation de dépôt par électrophorèse (EPD) constitue donc, une alternative novatrice pour le dépôt de revêtements hybrides issus de la voie sol-gel sur pièces de formes complexes. Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire, s'inscrivent donc dans cette thématique-là et ont été réalisés dans le cadre du projet « Sol-Green 2 ». Ce dernier, piloté par la société LIEBHERR Aerospace, a réuni plusieurs industriels du secteur de l'aéronautique parmi lesquels Messier-Bugatti-Dowty et Turbomeca, du groupe SAFRAN, les sociétés Ratier-Figeac du groupe UTC-Aerospace-Système, AIRBUS-Helicopters, MECAPROTEC-Industries, MAPAERO et SOCOMORE.

L'objectif de ces travaux de recherche a ainsi consisté à évaluer les potentialités de la technique de dépôt par électrophorèse couplée au procédé sol-gel pour l'élaboration de revêtements anticorrosion sur alliages d'aluminium 2024. La formulation de base utilisée pour cette étude est celle issue du premier projet Sol-Green 1 (2009-2012).

Cette thèse s'articule autour de 4 chapitres. **Le premier chapitre** présente une synthèse bibliographique des travaux menés sur la technique de dépôt par électrophorèse (ou EPD), où sont abordés le principe, les mécanismes et les différents paramètres liés aux média et au procédé électrophorétique proprement dit. Cette analyse bibliographique et la prise en compte du cahier des charges du projet nous ont amenés à la démarche scientifique présentée en fin de ce premier chapitre. **Le second chapitre** sera consacré à la présentation des matériaux, des méthodes et des dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ce travail de recherche. **Le troisième chapitre** portera sur la réalisation des dépôts par électrophorèse à partir du sol hybride et l'étude de différents paramètres du procédé électrophorétique, liés au medium mais aussi aux paramètres électrochimiques proprement dits. **Le dernier chapitre** de ce travail de recherche sera dédié à l'étude des propriétés des revêtements mis en forme par EPD (propriétés anti-corrosion et perméabilité des films en particulier) via des caractérisations électrochimiques (étude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), électrode à disque tournant (EDT)). Cette étude sera réalisée sur substrat d'alliage d'aluminium 2024, dans un premier temps, puis sur substrat modèle (substrat inerte tel que l'or (Au)) dans le but de comprendre et d'interpréter la réponse électrochimique du revêtement. Enfin, et pour terminer ce mémoire, l'ensemble des résultats discutés tout au long de ce manuscrit seront synthétisés dans la conclusion générale avant d'aborder quelques perspectives de recherche.

# **CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

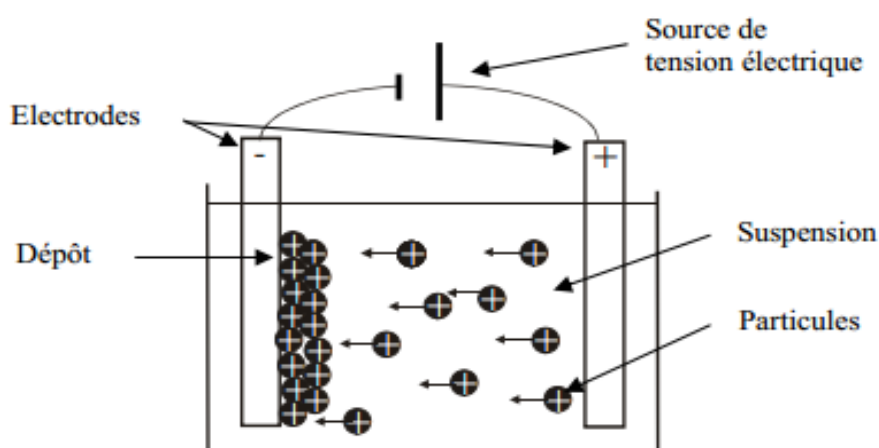


## I.1 Les dépôts par Électrophorèse (EPD)

### I.1.1 Principe et généralités

La technique dite d'électrophorèse est connue en biologie comme une méthode de séparation en phase gel fondée sur le déplacement d'espèces (protéines, acide désoxyribonucléique, etc.) chargées positivement ou négativement sous l'effet d'un champ électrique.

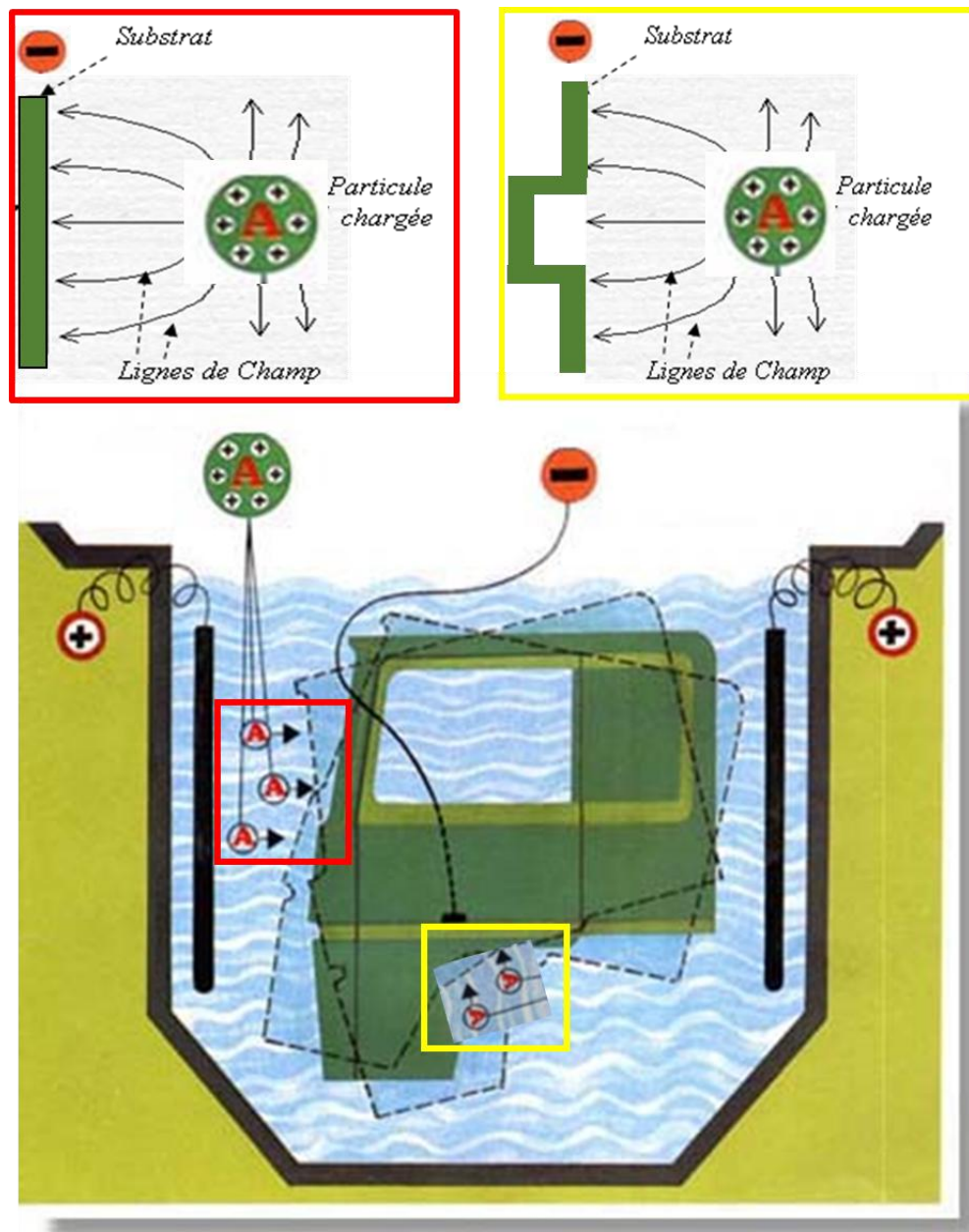
La technique de dépôt par électrophorèse (EPD - ElectroPhoretic Deposition) repose également sur la migration d'espèces chargées, ici de particules dispersées dans un milieu liquide, sous l'effet d'un champ électrique appliqué entre deux électrodes. Comme l'illustre le schéma de la figure I-1, le signe de la charge, positif ou négatif des particules, conditionne leur sens de déplacement vers l'électrode de signe opposé, la cathode ou l'anode; on parlera alors ici de cataphorèse ou d'anaphorèse respectivement.



*Figure I- 1 : Schéma de principe du procédé de dépôt par électrophorèse [14].*

L'EPD offre donc la possibilité de réaliser des dépôts homogènes sur divers substrats conducteurs ou semi-conducteurs, avec des épaisseurs variables pouvant atteindre jusqu'à 100  $\mu\text{m}$ . En effet, comme on peut le voir sur la figure I-2 ci-dessous, lors d'un dépôt par électrophorèse, les lignes de champ qui atteignent la surface du substrat (ici chargé négativement) sont perpendiculaires à celle-ci. Ceci permet aux particules de charges positives de se déposer uniformément le long de la surface de la pièce à recouvrir, que cette dernière soit plane ou bien qu'elle présente des géométries plus complexes (Figure I-2). Cette

technique assure donc une meilleure répartition de la matière à déposer et est donc particulièrement bien adaptée aux pièces de géométrie complexe. (Figure I-3)



*Figure I- 2: Représentation schématique de la répartition des lignes de champ en EPD sur une pièce présentant des zones planes (cadre rouge) et des zones de géométrie plus complexe (cadre jaune) [15].*



*Figure I- 3 : Vis avant cataphorèse (gauche) et après cataphorèse (droite)*

La technique de dépôt par électrophorèse est donc une technique de mise en forme de revêtements et de matériaux massifs, de différentes natures (céramique, métallique, polymère), à partir de particules solides microniques ou de systèmes colloïdaux [35,42,101,102] chargés et dispersés dans un milieu liquide (organique, aqueux ou mixte). Pour différentes raisons, des composés moléculaires supplémentaires peuvent aussi être introduits dans le milieu liquide de dépôt qui peut alors, dans ce cas, devenir un milieu plus complexe (le cas des peintures en est notamment un exemple [13]). Après l'opération de dépôt électrophorétique proprement dit, les couches subissent la plupart du temps un post-traitement thermique de polymérisation (particules organiques) ou de frittage (particules céramiques) conduisant à une consolidation du dépôt vis-à-vis du substrat. La technique de mise forme par électrophorèse est aujourd'hui utilisée dans de nombreux domaines tels que l'automobile, pour l'application de peintures anticorrosives par exemple [11] ou encore dans le domaine médical pour les revêtements de prothèses orthopédiques [16]. Toutefois, les travaux de recherches menés à ce jour sur ce thème font apparaître d'autres domaines d'intérêts puisqu'ils peuvent être appliqués sur différents substrats (métalliques, semi-conducteurs etc), sous différentes formes (nanotubes, films minces, etc.), en couvrant un large domaine d'applications (anticorrosion, électrique, optique, biomédicale etc.) (Voir tableau en annexe I-1).

### I.1.2 Paramètres clés des dépôts électrophorétiques

Les processus conduisant au dépôt électrophorétique sont complexes et variés et une attention particulière doit ainsi être prêtée aux différents facteurs mis en jeu. Le premier à



s'être penché sur ces aspects a été Hamaker [17] en corrélant la quantité de particules déposées par EPD, à l'influence de différents paramètres. Ce dernier remarque qu'à un temps donné ( $t$  en seconde), la vitesse de dépôt est proportionnelle au champ électrique appliqué ( $E$  en V/m), à la surface des électrodes ( $A$  en  $m^2$ ), à la concentration en particules dans la suspension ( $C$  en  $g.L^{-1}$ ) et à leur mobilité électrophorétique ( $\mu_p$  en  $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ) selon l'équation I-1 :

$$\frac{dm}{dt} = A \cdot \mu_p \cdot E(t) \cdot C(t) \quad (\text{Eq. I-1})$$

Durant des temps courts (de l'ordre de la minute à plusieurs minutes), on peut supposer que tous les paramètres expérimentaux restent constants pendant le dépôt. Cette relation peut alors être simplifiée de la manière suivante (équation I-2) :

$$\Delta m = A \cdot \mu_p \cdot E \cdot C \cdot \Delta t \quad (\text{Eq. I-2})$$

D'autres auteurs ont formulé des équations plus complexes en considérant la géométrie des électrodes (cylindriques, co-axiales etc.) [18] ou encore en considérant la concentration volumique en particules, supposée différente, dans la phase dite « solide » (le dépôt) par rapport à la phase dite « liquide » (la suspension) [19]. Toutefois, notre attention se portera essentiellement sur l'approche développée par Hamaker. Ainsi, deux contributions expérimentales peuvent être extraites de cette équation. La première est relative aux caractéristiques et aux propriétés de la suspension (concentration en particules  $C$ , mobilité électrophorétique  $\mu_p$ ) ; la seconde repose sur des paramètres relatifs au procédé de dépôt (champ électrique  $E$ , temps de dépôt  $t$  et surface de l'électrode  $A$ ). Les paragraphes qui suivent visent donc à mettre en lumière tous les paramètres pouvant influencer les dépôts électrophorétiques.

Les paramètres intervenant dans le procédé de dépôt électrophorétique sont à la fois liés **au medium**, à savoir le milieu de dispersion (nature, conductivité, viscosité etc...) [20], et aux espèces migrantes au sein de ce milieu, c'est-à-dire les particules. Une attention particulière devra ainsi être portée à leur charge, autrement dit leur potentiel zêta ( $\zeta$ ), car il conditionne à la fois, la stabilité de la dispersion [21,22], la vitesse de migration des particules (ou mobilité électrophorétique  $\mu_p$ ) [23,24] et la formation préférentielle du dépôt sur l'une ou l'autre des électrodes [25]. Les paramètres intrinsèques **au procédé électrophorétique** comme le champ électrique appliqué entre les deux électrodes [26], sa durée d'application [27, 28], la nature, la

géométrie et la distance entre électrodes [29], seront également des points clés à prendre en compte dans la formation d'un dépôt par EPD.

Aussi, de façon à bien comprendre l'influence de ces divers paramètres, il est nécessaire de faire un point sur les aspects fondamentaux liés aux processus de déplacement électrophorétique et aux mécanismes conduisant à la formation du dépôt à l'électrode.

### **I.1.2.1 Paramètres liés au medium :**

On parle de "dispersion colloïdale" lorsque des particules solides (colloïdes), de taille comprise entre un nanomètre ( $10^{-9}$  m) et une dizaine de micromètres (soit  $10^{-5}$  m), sont dispersées dans un milieu liquide continu (organique, aqueux etc.). Ces dispersions doivent posséder une stabilité suffisante pour être fonctionnelles et aboutir à des dépôts de qualité. La stabilité de la dispersion sera donc un paramètre essentiel à contrôler et dépendra à la fois des propriétés du milieu liquide et des propriétés des particules (surface, concentration etc.).

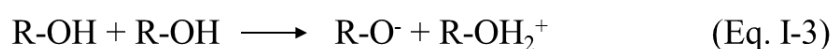
La réalisation d'un dépôt par électrophorèse à partir d'une solution colloïdale est conditionnée par plusieurs facteurs. On notera en particulier, le milieu liquide (organique, aqueux ou mixte) et sa stabilité sous champ électrique, le type de particules dont la taille et la charge de surface conditionnent leur dispersion et la stabilité de la suspension, la vitesse de déplacement des particules sous champ électrique, autrement dit leur vitesse de migration, et l'ensemble des phénomènes électrochimiques pouvant intervenir à l'électrode (de signe opposé à la charge des particules).

#### **I.1.2.1.1 Les milieux de dispersion**

##### *I.1.2.1.1.1 Les milieux organiques*

Dans la littérature, la plupart des dépôts par électrophorèse sont réalisés dans des milieux organiques [21,22,30-32]. Ces derniers présentent certains avantages : faible conductivité, bonne stabilité électrochimique et absence de dégagement gazeux aux électrodes. Les caractéristiques évoquées ci-dessus permettent ainsi d'appliquer des champs électriques bien supérieurs ( $> 100$  V/cm) à ceux habituellement utilisés en milieu aqueux. Cependant, la

constante diélectrique de ces milieux est généralement plus faible que celle de l'eau, ce qui peut affecter la charge de surface des particules leur conférant ainsi une moindre stabilité en suspension. Powers et al. [18, 33] ont montré que les constantes diélectriques des milieux électrophorétiques doivent être comprises entre 12 et 25 pour permettre la création de charges suffisantes à la surface de particules d'oxyde. Parmi les milieux organiques répondant à ce critère, on trouve les alcools (éthanol, propanol etc.). Ces milieux ont une chimie acido-basique simple et comparable à celle des milieux aqueux, ce qui les rend fortement attractifs pour l'EPD. Dans les alcools, les réactions d'ionisations se présentent de la façon suivante (équation I-3):



Des protons peuvent ainsi s'adsorber à la surface des particules, conférant ainsi une charge de surface positive aux particules. Dans ces conditions, la mobilité électrophorétique, ou migration sous champ électrique, de ces particules est supposée suffisante et un dépôt peut ainsi être obtenu par EPD [22,34]. Sadesghi et al. [34] ont notamment montré l'influence majeure du choix du milieu alcoolique de dispersion (les alcools ayant des chaînes carbonées allant de C1 à C7) sur la mobilité électrophorétique de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. A posteriori, le choix de l'alcool de dispersion a aussi conditionné la quantité d'alumine déposée à l'électrode de dépôt.

Par ailleurs, en travaillant à partir de solvants organiques autres que l'alcool, G. Anné et Vanmeensel [35] ont cherché à déposer des nanoparticules commerciales d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersées dans un mélange méthylethylcétone (MEK)/n-butylamine. Expérimentalement, les auteurs montrent qu'il existe une relation entre l'évolution de la conductivité de la suspension et le temps de dépôt : la quantité des porteurs de charges présents en solution (particules d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chargées, ions non adsorbés) décroît ainsi linéairement avec le temps de dépôt. Sachant que l'évolution du courant dans la cellule est fortement dépendante de la composition de celle-ci et qu'aucune chute de potentiel n'est observée à proximité de l'électrode, la chute de courant observée au cours du dépôt serait alors uniquement due à une diminution des porteurs de charge dans la suspension (particules chargées). Aussi, la conservation d'un champ électrique élevé au cours du temps a permis d'obtenir des dépôts épais d'alumine (épaisseurs de 4 mm contre 1,5 mm dans des milieux alcooliques). Néanmoins, de par la très faible quantité d'ions libres existant dans ces milieux, la charge des particules (conditionnant ensuite leur dispersion

et leur mobilité électrophorétique) est généralement insuffisante pour obtenir, par EPD, des dépôts qualitatifs. Des champs électriques bien supérieurs à 100 V/cm sont requis dans ce type de milieu, rendant à terme le procédé extrêmement coûteux. Une autre solution consiste à augmenter la force ionique du solvant en ajoutant par exemple de l'iode [36,37]. C'est notamment le cas des travaux menés par Mathews et al. [37]. Les auteurs ont cherché à réaliser des dépôts électrophorétiques d'oxyde de lanthane dispersé dans de l'acétone et contenant une faible quantité d'iode. La réaction entre l'acétone et l'iode libère des protons selon la réaction suivante (équation I-4) :



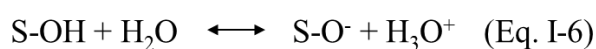
Ces protons sont ensuite adsorbés à la surface des particules, leur conférant ainsi de plus grandes charges de surface. Néanmoins, des milieux possédant une trop forte concentration ionique (constante diélectrique élevée) peuvent également limiter la mobilité électrophorétique des particules en réduisant l'épaisseur de leur double couche électrique. C'est notamment ce qu'ont montré Goto et Ohishi [38] avec des dépôts cathodiques de particules de diamant dans divers milieux de dispersion. Ils ont ainsi révélé que la croissance du film diamant était sensiblement meilleure dans des solvants organiques de type éthanol ou propan-2-ol que dans les solvants aqueux, tous les autres paramètres demeurant constants par ailleurs. Ces différences d'épaisseurs observées, ont été attribuées à la faible conductivité ionique des milieux organiques. En effet, la concentration en contre-ions, entourant les particules chargées, est nettement plus faible dans ces milieux que dans les milieux aqueux, ce qui perturbe moins la charge des particules et donc leur mobilité électrophorétique. Ces auteurs montrent que des dépôts de 7  $\mu\text{m}$  sont obtenus sous un potentiel de 4 V pendant 240 secondes à partir d'une suspension éthanoïque contenant 0,5 % massique de particules de diamant, alors que dans les mêmes conditions, mais en suspension aqueuse, l'épaisseur des dépôts est limitée à 1  $\mu\text{m}$ .

Le milieu de dispersion par l'intermédiaire de sa constante diélectrique, autrement dit de son pouvoir dissociant, semble jouer un rôle primordial dans la réalisation de dépôt en EPD. Les solvants organiques, sont des milieux fortement utilisés en EPD mais de par leur toxicité, leur inflammabilité et leur coût élevé, leur usage doit être limité. L'utilisation de l'eau [39,40], moins toxique, semble donc être une bonne alternative. Toutefois, pour s'affranchir de l'électrolyse de l'eau qui intervient pour des potentiels très bas ( $< 2 \text{ V}$  vs ESH), les champs

électriques appliqués dans les milieux aqueux sont très souvent inférieurs à 10 V/cm, ce qui rend l'utilisation de ce médium particulièrement économique.

### *1.1.2.1.1.2 Les milieux aqueux*

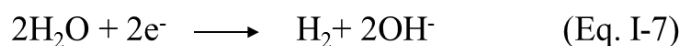
La stabilisation de particules solides (S) dispersées dans un milieu aqueux se fait par ionisation des groupements de surface (équation I-5 et I-6):



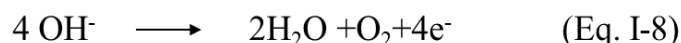
Les charges de surface des particules ( $\text{S-OH}_2^+$  et  $\text{S-O}^-$ ), ainsi obtenues, sont alors fortement dépendantes du pH de la dispersion. En effet, chaque particule a un point isoélectrique ( $p_i$ ), c'est à dire un pH pour lequel la charge de surface de la particule est nulle et son transport sous champ électrique également. En dehors de ce cas particulier, il est donc facile de contrôler la charge de surface des particules par un simple ajustement du pH. Les particules sont ainsi chargées négativement lorsque le  $\text{pH} > p_i$  et positivement lorsque le  $\text{pH} < p_i$ .

Néanmoins, l'utilisation de suspensions aqueuses présente un inconvénient majeur dû aux réactions d'électrolyse aux électrodes conduisant à la décomposition de l'eau. Cette dernière se produit pour des potentiels appliqués relativement bas (inférieurs à 2 V/ESH) et un dégagement gazeux est alors observé à chacune des électrodes selon les réactions suivantes (équation I-7 et I-8):

- A la cathode :



- A l'anode :



Dans certains cas, ce dégagement gazeux peut être favorable. Maritz et Aneziris [41] ont notamment travaillé sur la réalisation par EPD, de matériaux biocéramiques poreux, fortement

recherchés dans les secteurs biomédicaux (implants orthopédiques). A partir d'une suspension aqueuse de zircone yttrée, le dégagement gazeux lié à la décomposition de l'eau permet d'obtenir des dépôts de quelques millimètres d'épaisseur présentant des pores unidirectionnels. Néanmoins la formation de bulles est, le plus souvent, un facteur limitant car souvent à l'origine d'une perte d'adhérence et d'inhomogénéités microstructurales. Pour remédier à ce problème et ainsi tirer bénéfice des avantages d'un milieu aqueux, certaines solutions expérimentales sont développées, comme la modification de la composition chimique de la suspension [42] ou encore l'addition au milieu de composés chimiques, tels que des composés organiques nitrés (nitrométhane, nitroéthane etc.) connus pour être facilement réduits par hydrogénation, ou encore les composés furannes, composés chimiques de formule brute  $C_4H_4O$ . Ces derniers, qualifiés de « piègeurs d'hydrogène » sont susceptibles de consommer l'hydrogène libéré au cours de la réduction et de limiter ainsi le dégagement gazeux aux électrodes [43]. D'autres approches, plutôt liées au procédé lui-même, visent également à limiter ou réduire ce dégagement comme l'optimisation des paramètres de dépôt [40], le contrôle de la densité de courant [44], ou encore la modification de la forme du champ électrique appliqué [45]. L'ensemble de ces points sera traité plus en détails dans la suite de ce chapitre.

### I.1.2.1.2 Dispersion, migration et mécanisme de dépôt des particules

Les travaux les plus récents visant l'obtention de revêtements par un procédé électrophorétique sont menés à partir de solutions colloïdales. De manière générale, les systèmes colloïdaux sont définis comme le mélange de deux phases non miscibles, l'une étant dispersée dans l'autre (émulsion, mousse, gel...)

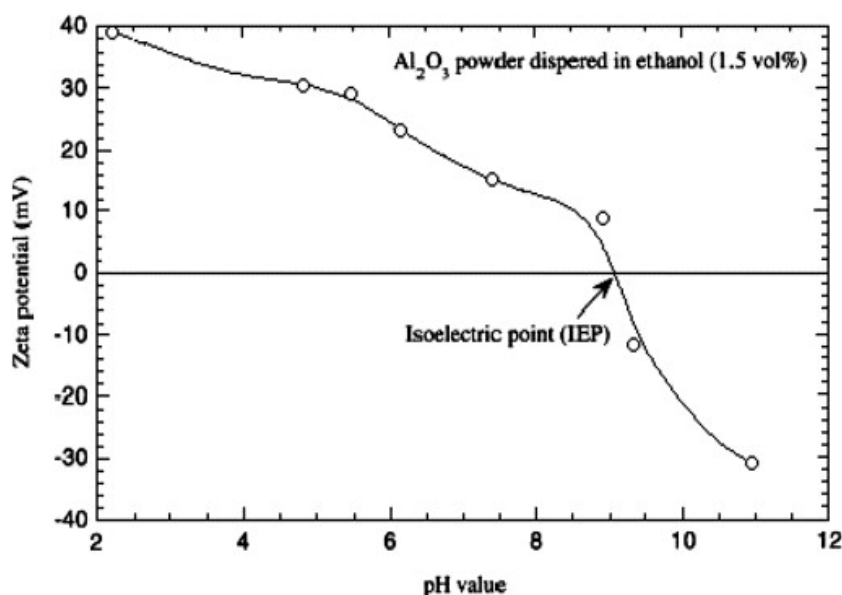
#### *I.1.2.1.2.1 Stabilité des dispersions*

##### a) Charge de surface - potentiel zêta

Comme nous l'avons vu précédemment, la stabilisation d'une particule solide en suspension aqueuse se fait par simple ionisation. Le pH du milieu induit une variation de charge de surface des particules par protonation-déprotonation, selon les équations I-5 et I-6.

Cette charge de surface peut, en fonction du pH, être négative ou positive générant ainsi un potentiel électrique de surface, nommé potentiel zêta ( $\zeta$ ), et conditionnant la mise en œuvre des dépôts électrophorétiques.

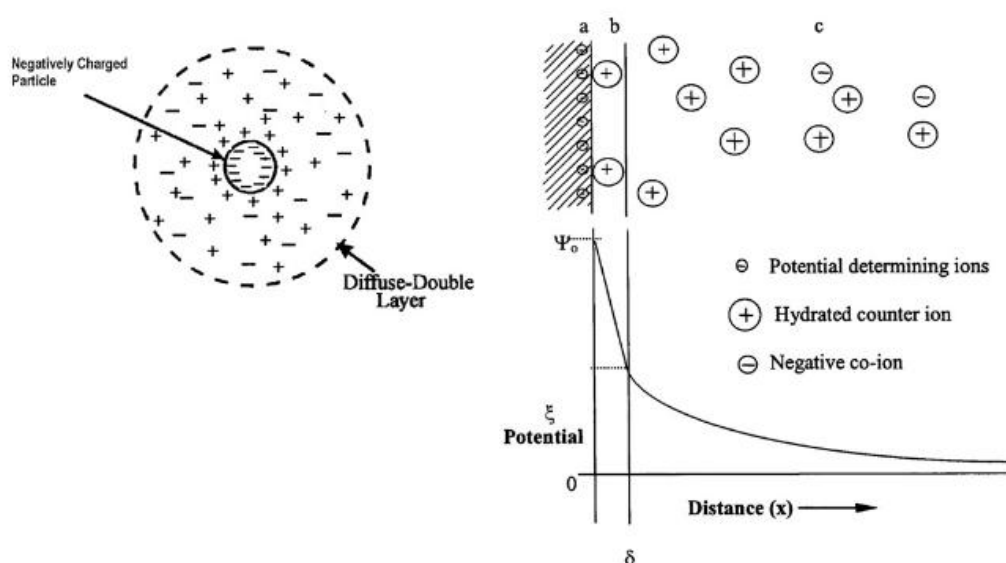
La figure I-4 issue des travaux de Chen et Liu [46] représente la variation du potentiel zêta en fonction du pH pour une dispersion d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans l'éthanol. Il est intéressant de remarquer ici qu'au point isoélectrique (pie), apparaît la transition du potentiel zêta d'une valeur positive (charge + des particules) aux pH < pie, vers une valeur négative, pour les pH > pie. Pour des raisons de stabilité de la dispersion, il est souhaitable de sélectionner les conditions de pH permettant l'obtention d'un potentiel zêta le plus élevé possible en valeur absolue. Une valeur de 30 mV semble être un minimum nécessaire.



*Figure I- 4 : Evolution du potentiel zêta d'une poudre d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans l'éthanol en fonction du pH [46]*

Intéressons-nous maintenant à l'environnement des particules dispersées dans une phase liquide. La présence de sites chargés à la surface des particules influence la distribution spatiale des espèces ioniques dans leur voisinage. Plusieurs modèles ont ainsi été proposés pour décrire l'interface particule/solution, le modèle le plus représentatif reste celui de « la double couche », établi par Stern [47]. Ce modèle décrit l'équilibre existant entre les interactions électrostatiques et l'agitation thermique. Les premières tendent à organiser la répartition des ions autour des particules chargées, en attirant les espèces ioniques de charges

opposées et en repoussant celles de même charge, et la deuxième à favoriser l'homogénéisation de la dispersion. La figure I-5 illustre parfaitement ce modèle. De façon générale, les groupements  $\text{S-OH}_2^+$  et  $\text{S-O}^-$  sont localisés à la surface de la particule (a). Les ions issus du milieu liquide de charges opposées (contre-ions) sont attirés, formant alors une première couche compacte de quelques dixièmes de nanomètres, qui constitue une zone où le solvant est fortement structuré et qui porte le nom de couche de Stern (b). La neutralité est ensuite assurée par une autre couche appelée couche de diffusion ou couche de Gouy-Chapman, qui correspond à la zone de transition entre la couche ordonnée (b) et le cœur de la solution désordonnée (c) [18].



*Figure I- 5 : Représentation schématique de la double couche ou lysosphère, et les chutes de potentiels au passage (a) charge de surface, (b) couche de Stern, (c) couche de diffusion des contre-ions [18].*

La zone électriquement perturbée, c'est-à-dire les couches compacte et diffuse, constitue la double couche électrique. C'est approximativement au plan d'intersection de ces deux couches que l'on peut déterminer la valeur et le signe de la charge d'une particule solide : autrement dit son potentiel zêta. Plus la valeur de ce potentiel est élevée, plus la répulsion entre les particules sera grande et plus la suspension sera stable. A contrario, si les particules sont faiblement chargées (faible potentiel zêta), un phénomène de floculation intervient au cours duquel les particules forment des agglomérats plus ou moins poreux, nommés floccs. La valeur du potentiel zêta témoigne donc de la stabilité des particules en suspension. Cette stabilité est donc dépendante de plusieurs facteurs tels que la conductivité du milieu par



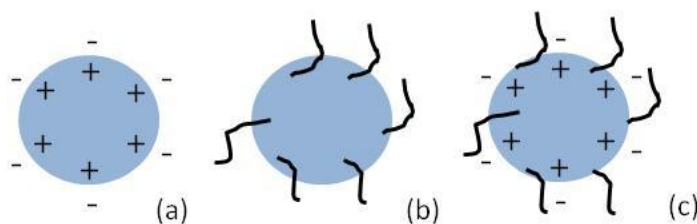
exemple. Plus la force ionique de la solution est importante, plus la double couche diffuse sera comprimée, ce qui influence directement la stabilité des particules et à posteriori celle de la suspension [48]. D'autres paramètres, comme le pH de la solution ainsi que sa concentration en particules conditionnent aussi cette stabilité.

Une stratégie complémentaire pour accroître la stabilité des suspensions consiste à utiliser des dispersants permettant d'augmenter la répulsion entre les particules et ainsi retarder leurs floculations.

### b) Les dispersants

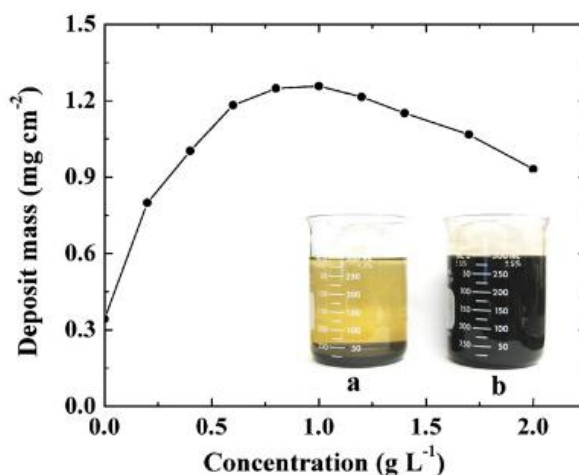
La stabilité de la dispersion peut être améliorée en contrôlant la charge de surface des particules, par l'ajustement du pH [49], mais également en utilisant des dispersants capables de s'adsorber à leur surface. Ils peuvent être classés en trois catégories :

- Electrostatiques (ou ioniques) (figure I-6 (a)) : ajout d'un composé ionique, tel que l'iode, s'adsorbant à la surface des particules et favorisant ainsi la formation des forces de répulsion entre les particules [36,37,48].
- Stériques (figure I-6 (b)), lorsque l'on vient greffer, à la surface des particules, des fonctions à longues chaînes carbonées. Ce greffage empêche alors les particules de s'agréger, en créant un encombrement stérique entre elles [50].
- Electrostériques (figure I-6 (c)), lorsqu'il combine à la fois le caractère électrostatique et stérique [22,51,52,53]. Un polyélectrolyte comme le PAA [54] par exemple, un tensio-actif ou encore un ligand sont des dispersants électrostériques capables d'augmenter ou d'inverser le potentiel zêta des particules tout en augmentant l'encombrement stérique.



*Figure I- 6 : Représentation schématique de la stabilisation des particules (a) électrostatique (b) stérique, (c) électrostérique.*

Dans la littérature, l'utilisation de dispersants ionique et électrostatique est le plus couramment rapportée. D'après les travaux de Sun et al. [55], des dépôts anodiques et cathodiques de  $\text{TiO}_2$ , en milieu éthanolique, ont pu être réalisés après ajout d'acide caféique (CA) et d'acide 2,4 dihydroxycinnamique (DCA) respectivement. La charge des particules est ainsi gouvernée par l'adsorption compétitive entre les ions  $\text{H}^+$  et les molécules anioniques  $\text{COO}^-$  dissociées. D'après les auteurs, une suspension éthanolique à  $30 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  est instable et sédimente rapidement ( $\sim 1$  heure). L'addition de ces molécules organiques permet d'augmenter considérablement la stabilité des dispersions (2 à 3 jours pour DCA et jusqu'à 1 mois pour CA). D'autres dispersants ioniques comme l'iode [36,37] ou des cristaux de  $\text{CaCl}_2$  par exemple [56] sont aussi souvent évoqués et employés pour la dispersion de particules de  $\text{TiO}_2$ .  $\text{CaCl}_2$  notamment, agirait comme un agent de dispersion efficace pour la désagglomération des particules de  $\text{TiO}_2$  en milieu eau-éthanol, leur permettant ainsi de doubler la valeur du potentiel zêta de 20 mV à 40 mV. Sun et al. montrent également que, sous champ électrique, la masse de  $\text{TiO}_2$  déposée augmente avec la quantité de dispersant jusqu'à une concentration maximale de 0,2 et  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$  pour le DCA et le CA respectivement. Au-delà, la quantité de particules d'oxyde de titane déposée sature autour de  $6 \text{ mg.cm}^{-2}$  et  $7 \text{ mg.cm}^{-2}$  respectivement. Zhitomirsky et al. [22] ont également montré qu'il existe une concentration optimale en tensioactifs (Phosphate Ester - PE) de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  pour stabiliser une suspension éthanolique d'oxyde de manganèse. Le Phosphate Ester agit comme un dispersant électrostatique [57,113], en créant à la fois, des répulsions électrostatiques, grâce à son proton donneur qui se fixe à la surface des particules, et des répulsions stériques grâce à ses longues chaînes carbonées qui environnent ensuite la particule. Cependant, l'addition excessive de PE ( $> 1 \text{ g.L}^{-1}$ ) augmente la force ionique de la suspension et réduit l'épaisseur de la double couche électrique des particules de  $\text{MnO}_2$  provoquant alors une diminution de la stabilité de la suspension (Figure I-7). Ainsi, à partir d'une suspension d'oxyde de manganèse contenant  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de PE, des dépôts de  $1,2 \text{ mg.cm}^{-2}$  ont pu être obtenus sous un potentiel de 20 V pendant 1 minute.



*Figure I- 7: Evolution du taux de dépôt de  $MnO_2$ , sur substrat d'acier, en fonction de la concentration en Phosphate Esther (dispersant) sous un potentiel de 20 V pendant 1 minute [22].*

Riccardis [58] a mené des études sur la dispersion de poudre d'Alumine dans l'éthanol, en y additionnant un mélange d'acide citrique et de 2 M-triéthylamine (TEA). La combinaison d'une amine de haute basicité avec un acide carboxylique permet la déprotonation du groupement acide, libérant alors les ions citrate  $COO^-$  qui s'adsorbent à la surface des particules d' $Al_2O_3$ , créant ainsi une forte répulsion électrostatique entre elles [59]. Des analyses granulométriques (mesure de taille des particules d' $Al_2O_3$ ) et de potentiel zêta ont permis d'évaluer la quantité de dispersant nécessaire pour stabiliser la suspension. Sing et Menchavez [60] ont déjà montré, en utilisant un polyelectrolyte anionique (le PolyCarboxylate d'Amonium (APC) en milieu aqueux), que la taille des particules d'alumine était fortement dépendante de la quantité de dispersant ajoutée. L'addition de ce dernier déplace le point isoélectrique ( $pI_{pic}$ ) des particules d' $Al_2O_3$  vers des valeurs plus acides de  $pH_{pic}= 9$  à  $pH_{pic}= 6$ , sans et avec dispersant respectivement. Le potentiel zêta des particules d'alumine (passant de -20 mV à -50 mV à  $pH= 11$  par exemple) est modifié ce qui influence alors les forces de répulsion entre les particules [61]. Ainsi, Riccardis a obtenu les particules d' $Al_2O_3$  de plus petite taille et avec un potentiel zêta élevé (- 60 mV) pour un mélange de 10% massique en Acide citrique/mTriéthylamine. Dans ces conditions, un dépôt d'alumine de 15  $\mu m$  a pu être réalisé, sous un potentiel de 20 V pendant 3 minutes. Au-delà de 20 % massique en dispersant, une agrégation des particules survient et est à l'origine d'une déstabilisation de la suspension.

Récemment, Loghmani et Farrokhi [62] ont étudié l'effet du polyéthylène glycol (PEG) sur la stabilisation d'hydroxyapatite (HA) dans l'isopropanol. Le PEG est d'abord protoné dans l'isopropanol (équation I-9). Le groupement  $\text{PEG}^+$  est ensuite adsorbé à la surface des particules de HA (équation I-10), augmentant ainsi leur stabilité par un mécanisme électrostatique.

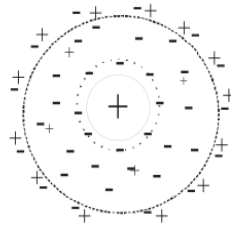


L'étude de la conductivité du milieu, en fonction de l'ajout de dispersant, montre que la conductivité la plus basse est mesurée en présence d'hydroxyapatite HA. Cette observation s'explique par l'adsorption de  $\text{PEG}^+$  à la surface des particules d'HA, provoquant une diminution des ions libres en suspension. Au-delà de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  de PEG, la saturation de la surface des particules de HA entraîne une nouvelle augmentation de la conductivité et de la force ionique de la suspension. A cette concentration optimale de PEG, la cinétique de dépôt de HA dans l'isopropanol est la plus importante et est associée à un potentiel zêta maximal de 33 mV (contre 20 mV en absence de PEG).

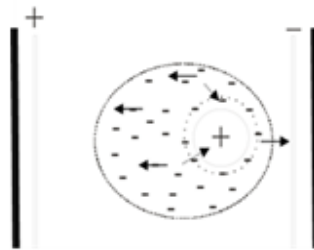
De façon générale, la qualité d'une dispersion de nanoparticules dans un solvant (aqueux ou organique), c'est-à-dire sa stabilité, est essentielle pour l'obtention par EPD de dépôts uniformes, épais et reproductibles. Hormis ces considérations de stabilité, les charges de surface, qui en sont à l'origine, sont également nécessaires au déplacement des particules par migration sous champ électrique [63].

### *1.1.2.1.2 Migration et mobilité électrophorétique $\mu_e$ des particules*

Les particules chargées (ici positivement) sont entourées par des ions de charge opposée (ou contre-ions) (figure I-8). Lorsqu'un champ électrique  $E$  est appliqué, les contre-ions et les particules, se déplacent dans des directions opposées. Les contre-ions sont cependant aussi attirés par la particule : la double couche est alors déformée [14,92] (figure I-9).



*Figure I-8 : Représentation schématique d'une particule chargée entourée de la lysosphère [14].*



*Figure I-9 : Migration de la particule et de la lysosphère sous l'application d'une tension [14]*

La vitesse de migration d'une particule n'est donc pas seulement déterminée par sa charge de surface, mais aussi par l'environnement lysosphérique (ou atmosphère ionique) qui l'entoure.

De façon générale, plusieurs forces agissent sur les particules lors de leurs déplacements [64] :

° Une force motrice proportionnelle au champ électrique  $E$  qui accélère les particules, ce dernier sera décrit dans les paragraphes suivants.

° Trois forces de freinage :

- L'une liée à l'entraînement électroosmotique du solvant autour des particules, induit par la force électrique exercée sur la couche diffuse. Cette force diminue avec la taille des particules.
- L'autre due aux frottements visqueux. Cette force devient prépondérante lorsque la taille des particules diminue.

- La dernière due aux forces de rappel provenant du déplacement du nuage ionique en sens opposé aux particules.

On définit alors la vitesse  $V$  prise par les particules, comme le produit de sa mobilité électrophorétique ( $\mu_p$ ) dans la suspension par le champ électrique ( $E$ ) appliqué entre les deux électrodes (équation I-11).

$$V = \mu_p \cdot E \quad (\text{Eq. I-11})$$

Par ailleurs, selon l'équation d'Henry [65], la mobilité électrophorétique ( $\mu_p$ ) des particules solide peut s'exprimer de la façon suivante (équation I-12) :

$$\mu_p = \frac{(2 \cdot \xi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot f(kr))}{3 \times \eta} \quad (\text{Eq. I-12})$$

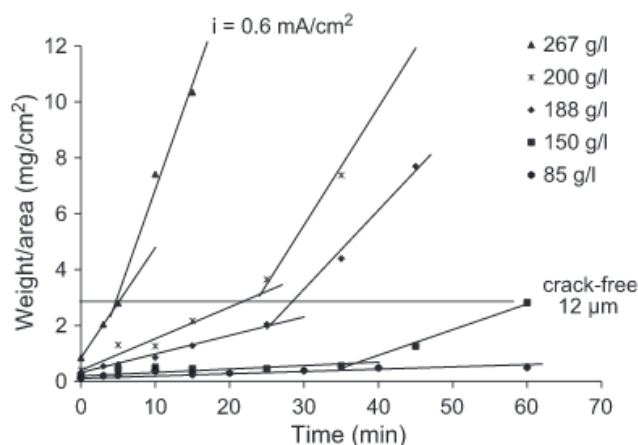
Avec,  $\xi$  le potentiel zêta,  $\epsilon_r$  la constante diélectrique du solvant,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\eta$  la viscosité du milieu et  $f(kr)$  la fonction de Henry qui dépend du rapport du rayon de la particule ( $r$ ) et de l'épaisseur de la double couche ( $1/k$ ). Lorsque  $kr \ll 1$ , cas par exemple d'un milieu non polaire (faible force ionique), la fonction de Henry est égale à 1 (approximation de Hückel). Dans le cas contraire (approximation de Smoluchowski), la fonction de Henry est égale à 1,5.

Chacun de ces paramètres peut donc influencer la mobilité électrophorétique des particules et donc leur vitesse de migration. Par ailleurs, à ces paramètres, viennent également s'ajouter des paramètres tels que la concentration en particules du milieu et la taille de celles-ci. Les paragraphes qui suivent visent donc à mettre en lumière chacun d'entre eux.

### a) La concentration en particules (C)

La concentration en particules est un paramètre clé dans la formation d'un dépôt par EPD. Castro et al. [66,25] ont notamment montré, à partir d'un sol colloïdal de silice dilué dans l'éthanol (de 20 à 70 % volumique), que les cinétiques de dépôt sont fortement influencées par la dilution du sol (figure I-10). Une épaisseur de 12  $\mu\text{m}$  est atteinte, sous une densité de courant de 0,6  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , en seulement 5 minutes dans le sol de départ (non dilué) alors qu'il

faut attendre 60 minutes de procédé électrophorétique pour obtenir cette même épaisseur dans le cas d'un sol dilué à 70 % en volume dans l'éthanol. Néanmoins, il est important de noter que la concentration en particules joue également un rôle sur le processus de gélification du sol et donc sur la viscosité [67,68], ce qui peut aussi affecter la mobilité électrophorétique des particules et leur cinétique de dépôt (cf. équation de Henry [65]).



*Figure I- 10: Cinétique des dépôts par EPD dans un sol de silice à différentes concentrations, sous une densité de courant de 0.6 mA/cm<sup>2</sup> [66]*

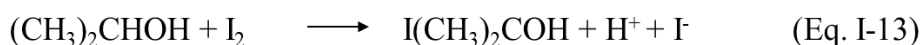
Ghannadi et al. [69] ont, pour leur part, cherché à déposer par EPD des particules colloïdales de TiO<sub>2</sub> obtenues par voie sol-gel dans un mélange eau-éthanol. Ils montrent qu'il est possible de relier la densité de courant à la concentration (C) ainsi qu'à la mobilité électrophorétique ( $\mu_p$ ) des particules, par l'intermédiaire du ratio H<sub>2</sub>O/OR<sub>précurseur alcoxyde</sub> (ou taux d'hydrolyse). C et  $\mu_p$  sont, pour rappel, deux paramètres majeurs dans la cinétique de dépôt proposée par Hamaker (cf. équation I-1 et I-2). Dans cette étude, les auteurs ont suivi l'évolution de la densité de courant en fonction du temps de dépôt t (t < 60 secondes), sous un champ électrique de 5 V/cm, et pour différents taux d'hydrolyse (compris entre 1 et 8). Les auteurs révèlent que le taux d'hydrolyse influence fortement la densité de courant et ainsi la cinétique des dépôts. En effet, en augmentant le ratio OH/OR, le nombre de fonctions hydrolysées du précurseur augmente. Sachant que les groupements OH issus de l'hydrolyse sont plus nucléophiles que les groupements OR des précurseurs, la surface des particules de TiO<sub>2</sub> se charge alors plus facilement ce qui a une influence directe sur sa mobilité électrophorétique. Une autre façon de contrôler l'hydrolyse est par l'ajustement du pH (protonation des groupes

OR en présence d'ion  $H_3O^+$  par exemple) proposé par Livage et al.[70]. Des dépôts denses et compacts de  $TiO_2$  de 630 nm sont ainsi obtenus avec un ratio OH/OR= 8.

### b) Le potentiel zêta des particules

Comme nous l'avons déjà vu, le potentiel zêta des particules est un facteur essentiel pour la stabilité des particules en suspension. Dans la littérature, de nombreux travaux [71,21,49,56,58] portent sur l'ajustement de ce paramètre. Hasegawa et al. [72], ont notamment cherché à modifier le potentiel zêta de particules de silice, synthétisées par procédé sol-gel, par l'ajout d'un polymère le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS). De l'acide nitrique dilué est également ajouté pour ajuster le pH du sol. Dans ce cas, l'ajout d'APS permet de déplacer le point isoélectrique des particules de silice de pH= 2,5 à pH= 6,5 avec des valeurs de potentiel zêta nettement supérieures, atteignant jusqu'à 60 mV à pH 4. L'APS, possédant des groupements organiques cationiques, permet alors aux particules de silice de migrer jusqu'à la cathode. Notons qu'à ce même pH de 4, sans APS le potentiel zêta des particules est quasi nul (pie). Ainsi, à pH= 1,8 et sous un potentiel de 20 V appliqué pendant 5 minutes, l'addition d'APS permet de passer d'un dépôt de 0,2 à 3,1  $mg.cm^{-2}$ . Par ailleurs, les auteurs précisent que l'introduction de ces groupements fonctionnels à la surface des particules de silice a permis d'obtenir des dépôts homogènes et non fissurés après un traitement thermique à 800 °C pendant 1 heure. En effet, dans le cas des particules modifiées, le groupement cationique d'APS interagirait avec les groupements OH des particules, limitant ainsi la dilatation du revêtement lors de la déshydratation (séchage).

De la même façon, Lee et Kuo ont étudié la modification des charges de surface de nanoparticules de zircone yttrée (YSZ) dans l'isopropanol, par l'addition d'iode  $I_2$  [36]. Il est montré que le potentiel zêta des nanoparticules YSZ dispersées dans l'isopropanol augmente proportionnellement avec la concentration en  $I_2$  ajoutée selon la réaction suivante (équation I-13):



L'ajout d'iode favorisant l'absorption de  $H^+$  à la surface des particules YSZ, augmente leur potentiel zêta et donc leur dispersion dans la suspension. Le potentiel zêta des particules



atteint ainsi une valeur maximale de 35 mV pour une concentration en  $I_2$  de  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ . Au-delà, les ions  $H^+$  en excès sont réduits à la cathode, libérant de l'hydrogène à l'origine d'inhomogénéités microstructurales. Un dépôt homogène de  $3,8 \mu\text{m}$  est ainsi obtenu, avec une concentration optimale en  $I_2$  de  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ , sous un potentiel de 50 V pendant 20 minutes.

Ainsi, par l'ajustement du pH de la suspension ou l'ajout d'un dispersant, il est aisément possible de contrôler le signe et la valeur du potentiel zêta des particules et ainsi leur stabilité et leur migration.

### c) La viscosité du milieu de dispersion

La viscosité d'une suspension est également un paramètre susceptible de modifier la mobilité électrophorétique des particules (cf. équation I.12 de Henry). En EPD, une suspension de faible viscosité sera préférée de façon à obtenir une mobilité électrophorétique plus élevée. Les travaux menés par Sadeghi et al. [34] en sont notamment un exemple. Ces derniers ont cherché à réaliser, électrophorétiquement, des dépôts de particules nanométriques de  $TiO_2$  dispersées dans divers alcools de viscosité croissante (le pentanol, l'hexanol et l'heptanol), la viscosité du solvant augmentant avec le nombre de chaînes carbonées. De façon générale, les auteurs montrent que les dépôts réalisés dans les alcools les moins visqueux (pentanol et hexanol) possédaient une structure plus homogène et uniforme que ceux réalisés dans l'heptanol, quels que soient les temps de dépôt et les potentiels appliqués. Les auteurs expliquent ceci par une différence de mobilité électrophorétique des particules dans la suspension. En effet, en s'appuyant sur l'équation de Henry [65], la mobilité électrophorétique des particules  $\mu_p$  est inversement proportionnelle à la viscosité du milieu de dispersion. Ainsi, plus la viscosité du milieu liquide est grande plus la mobilité des particules (et donc leur migration) est faible. Par ailleurs, le solvant utilisé, par l'intermédiaire de sa constante diélectrique (pouvoir dissociant), conditionne aussi la mobilité électrophorétique des particules. L'heptanol par exemple, de constante diélectrique faible (11), ne permet pas aux particules de  $TiO_2$  d'acquies des charges de surfaces suffisantes. Dans ces conditions, les dépôts peuvent ainsi apparaître perturbés et non uniformes.

d) La constante diélectrique du milieu de dispersion

Comme nous l'avons vu, pour contrôler la mobilité électrophorétique des particules, une autre solution consiste à modifier la constante diélectrique du milieu de dispersion (cf. équation I-12). Le tableau I-1 ci-dessous, montre les propriétés physiques, en termes de constantes diélectriques et de viscosités, des solvants les plus fréquemment utilisés en EPD.

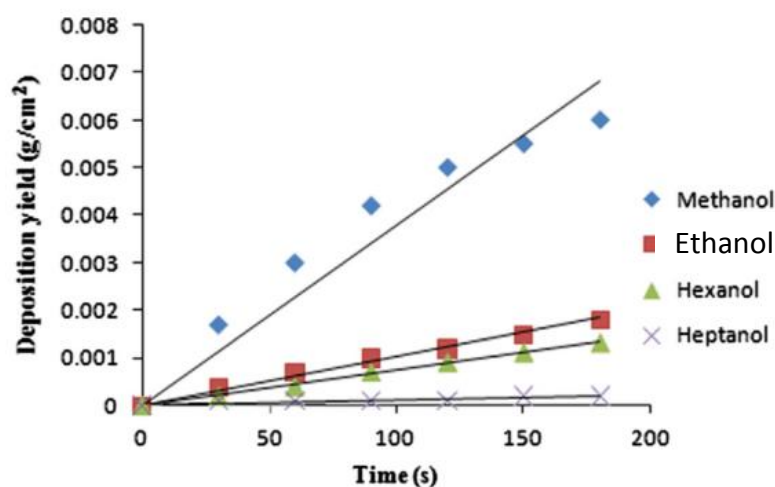
<b>Solvants</b>	<b>Viscosité (mPa.s)</b> <b>=10<sup>-3</sup> (N.s.m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Constante</b> <b>Diélectrique</b>	<b>Références</b>
<b>Eau</b>	1	78,5	[18,45]
<b>Méthanol</b>	0,6	32,6	
<b>Ethanol</b>	1,1	24,6	
<b>n-Propanol</b>	1,9	20,3	
<b>Iso- propanol</b>	2,0	19,9	
<b>n-Butanol</b>	2,6	17,5	
<b>Acetyl acetone</b>	1,1	25,7	
<b>Acetone</b>	0,3	20,7	

*Tableau I- 1: Propriétés physiques des solvants organiques utilisés en EPD à 20 °C.*

Les travaux de S. Lebrette [73] sur l'élaboration, par EPD, de couches d'oxyde de titane en milieu aqueux, ont montré qu'il existe une concentration optimale en éthanol à ajouter à la suspension électrophorétique pour éviter une émission gazeuse aux électrodes. La cohérence et l'adhérence des couches de TiO<sub>2</sub> ainsi obtenues sur l'électrode d'alumine, électrode préalablement recouverte d'un alliage Au/Pd (Au 80 % / Pd 20%), ont été alors sensiblement améliorées. Néanmoins, l'ajout d'éthanol diminue aussi la mobilité électrophorétique des particules de TiO<sub>2</sub> en diminuant leur potentiel zêta. Ces travaux montrent qu'il est nécessaire

de trouver un compromis pour définir des paramètres expérimentaux permettant d'obtenir simultanément des couches denses et sans fissure.

A la lecture des travaux rapportés dans la littérature, il apparaît que l'utilisation de solvants organiques, bien que plus coûteux et potentiellement plus toxiques, soit la solution la plus développée. Les travaux menés par Sadesghi et Ebadzadeh [34] sur des dépôts EPD de  $\text{TiO}_2$ , en milieu alcoolique, montrent que la quantité de dioxyde de titane déposée à l'électrode est fonction du solvant de dispersion. Ils montrent notamment que la quantité de  $\text{TiO}_2$  déposée est d'autant plus faible que la chaîne carbonée de l'alcool est longue. Autrement dit, en fixant le champ électrique à 50 V/cm et le temps de dépôt à 150 secondes, la masse déposée peut ainsi atteindre 6 mg/cm<sup>2</sup> contre 0,02 mg/cm<sup>2</sup> lorsque le méthanol est remplacé par de l'heptanol respectivement (Figure I-11). Ceci s'explique par la faible mobilité électrophorétique (cf équation I-12 (équation de Henri [65])) acquise par les particules de dioxyde de titane lorsqu'elles sont placées dans l'heptanol, solvant possédant une viscosité 10 fois plus forte que celle du méthanol par exemple.



*Figure I- 11 : Évolution du taux de dépôt en fonction du temps pour une suspension de 6 g/L de  $\text{TiO}_2$  dans 4 solvants organiques [34].*

Nous venons de voir que le potentiel zêta des particules est le paramètre majeur caractérisant la stabilité d'une suspension. Pour que cette stabilité soit maintenue dans le temps, il est souvent nécessaire d'ajouter un dispersant qui va alors favoriser la répulsion électrostatique des particules entre elles [74]. Le choix du milieu de dispersion, par l'intermédiaire de sa constante diélectrique, ainsi que de sa viscosité sont aussi des paramètres essentiels à la

stabilité et à la mobilité des particules en suspension. Finalement, l'optimisation de l'ensemble de ces paramètres aboutit, le plus souvent, à l'obtention de dépôts denses, épais, de nature variée et homogènes.

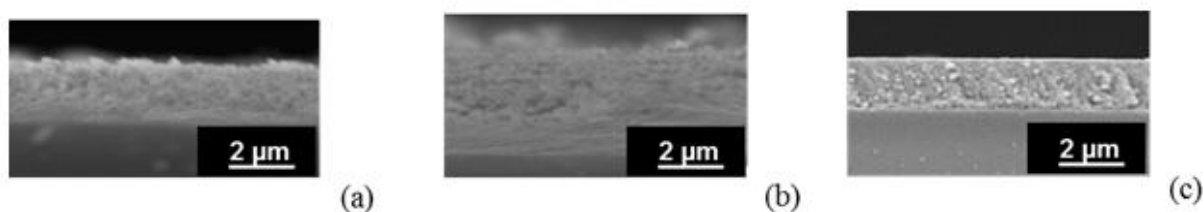
### **I.1.2.2 Paramètres liés au procédé électrophorétique**

De façon générale, la technique de dépôt par électrophorèse montre la nécessité d'optimiser tous les paramètres, qu'ils soient relatifs à la suspension comme nous venons de le voir, ou au procédé de dépôt lui-même comme cela est détaillé dans la suite.

#### **I.1.2.2.1 Le champ électrique appliqué entre les deux électrodes**

Le champ électrique est un paramètre important, puisqu'il fournit la force motrice nécessaire au déplacement des particules pour aboutir à la formation d'un dépôt à l'électrode. Le champ électrique appliqué est néanmoins dépendant de la nature du milieu électrophorétique, ainsi, des potentiels importants sont appliqués dans les milieux organiques alors qu'ils sont plus modérés en milieux aqueux. Comme nous l'avons vu, les solvants aqueux, bien qu'économiques et écologiques, donnent lieu à l'électrolyse de l'eau lorsque les potentiels appliqués sont supérieurs à 2 V (vs ESH). Ce phénomène, à l'électrode où s'effectue le dépôt, est à l'origine de perturbations microstructurales (dépôt poreux et inhomogène, mauvaise adhérence vis-à-vis du substrat, etc.) qui sont inévitables lorsque le potentiel appliqué est constant, comme c'est notamment le cas pour les expérimentations mentionnées précédemment. L'amplitude et la forme du champ électrique appliqué entre les deux électrodes peuvent donc fortement influencer la morphologie des dépôts. Lorsque ce champ est trop faible, les particules acquièrent une force motrice insuffisante pour permettre la formation d'un dépôt d'épaisseur satisfaisante. Réciproquement, l'application d'un champ électrique trop important peut déstabiliser le flux de particules à proximité de l'électrode perturbant ainsi la microstructure du film final. Ces particules, animées d'un mouvement rapide, n'ont alors pas le temps de s'agencer uniformément pour former une structure homogène et compacte. Un compromis doit ainsi être trouvé de façon à pouvoir d'une part déplacer les particules et d'autre part s'assurer de la formation continue d'un dépôt homogène et dense. C'est notamment le cas des travaux menés par Miao et Cai [75], sur la préparation

de films d'oxyde de zinc par EPD à partir d'une suspension colloïdale de ZnO. Les auteurs ont cherché à ajuster au mieux le potentiel, de façon à obtenir des revêtements épais, homogènes et denses. Les micrographies MEB rapportées sur la figure I-12, montrent bien que la microstructure du film est fonction du champ électrique appliqué. Si ce dernier est trop faible, les particules animées d'une faible vitesse de déplacement, induisent la formation de dépôts poreux (a). A l'inverse, si le champ électrique est trop fort, l'uniformité du flux de particules à l'électrode est fortement perturbée et le dépôt apparaît alors hétérogène et désorganisé (b). En revanche, avec un champ électrique intermédiaire (tout autre paramètre restant constant par ailleurs, temps de dépôt = 8 minutes, potentiel = 250 V), les auteurs obtiennent un dépôt homogène et dense de ZnO de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$  (c).



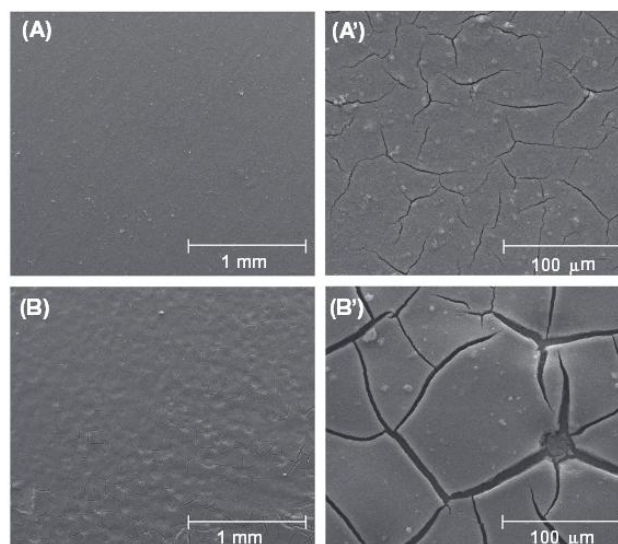
*Figure I- 12: Clichés MEB de films de ZnO obtenus par EPD à (a) 150 V, (b) 300 V, (c) 250 V pendant 8 minutes [75].*

Le contrôle du champ électrique se révèle aussi être un paramètre essentiel pour obtenir des revêtements épais et adhérents à partir d'un sol aqueux de boehmite [40]. Djosic et Miskovic ont montré qu'un champ électrique trop faible ( $< 200 \text{ V/m}$ ) ne permet pas d'obtenir des dépôts épais de boehmite. La force électrique responsable de la mise en mouvement des nanoparticules d' $\text{AlOOH}$  est insuffisante pour assurer leur migration jusqu'à l'électrode et aboutir ainsi à la formation d'un dépôt. Par ailleurs, à ces potentiels trop bas, l'augmentation du temps de dépôt n'a pas suffi à inverser la tendance. Réciproquement, un champ électrique trop élevé ( $> 400 \text{ V/m}$ ) provoque un fort dégagement gazeux à l'électrode ce qui limite les épaisseurs du dépôt final. Expérimentalement, l'ensemble se traduit par des dépôts poreux ou fissurés après traitement thermique sous air à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. C'est aussi ce qu'ont observé Simovic et Miskovic-Stankovic à partir d'une suspension colloïdale d'alumine en milieu aqueux [76]. Les épaisseurs de films obtenues sont fonction du champ électrique et du temps de dépôt, comme le prédit l'équation de Hamaker. Néanmoins, l'électrolyse de l'eau devient, pour des tensions élevées, un facteur limitant pour la croissance du dépôt et les revêtements obtenus présentent alors un taux de porosité élevé. Par ailleurs, ils ont aussi

montré qu'il existait une concentration optimale en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à partir de laquelle de plus forts potentiels peuvent être appliqués, afin d'obtenir des dépôts épais avec un taux de porosité limité. Les dépôts les plus épais et les moins poreux ont ainsi été obtenus avec un potentiel de 30 V et un temps de dépôt de 10 minutes pour un ratio optimal « particules d'alumine/molécules d'eau ».

L'électrolyse de l'eau est donc un phénomène non désiré mais néanmoins présent lorsque l'on travaille en milieu aqueux. Pour y remédier plusieurs voies sont envisagées dans la littérature. En contrôlant la densité de courant [44] par exemple, il est possible de s'affranchir des conditions limites imposées par l'électrolyse de l'eau et ainsi, d'améliorer les propriétés et la microstructure du dépôt. C'est notamment ce qu'ont démontré Ferrari et Moreno [77] à travers des essais réalisés à partir de suspensions aqueuses d'alumine. Ces auteurs montrent que les épaisseurs et les densités des dépôts obtenues augmentent avec la densité de courant appliquée lorsque celle-ci reste inférieure à  $8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Au-delà, le dépôt se forme trop rapidement, ce qui aboutit alors à une structure poreuse et hétérogène.

Une autre technique, largement reportée dans la littérature, consiste à moduler la forme du signal électrique, en travaillant par exemple sous potentiel (ou courant) alternatif (CA) [78], pulsé [45, 79, 80] ou encore par palier [81]. Ainsi, Chavez-Valdez et al. déposent notamment, sous courant alternatif, des particules colloïdales de  $\text{TiO}_2$  en suspension aqueuse [82]. La figure I-13 montre les différences microstructurales de la surface des dépôts obtenus, à partir d'une même suspension colloïdale de  $\text{TiO}_2$ , sous un potentiel de 5 V alternatif ( $F= 1000 \text{ Hz}$ ) et constant. Ceux obtenus avec un signal constant (CC) présentent des perturbations significatives avec de nombreuses fissures (figure I-13 (B) et (B')), causées par le dégagement d'hydrogène, tandis que ceux obtenus avec un signal alternatif (AC) présentent une structure plus homogène même sous un potentiel de 10 V (figure I-13 (A) et (A')).



*Figure I- 13: Clichés MEB de la surface de films de  $TiO_2$  obtenus par EPD sous AC (A et A') et sous DC (B et B') sous un potentiel de 5 V et un temps de dépôt de 5 minutes et 1 minute respectivement. [79].*

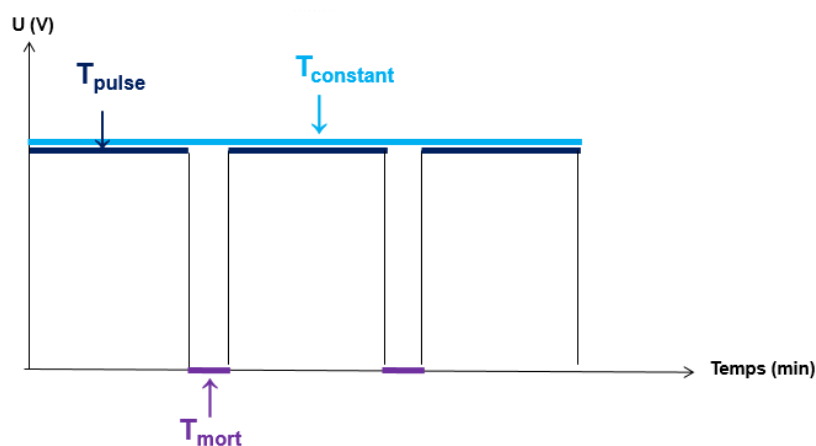
Ces différences morphologiques s'expliquent par la distribution particulière du champ électrique lorsque celui-ci est appliqué en mode alternatif (signal périodiquement asymétrique). En particulier, en jouant sur la fréquence du signal électrique, il est possible de limiter voire de supprimer le dégagement gazeux dû à l'électrolyse de l'eau aux électrodes [83]. Par ailleurs, sous courant alternatif (AC), la fréquence du signal joue également un rôle important dans la cinétique de dépôt. Chavez-Valdez et al. [82] ont également montré dans leurs travaux que pour des fréquences supérieures à 500 Hz, la masse de  $TiO_2$  déposée est inférieure à celle obtenue à des fréquences plus basses ou sous courant constant (DC). En effet, pour des fréquences trop importantes, le sens du champ électrique est modifié sur un temps très court (de l'ordre de la milliseconde) ce qui influence fortement la mise en mouvement des particules et à fortiori la croissance du film. Un compromis est donc nécessaire lorsqu'on travaille en mode alternatif (courant ou potentiel) pour trouver la fréquence la plus appropriée afin d'obtenir un maximum de dépôt tout en minimisant le dégagement gazeux. Sous un potentiel alternatif de 5 V avec une fréquence de 1000 Hz pendant 5 minutes, ces mêmes auteurs ont ainsi obtenu, en suspension aqueuse, des dépôts uniformes de  $TiO_2$  de 10 μm. Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés par Yoshioka et al. [84] à partir de la même suspension aqueuse, mais dans laquelle du PAA (Acide PolyAcrylique) avait été additionné pour favoriser la biocompatibilité des particules de  $TiO_2$  (obtention de matériaux bioactifs pour des applications orthopédiques).

De la même façon, Kollath and Closset [78] ont montré une amélioration de la densification des dépôts d'hydroxyapatite sur substrat de titane sous courant alternatif (AC). L'oscillation asymétrique du signal électrique et le contrôle de sa fréquence conduisent à la formation d'un dépôt ayant une distribution en taille de particules beaucoup plus large que celle obtenue sous courant constant. L'utilisation d'un signal alternatif a ainsi permis d'obtenir un meilleur contrôle granulométrique dans la sélectivité migratoire des particules [85] (dépôt simultané de petites et moyennes particules), limitant ainsi la porosité au sein du dépôt.

Une autre technique, que l'on retrouve fréquemment dans la littérature, concerne les dépôts réalisés sous potentiel (ou courant) pulsé. Le régime pulsé consiste à alterner des périodes de pulses de potentiel ( $T_{\text{pulse}}$ ) et des périodes où le potentiel appliqué est nul ( $T_{\text{mort}}$ ) (Figure I-14). On définira pour la suite :

- Le temps effectif, noté  $T_{\text{ON}}$ , comme la somme des  $T_{\text{pulses}}$  :  $T_{\text{ON}} = \Sigma T_{\text{pulse}}$
- Le temps de repos, noté  $T_{\text{OFF}}$ , comme la somme des  $T_{\text{morts}}$  :  $T_{\text{OFF}} = \Sigma T_{\text{mort}}$
- Le temps total, noté  $T_{\text{total}}$ , comme  $T_{\text{total}} = T_{\text{ON}} + T_{\text{OFF}}$
- Le rapport cyclique (RC) comme le quotient suivant :  $RC = \frac{T_{\text{ON}}}{T_{\text{ON}} + T_{\text{OFF}}}$  (Eq. I-14)

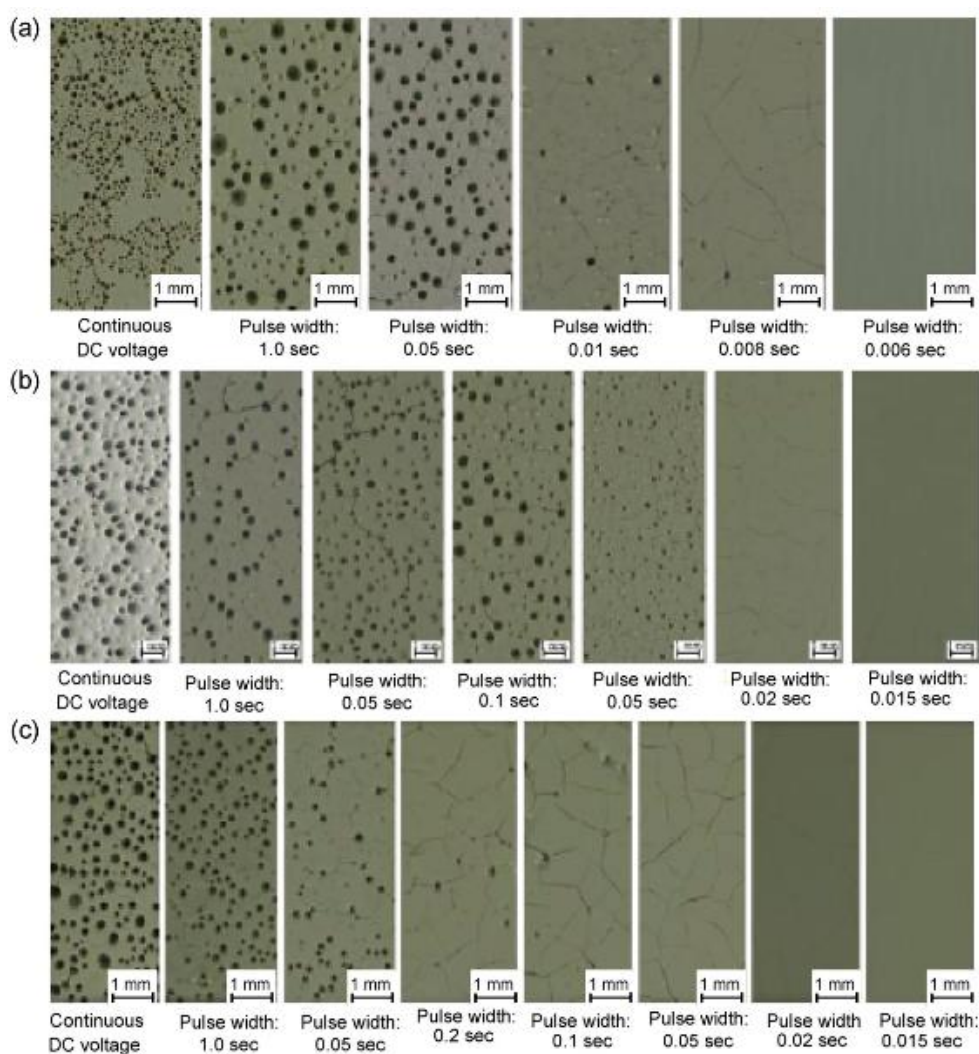
L'utilisation de régimes électriques pulsés permet aussi de travailler avec des suspensions aqueuses sans qu'il y ait la formation de bulles de gaz à l'électrode. Pour cela le temps d'impulsion ou pulse ( $T_{\text{pulse}}$ ) en potentiel doit être maintenu sur des périodes de pulse très courtes de l'ordre de la milliseconde à la seconde.



*Figure I-14 : Schéma simplifié illustrant la différence entre potentiel constant et potentiel pulsé.*

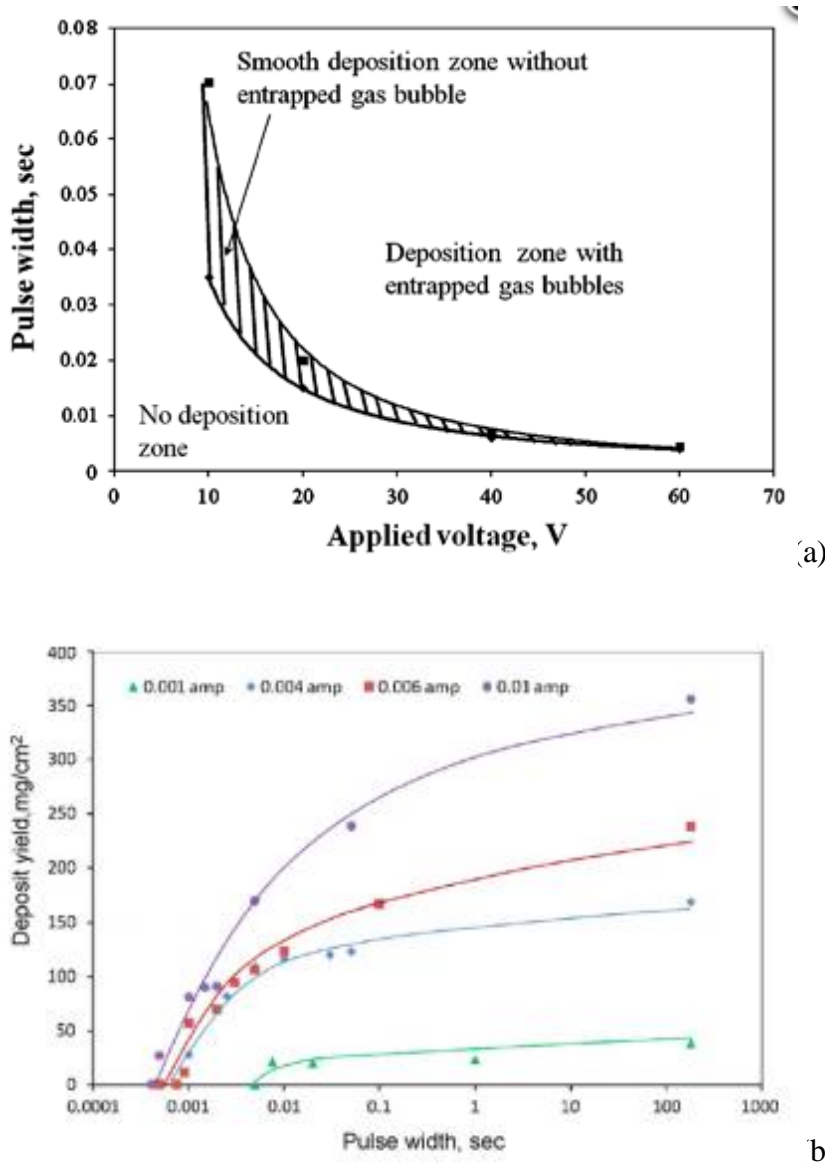


Travailler sous potentiel pulsé est donc susceptible d'améliorer la qualité des dépôts. Les travaux de Besra et al. [45,79,80] sur le dépôt par EPD de revêtements d'alumine à partir d'une suspension colloïdale en milieu aqueux en témoignent. Au cours de leurs expérimentations, les auteurs montrent qu'à potentiel appliqué identique, la quantité de dépôt à l'électrode était plus importante sous potentiel continu que sous potentiel pulsé. Néanmoins, en comparant la microstructure des dépôts, ils montrent que sous potentiel continu, une grande quantité de bulles se forme alors que pour un certain temps de pulse, il est possible de limiter voire même de supprimer la formation de ces bulles de gaz et ainsi d'obtenir des revêtements denses (figure I-15).



*Figure I- 15: Photographies de surface d'un revêtement d'alumine obtenu par EPD sous potentiel constant (photographie la plus à gauche) et sous potentiel pulsé sur substrat d'acier à 40 V (a), 20 V (b) et sur substrat de nickel (c) à 20 V à différents temps de pulse [79].*

Ils font la démonstration qu'en adaptant le temps de pulse au potentiel, il est possible d'obtenir un rendement identique voire supérieur sous potentiel pulsé que sous potentiel constant, avec l'avantage majeur de pouvoir s'affranchir de la porosité. Ainsi, comme le montre la figure I-16, il est également possible d'obtenir des dépôts lisses, homogènes (absence de dégagement gazeux) (a) et présentant un rendement élevé (b) en travaillant avec des potentiels (a) ou courants (b) de pulse plus importants mais avec des temps de pulse plus courts [79,80].



*Figure I- 16 : Schéma représentant le couplage (temps de pulse, tension de pulse) à appliquer, à une solution aqueuse d'alumine, pour s'affranchir de l'apparition de bulles de gaz sur le dépôt et variation de la prise de masse en fonction du temps de pulse pour différents potentiels de pulse (b) [80].*

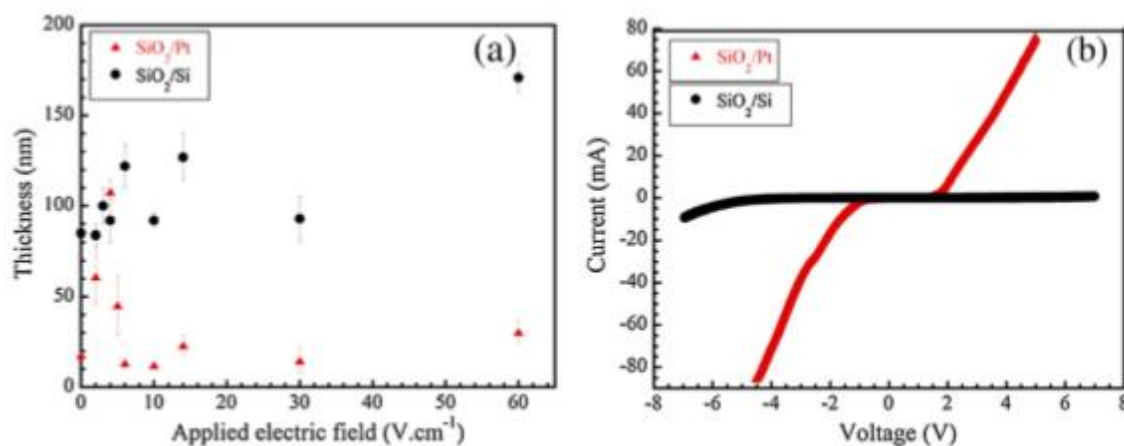
### I.1.2.2.2 La durée du dépôt électrophorétique

En EPD, de nombreux travaux réalisés sous potentiel constant, témoignent d'une croissance rapide des dépôts durant les premières minutes puis une diminution voire une stabilisation progressive de l'épaisseur déposée, laissant penser à un phénomène de saturation pour des temps de dépôts prolongés. Les travaux menés par Miao et Cai [75], sur la préparation de films d'oxyde de zinc par EPD, en font la démonstration. Les auteurs ont cherché à ajuster au mieux les paramètres expérimentaux, en termes de temps et de potentiel, de façon à obtenir des revêtements de ZnO épais, homogènes et denses. Ils déterminent ainsi qu'il existe un temps optimal de dépôt au-delà duquel la masse déposée à l'électrode n'augmente plus linéairement mais atteint une « saturation » quel que soit le potentiel appliqué. Ce phénomène, obtenu pour une différence de potentiel entre électrodes maintenue constante, n'est pas surprenant et peut être rapproché d'une diminution constante du courant dans la cellule au cours du dépôt. Dans la littérature, plusieurs facteurs pouvant être à l'origine de cette chute de courant sont évoqués. La formation d'un dépôt isolant à la surface de l'électrode [69], la diminution de la concentration des particules en suspension [35] mais encore la déplétion ionique [86] sont autant de facteurs pouvant limiter le passage du courant. Néanmoins, durant les premiers instants de dépôt, il existe bien une relation linéaire entre la masse déposée et le temps de dépôt, comme le prévoit la relation d'Hamaker [17].

### I.1.2.2.3 Les électrodes

Le choix de l'électrode (nature, conductivité, géométrie, etc...) conditionne également la formation d'un dépôt par électrophorèse. C'est notamment ce qu'ont étudié Charlot et Toquer [87] en réalisant, par EPD, des dépôts anodiques de particules de SiO<sub>2</sub> en milieu aqueux. Ils ont cherché à évaluer l'influence de la nature de l'électrode de travail (platine, plaque de silicium) sur les caractéristiques du revêtement obtenu ; tous les autres paramètres tels que le temps de dépôt (1 heure) et la concentration en particules (3 % massique) restant constants par ailleurs. Par des analyses en voltamétrie cyclique, les auteurs observent que la fenêtre de potentiel (réponse du courant due aux réactions d'oxydo-réduction sur un intervalle de valeurs de potentiel) du silicium Si est bien plus large que celle du platine Pt. Cette différence s'explique en partie par une différence de résistivité ( $\rho_{\text{Si}} = 0,03 \text{ Ohm.cm}^{-1}$ ;  $\rho_{\text{Pt}} = 9,4 \times 10^{-8} \text{ Ohm.cm}^{-1}$ ) mais aussi par la réaction d'électrolyse aux électrodes, à l'origine d'un dégagement

gazeux d'autant plus important que cette fenêtre électrochimique est étroite. Dans le cas du système  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , la largeur de la fenêtre de potentiel limite le transfert de charges aux électrodes et l'électrolyse de l'eau est ainsi évitée. Le choix de l'une ou de l'autre électrode impacte aussi considérablement les épaisseurs du dépôt. Les auteurs montrent notamment que le dépôt de  $\text{SiO}_2$  sur substrat de Si, obtenu sous un champ électrique de 14  $\text{V/cm}$  pendant 1 heure, possède une épaisseur de 125 nm, alors que sur substrat de Pt, tous les autres paramètres restant constants par ailleurs, cette épaisseur atteint seulement 20 nm (Figure I-17 (a)). Un phénomène perturbe donc les dépôts lorsque le substrat est le Pt, ce phénomène est causé par l'électrolyse de l'eau et est d'autant plus important que la fenêtre de potentiel est étroite. Ce dernier point se révèle particulièrement vrai pour le système  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  (Figure I-17 (b)) et explique ainsi les faibles épaisseurs de dépôts obtenues.

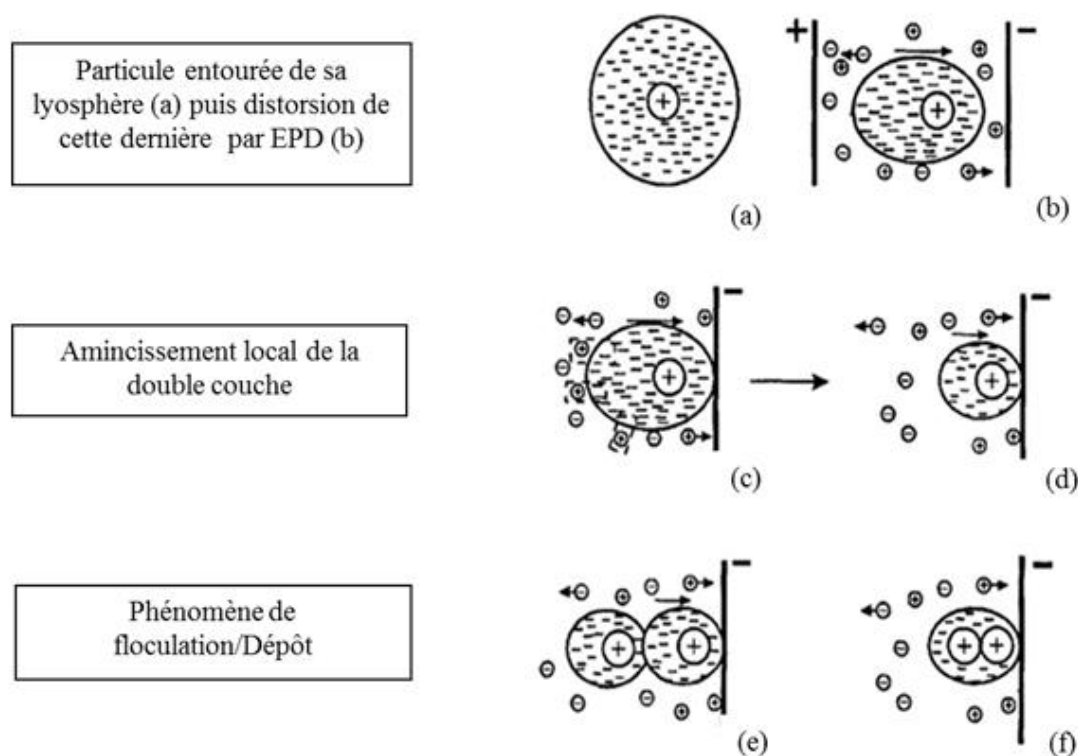


*Figure I- 17: (a) Graphique représentant la variation d'épaisseurs des films de silice en fonction du champ électrique appliqué, sur substrat de platine (rouge) et de silicium (noir) avec un temps de dépôt de 1heure et (b) voltamétries cycliques (fenêtre de potentiels) correspondant aux systèmes  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  (rouge) et  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (noir)[87].*

L'état de surface du substrat est également un facteur pouvant jouer sur la cinétique de dépôt. C'est notamment ce qu'ont montré Rha et Chou [88] en réalisant des dépôts de  $\text{SiO}_2$  sur un substrat de Si hydrophobe ou rendu hydrophile, après qu'il ait été trempé dans de l'acide hydrofluorique pendant 5 minutes. Après l'élimination de la couche d'oxyde, la présence de groupements OH à la surface du silicium, facilite l'accrochage des particules de  $\text{SiO}_2$  à la surface du substrat et des épaisseurs plus importantes peuvent être obtenues.

### I.1.3 Les différents modes de dépôts par EPD

On décrit souvent le dépôt électrophorétique suivant deux grandes étapes ; i) d'une part, la migration des particules, sous champ électrique, vers l'électrode de dépôt de signe opposé à la charge des particules dans le milieu ; ii) d'autre part, la déstabilisation des particules lorsqu'elles atteignent l'électrode. Cependant, les mécanismes qui conduisent à la formation d'un dépôt par EPD, en particulier les phénomènes physicochimiques conduisant à l'agrégation des particules à la surface du substrat, pour former un dépôt plus ou moins adhérent et cohérent sont encore fortement débattus dans la littérature. Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, la première explication du mécanisme de dépôt par électrophorèse a été proposée par Hamaker [17] au milieu du XXe siècle. Ce dernier suggère qu'à partir d'une suspension stable, la formation d'un dépôt par électrophorèse peut s'apparenter au phénomène de sédimentation, en précisant que la pression exercée par les particules se déplaçant vers l'électrode permet à celles qui sont voisines de l'électrode de vaincre les forces de répulsion et ainsi de s'accumuler et de se déposer. Une autre explication, avancée par Mizuguchi en 1983 [89] puis par Grillon en 1992 [90], suggère que la neutralisation de la charge des particules se produit au simple contact avec l'électrode, assurant ainsi leur dépôt. Ce mécanisme est néanmoins uniquement vrai pour les dépôts monocouches. Koelmans [91] quant à lui, suggère que la répulsion entre particules diminue à proximité de l'électrode à cause de l'augmentation de la concentration de l'électrolyte (force ionique) : cette augmentation diminue le potentiel zêta des particules (diminution de la répulsion interparticulaire) et induit la floculation des particules à l'électrode. Néanmoins, il existe encore certaines incompréhensions concernant les mécanismes précis impliqués dans la formation de ces dépôts. L'explication qui paraît la plus crédible reste celle développée par Sarkar et Nicholson [18,92]. Selon leur théorie, les particules chargées entourées de leur environnement lyosphérique (a), se déplace et se déforme sous l'application d'un champ électrique de telle manière que la double couche devienne plus mince à l'avant des particules et plus large à l'arrière (b). Au cours du dépôt, certains contre-ions de la double couche se combinent aux co-ions présents en solution (c) ce qui diminue localement le volume de la lyosphère (d), et permet aux particules suivantes de s'approcher suffisamment près pour que les forces d'attractions de Van der Waals prédominent (e). Il y a alors floculation et formation du dépôt (f). Comme cela est illustré sur la figure I-18, le phénomène de distorsion de la double couche dans la zone de forte concentration en particules près de l'électrode, conduirait donc à la floculation et au dépôt de celles-ci.



*Figure I- 18 : Schéma du mécanisme de distorsion, de migration et de floculation d'une particule par EPD d'après Sarkar et Nicholson [18,92].*

Nicholson [93] a proposé un autre modèle dans lequel les ions (co-ions), qui se déplacent avec les particules, sont consommés à l'électrode de dépôt. Localement le pH est alors modifié jusqu'à atteindre le point isoélectrique des particules, provoquant ainsi leur coagulation à l'électrode. En effet, lorsqu'un champ électrique est appliqué, simultanément à la migration des particules, il s'effectue une migration d'ions libres de la solution en direction de l'électrode où ils sont consommés, par exemple la réduction des ions  $H^+$  à la cathode. Si ce transfert de charge se poursuit, la concentration en  $H^+$ , à l'interface solution/électrode, décroît considérablement par rapport à celle de la suspension, provoquant ainsi un gradient de pH. Ce mécanisme de dépôt par déstabilisation locale d'une suspension aqueuse sous l'effet d'une augmentation de pH à l'électrode a été également mis en évidence par Besra et al. [94]. En prélevant, à différents temps, 50  $\mu L$  de suspension d' $Al_2O_3$  à proximité de la cathode, les auteurs ont ainsi évalué la variation du pH à proximité de l'électrode pendant l'électrolyse. Ils montrent que le pH à l'interface passe de 4,5 à 10,7 après l'application d'un potentiel continu de 20 V pendant 30 secondes. Réciproquement, dans les mêmes conditions, le pH à proximité

de l'anode chute de 4,5 à 2,9. Sous potentiel pulsé, si l'élévation de pH à la cathode est quasi négligeable pour des pulses très courts de l'ordre de 1 milliseconde sous 20 V, elle est néanmoins aussi observée lorsque la durée du pulse augmente. Par ailleurs, les auteurs ont aussi montré qu'il existe une relation directe entre la masse d'alumine déposée à l'électrode et cette variation locale du pH. Ainsi, plus la valeur de ce pH est proche du point isoélectrique des particules plus la masse déposée à l'électrode est importante.

De la même façon, Shi et Li [95] ont cherché à déposer sur du titane, une suspension de graphène-chitane-hydroxyapatite (GO-CS-HA) en milieu eau-alcool. Initialement, les molécules de CS sont adsorbées sur les nanoparticules de HA, leur conférant une stabilisation électrostatique. Le graphène ajouté (GO), contenant de nombreux groupements fonctionnels hydrophiles (COOH et OH) est chargé négativement et réagi ainsi avec le groupement amine protoné des molécules de CS pour donner des particules de GO-CS-HA. Les auteurs montrent que, sous l'application d'un champ électrique, les particules, ainsi chargées positivement, migrent vers la cathode où l'augmentation locale du pH libère des ions  $\text{OH}^-$ , entraînant la déprotonation des molécules de CS et la précipitation de GO-CS-HA. Les auteurs considèrent également que la pression exercée par le champ électrique promeut l'accumulation des particules et ainsi leur floculation [96].

D'autres auteurs ont suggéré, à partir d'une analyse quantitative de l'évolution du courant, que la croissance de la couche serait contrôlée par un mécanisme purement diffusif, lorsqu'un gradient de concentration en particules se crée dans le dépôt, ou bien un mécanisme purement résistif. Dans ce dernier cas, il est d'ailleurs possible de corrélérer la structure du film obtenu (épaisseurs, densité, etc...) avec les paramètres électriques, en suivant notamment l'évolution de la densité de courant en fonction du temps de dépôt. Ghannadi et Abdizadesh [69] ont notamment montré, dans le cas d'un dépôt électrophorétique de particules de  $\text{TiO}_2$  en milieu eau-éthanol, que l'évolution de l'inverse de la densité de courant en fonction du temps de dépôt est parfaitement linéaire. Cette dernière constatation se traduit alors, expérimentalement, par l'obtention d'un dépôt poreux. Parallèlement, lorsque l'inverse de la densité de courant élevée au carré, reporté en fonction du temps de dépôt, décrit à son tour une droite, les revêtements apparaissent alors parfaitement denses [97]. De façon générale, il se révélerait qu'une simple analyse quantitative du courant transitant dans la cellule, au cours du processus électrophorétique, pourrait être un outil utile pour caractériser la structure du dépôt durant sa formation.

### I.2 Les dépôts issus de la voie sol-gel

#### I.2.1 Généralités

Nous venons de voir que la majorité des dépôts électrophorétiques se font à partir de suspensions colloïdales d'oxydes dans des milieux organiques ou aqueux. Ces colloïdes peuvent être obtenus in situ à partir de précurseurs alcoxydes fonctionnalisés ou non. Pour certaines conditions de pH et température, il s'opère une transition sol-gel avec passage progressif d'un état liquide (Sol) à un réseau d'oxyde tridimensionnel continu, emprisonnant les molécules de solvant et pouvant présenter, à terme, une viscosité infinie (Gel).

La procédé sol-gel permet ainsi d'élaborer des matériaux céramiques de type oxyde, à partir de précurseurs moléculaires, dans des conditions dites de chimie douce dans la mesure où elles ne nécessitent pas de températures élevées ( $T_{\text{amb}} < T < 100^{\circ}\text{C}$ ). C'est Ebelmen [98] qui a initialement étudié la synthèse par voie sol-gel de silice colloïdale à partir d'un alcoxyde de silicium. Actuellement, l'étude du procédé sol-gel porte plutôt sur l'élaboration de composés hybrides organiques-inorganiques sous la forme de revêtements fonctionnels [2-8,99,100]. Deux voies sont généralement utilisées pour la synthèse sol-gel ; la voie inorganique ou colloïdale et la voie métallo-organique, dite «voie polymère».

La première est obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) et consiste à incorporer des métaux le long de chaînes polymères organiques dans une solution de précurseurs. Cette voie, bien que peu onéreuse, reste plus délicate à contrôler, c'est pour cela qu'elle est moins utilisée. La seconde utilise des précurseurs métalliques de type alcoxyde, de formule  $M(\text{OR})_n$ , où M est un métal, par exemple Al, Zn ou un métalloïde (par exemple Si) et R un groupe organique alkyle  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ . Cette voie permet d'obtenir des matériaux de grande pureté et sera retenue dans la suite de ces travaux. Dans les deux cas, la réaction est initiée par l'hydrolyse des précurseurs permettant la formation de groupes M-OH. Intervient ensuite la condensation des précurseurs, initialement hydrolysés, pour aboutir finalement à la formation d'un réseau ramifié de nature oxyde (M-O-M).

Plusieurs techniques de mise en œuvre de sols sont utilisées pour l'élaboration de couches fonctionnelles et de revêtements protecteurs (anticorrosion, usure, etc.). Parmi celles-ci, on trouve le spin-coating (tournette), dip-coating (trempage-retrait), le spray-coating (pulvérisation) et plus récemment quelques travaux voient le jour sur le dépôt par



électrophorèse. Ainsi, la diversité des compositions possibles qu'offre la synthèse par voie sol-gel associée à la technique de dépôt par électrophorèse ( $E_{p_{dépôt}}$  jusqu'à 100  $\mu\text{m}$ , homogénéité sur pièces de formes complexes etc...), constitue un axe d'étude prometteur qui donne lieu à plusieurs travaux [66,67,101,102].

### I.2.2 La transition sol-gel

La transition sol-gel fait intervenir deux types de réactions en solution :

- ° La première, qui correspond à la réaction d'« hydrolyse », est immédiatement initiée par l'ajout d'eau lors de l'étape dite d'initiation. Elle aboutit à la formation d'un sol contenant des précurseurs moléculaires en solution (oligomères).
- ° La seconde se produit simultanément et correspond à la « condensation » des oligomères formés lors de l'hydrolyse. Cette étape est dite de propagation.

Ces réactions aboutissent à la formation de monomères puis d'un réseau polymérique pouvant devenir infini. Ce dernier conduit après évaporation du solvant à la formation d'un xérogel (Figure I-19).

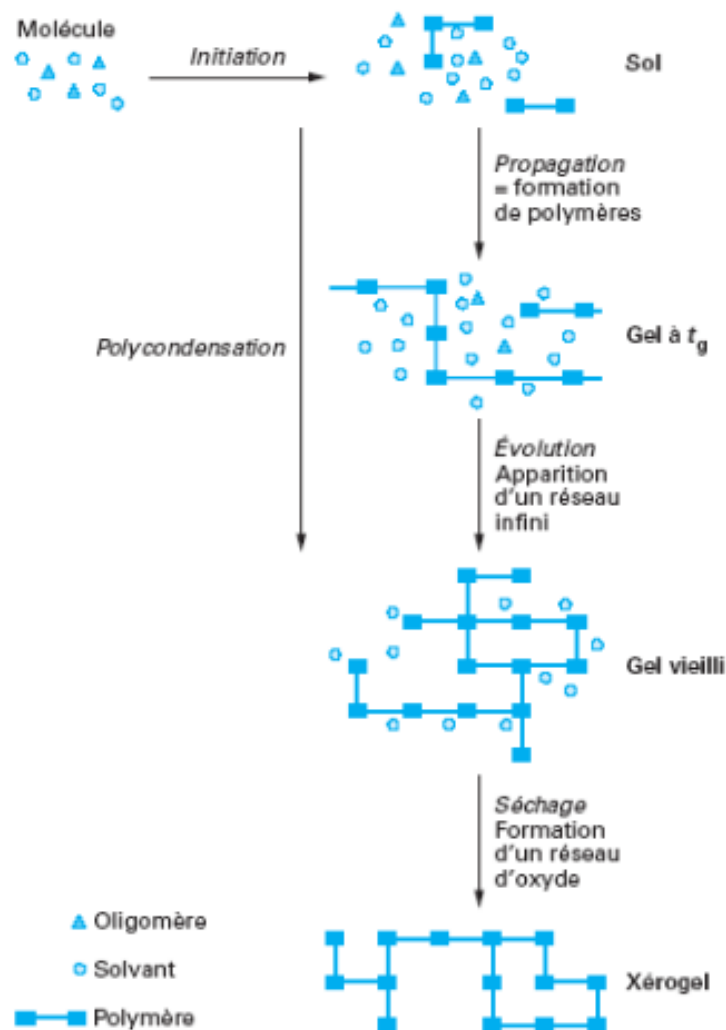
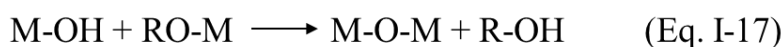
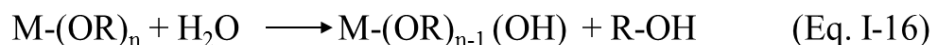


Figure I- 19 : Mécanismes réactionnels entrant dans le procédé sol-gel [103].

Par la voie alcoxyde, les réactions mettant en jeu les précurseurs moléculaires en solution, sont décrites comme des réactions d'addition ou de substitution nucléophile (équation I-15), où X représente soit H (dans le cas des réactions d'hydrolyse) soit M (dans le cas des réactions de condensation) :



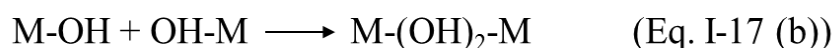
Dans le cas où X=H, les réactions d'hydrolyse (équation I-16) et de condensation (équation I-17) entre un alcoxyde métallique hydrolysé et un qui ne l'est pas (alcoxolation), sont présentées ci-après :



Lors de l'étape de propagation, la condensation peut également se produire selon 2 autres types de réactions. D'une part, l'oxolation (équation I-17 (a)) qui se produit entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysés pour aboutir à la formation de liaison M-O-M et d'eau.



et d'autre part, l'ololation (équation I-17 (b)) qui se produit entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysés et conduit à la formation de pont hydroxo.



L'ensemble de ces processus réactionnels aboutit ainsi à la formation d'un réseau polymérique d'oxydes (Gel) -M-O-M-O-M-. Sachant que la nature du gel final dépend essentiellement de l'état physique et chimique du sol de départ, tous les paramètres ayant une influence directe sur la qualité du sol pourront influencer les propriétés et les caractéristiques microstructurales du gel obtenu. Parmi ces paramètres, on trouve : la nature et la structure des précurseurs d'alcoxydes utilisés, le taux d'hydrolyse (nombre de moles d'eau rajoutées par mole de précurseur métallique). Ce dernier paramètre est essentiel puisque la quantité d'eau rajoutée lors de l'hydrolyse conditionne la formation des espèces condensées et influence ainsi l'aspect final du matériau (gel). Enfin, la température ou encore le pH du sol sont autant de paramètres pouvant influencer les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation, et donc le réseau oxyde ainsi formé.

### I.2.3 Les dépôts issus de la voie sol-gel suivis de la mise en forme par électrophorèse (EPD)

Parmi ces travaux, on trouve essentiellement ceux réalisés par Castro et Ferrari [101,102,66]. Ces derniers ont travaillé sur la réalisation de revêtements de silice par EPD, à partir d'un sol hybride de TEOS et de MTES, dans lequel ils ont incorporé des nanoparticules de silice en vue d'augmenter les épaisseurs des revêtements. Dans leurs travaux, ils mettent en évidence que la dilution du sol avec de l'éthanol limite non seulement l'électrolyse de l'eau, ce qui améliore l'adhérence du revêtement au substrat, mais augmente également la stabilité du sol dans le temps. Ils montrent que la modification du pH par l'addition d'une base forte (TMAH= TetraMethylAmmonium Hydroxyde) influence considérablement la quantité de matière déposée. Ils expliquent ce phénomène par le fait que la dissociation du TMAH, dans la suspension, libère un groupement chargé positivement qui vient s'adsorber spécifiquement à la surface des particules de silice. Les particules fortement chargées, acquièrent ainsi une forte mobilité électrophorétique, qui se traduit, expérimentalement, par des épaisseurs de dépôts plus importantes et une meilleure stabilité du sol. Ainsi à pH= 2, les vitesses de dépôt sont très lentes ( $0,033 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ) alors qu'à pH= 6, après ajout du TMAH, les vitesses de dépôt sont multipliées par un facteur 20 (Figure I-20 (a)). Par ailleurs, les auteurs signalent aussi que si cette augmentation de pH modifie peu la viscosité du sol, elle augmente d'un facteur 16 sa stabilité dans le temps. Ils démontrent ainsi, que les conditions de synthèse du sol peuvent non seulement influencer l'épaisseur du revêtement final mais aussi la stabilité du sol lui-même. En optimisant l'ensemble de ces paramètres, ils obtiennent des dépôts épais, de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$  (Figure I-20 b)) à partir d'un sol dilué à pH= 6.

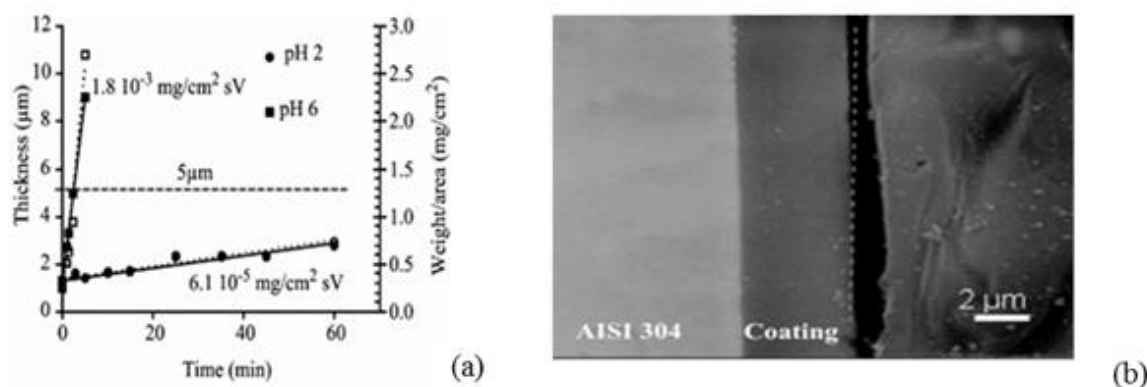


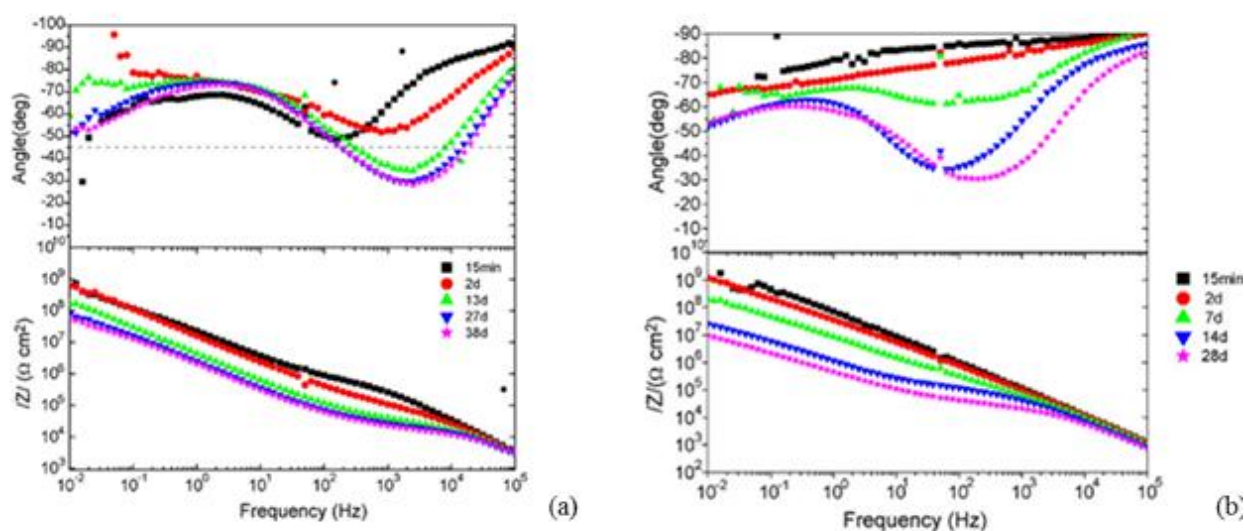
Figure I- 20: (a) Cinétique de dépôt par EPD pour les suspensions diluées à 25 % à pH= 2 et pH= 6 et (b) micrographie par MEB d'une suspension diluée de 25 % et de pH= 6.

Par ailleurs, Castro et Ferrari [42] ont fait des études complémentaires sur les conditions de synthèse. Toujours à partir du sol hybride de TEOS et de MTES, ils ont, cette fois, étudié la stabilité du sol en milieu basique, après ajustement du pH avec NaOH, et ont ensuite optimisé les paramètres de dépôt de silice. Ils ont étudié l'influence du ratio  $R = \text{eau/alcoxyde}$ , ainsi que l'influence des conditions de synthèse (atmosphère ambiante ou inerte ( $N_2$ )) et de dilution du sol sur sa stabilité.

A l'issue de leurs expérimentations, ils mettent en évidence que le sol doit être dilué pour être suffisamment stable dans le temps et que son utilisation sous atmosphère inerte ( $N_2$ ) améliore aussi cette stabilité, en limitant les réactions d'hydrolyse. Ils montrent également que la quantité d'eau ajoutée, autrement dit le taux d'hydrolyse  $R = \text{eau/alcoxyde}$ , détermine la cinétique de croissance du dépôt. En effet, plus le ratio  $R$  est élevé, plus la vitesse de dépôt est grande. On passe, par exemple, d'une vitesse de dépôt de  $0,8 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  pour les sols synthétisés avec un ratio élevé  $R = 1,23$  à  $0,33 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  lorsque  $R = 1,18$ . Aussi, pour le ratio le plus faible  $R = 1,13$ , les cinétiques de dépôts sont trop faibles même après 60 minutes ( $0,033 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Par ailleurs, la synthèse se faisant ici en conditions basiques, les particules chargées négativement migrent sous champ électrique pour se déposer à l'anode où se produit simultanément une oxydation du substrat [104]. On notera que dans ce cas, les produits d'oxydation peuvent contaminer le sol, modifier les caractéristiques physicochimiques de l'interface et détériorer les propriétés finales du dépôt. C'est la raison pour laquelle nous réaliserons, dans ces travaux de thèse, nos dépôts à la cathode.

Dans le but d'évaluer les propriétés anticorrosion de ces revêtements, Castro, Ferrari et Duran [66], ont également comparé le comportement électrochimique de revêtements hybrides chargés de particules colloïdales de silice mis en forme par trempage-retrait (TR) et EPD sur un acier AISI 304. Le sol de silice est préparé à partir de TEOS et de MTES, en milieu basique. Pour améliorer sa stabilité, le sol est dilué à 20, 30, 40 et 70 % en volume dans l'éthanol. Les épaisseurs de dépôt ainsi obtenues sont comprises entre 2 et  $4,3 \mu\text{m}$  par TR, alors qu'elles peuvent être 4 fois supérieures par EPD. Le comportement anticorrosion de ces revêtements, évalué par le tracé de courbes de polarisation, a montré qu'à iso-épaisseur ( $2,8 \mu\text{m}$ ), les dépôts mis en forme par EPD présentent une meilleure résistance à la corrosion que ceux obtenus par simple trempage-retrait (TR). Il ressort que, la densité de courant de corrosion de l'acier non revêtu, passe de  $1.10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $1.10^{-10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  s'il est revêtu par trempage-retrait et  $1.10^{-11} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  lorsque le dépôt est effectué par EPD. Les auteurs

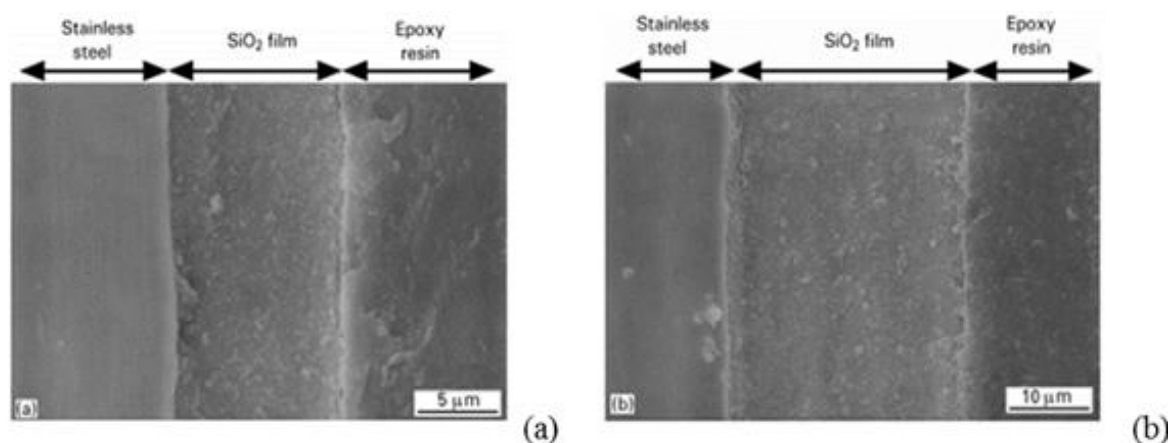
expliquent ce résultat par un meilleur empilement des particules dans le dépôt, sous champ électrique, conduisant ainsi à un matériau plus dense et moins perméable à l'électrolyte corrosif. Ces mêmes auteurs [105] ont ensuite cherché à comprendre les mécanismes intervenant dans le processus de corrosion de ces techniques de mise en forme, par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Pour le revêtement mis en forme par EPD (figure I-21 (b)), durant les premières heures d'immersion, il est mis en évidence un comportement purement capacitif matérialisé par l'apparition d'une seule constante de temps à haute fréquence (HF). Par contre, pour le revêtement obtenu par trempage-retrait il apparaît une deuxième constante de temps à moyenne fréquence (MF) (figure I-21 (a)) correspondant à la couche interfaciale d'oxyde formée par diffusion de l'électrolyte corrosif à travers la porosité du film. Dans le cas des revêtements mis en forme par EPD, cette seconde constante de temps n'apparaît qu'après 7 jours d'immersion dans l'électrolyte. Ces travaux montrent donc qu'il est possible de réaliser par EPD des dépôts denses et épais possédant des propriétés anticorrosion plus satisfaisantes que par trempage-retrait.



*Figure I- 21 : Mesures d'impédance en représentation de Bode d'un revêtement obtenu par voie sol-gel à partir d'un sol précurseur de silice mis en forme par trempage-retrait (a) et par EPD (b) dans une solution de NaCl à 3,5 % massique [105].*

Comme nous l'avons vu, pour réaliser des dépôts uniformes et homogènes par EPD une attention particulière doit être portée à la stabilité de la dispersion électrophorétique. Les charges de surface des particules déterminant fortement leur polarité, leur stabilité dans le sol et leur migration, certains auteurs ont notamment étudié l'effet des additifs (acide, polymère

etc...) sur la stabilité des dispersions [54,61,72]. Hasewaga et Nishimori [54] ont, par exemple, étudié l'effet dispersant de l'acide polyacrylique ou PAA et du ratio= eau/éthanol, sur les épaisseurs de films de silice obtenus par EPD. Ils synthétisent des nanoparticules de silice par transition sol-gel qui sont ensuite dispersées dans un mélange eau/éthanol avec ou sans dispersant. Comme le montrent les micrographies de la figure I-22, ils constatent une augmentation (x 2) de la masse déposée à l'électrode avec la concentration en PAA jusqu'à une valeur limite de 0,2 % massique. Au-delà, ils constatent une diminution de la masse déposée qu'ils attribuent à une trop forte concentration en PAA au-delà de laquelle les charges de surface des particules diminuent avec le pH du sol. Ils montrent également que la masse déposée à l'électrode est proportionnelle à  $1/R = \text{éthanol/eau}$  et attribuent ce résultat à une limitation liée au phénomène d'électrolyse de l'eau.



*Figure I- 22: Clichés MEB illustrant les épaisseurs de dépôts obtenus sans dispersant (a) et avec dispersant PAA avec une concentration optimale de 0,2 % massique (b) à R fixe [54].*

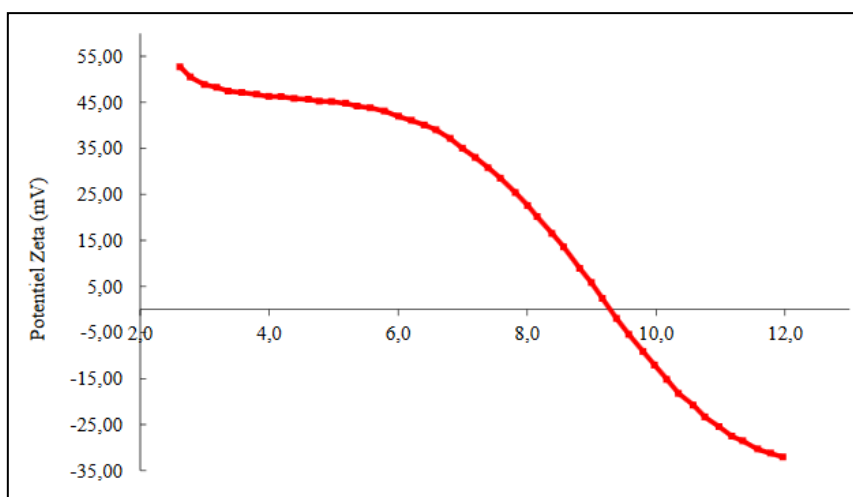
### **I.3 Vers mes travaux de thèse**

Nous avons vu que la technique de dépôt par électrophorèse est flexible puisqu'elle permet de déposer différents matériaux sous forme de films minces ou de matériaux massifs en vue d'applications variées (anti-corrosion, biomédical, cellules photovoltaïques, etc.) C'est un procédé qui a déjà montré ses potentialités et qui est aujourd'hui utilisé industriellement dans le secteur de l'automobile par exemple, où l'application de peinture anti-corrosive peut être réalisée par recouvrement cathodique (cataphorèse) ou anodique (anaphorèse).

Nous venons de voir qu'une des contraintes fortes des dépôts en EPD est la stabilité des particules en suspension dans le milieu de dépôt (organique, aqueux, sol). Les solvants organiques sont souvent employés mais imposent des contraintes environnementales et de sécurité non négligeables lors de leur mise en œuvre industrielle. Leur coût, en général élevé, limite également leur utilisation. Des solvants plus aqueux semblent donc être plus appropriés, en termes de coût et d'impact environnemental, néanmoins nous avons vu que leur inconvénient majeur reste le phénomène lié à l'électrolyse de l'eau pour des potentiels supérieurs à 2V (vs ESH). Enfin, les milieux issus de la voie sol-gel, de par la diversité de leurs formulations, semblent être des milieux électrophorétiques de plus en plus étudiés et sont au cœur de ce travail de recherche.

Pour réaliser les dépôts électrophorétiques, nous sommes partis d'une formulation de sol développée, pour le dépôt par trempage-retrait, lors du précédent projet SOL GREEN 1 [7,8]. Ce sol est constitué de précurseurs de silice (GPTMS), d'alcoxydes métalliques (ASB), d'un mélange de solvant (Eau/Propan-2-ol) et d'un inhibiteur de corrosion ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ). Dans ce sol, des espèces susceptibles de migrer sous champ électrique sont ajoutées au sol. Nous avons sélectionné des particules présentant une bonne compatibilité chimique avec le substrat et le revêtement hybride et notre choix s'est porté sur des nanoparticules de boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})$  [8]. Ces particules élaborées par transition sol-gel présentent un potentiel zêta positif [106] au pH du sol hybride dans lequel elles sont introduites ( $3 < \text{pH}_{\text{sol}} < 4$ ) (Figure I-23). Elles sont donc chargées positivement et pourront être déposées à la cathode constituée par l'alliage d'aluminium sans risque d'oxydation de celui-ci. Il est cependant intéressant de rappeler ici, que le sol retenu pour l'étude contient une certaine quantité d'eau dont l'électrolyse pourrait néanmoins avoir un effet non négligeable sur les caractéristiques des dépôts.





*Figure I- 23 : Évolution du potentiel zêta en fonction du pH d'une suspension aqueuse de boehmite à 3 % vol [106].*

Pour mener ces travaux de recherches, dont l'objectif est d'étudier la faisabilité et l'applicabilité de la technique de dépôt par électrophorèse à des sols hybrides, la démarche scientifique et expérimentale sera la suivante :

- Dans un premier temps, nous optimiserons la formulation du sol pour l'adapter à cette nouvelle technique de dépôt (concentration en nanoparticules de boehmite). Parallèlement, nous étudierons l'influence de paramètres tels que le temps de dépôt et le champ électrique de façon à optimiser le couple temps-potentiel. Nous rechercherons également à analyser l'influence de la forme du signal imposé sur la microstructure et les épaisseurs des dépôts obtenus, en réalisant notamment des dépôts sous potentiel périodique, principe déjà bien reporté dans la littérature (alternance de temps de pulse et de temps de repos à potentiel nul).
- Dans une seconde partie, nous nous attacherons à étudier le comportement électrochimique des revêtements mis en forme par EPD, sur substrat d'étude (AA 2024) puis sur substrat inerte (Au). L'utilisation d'un substrat inerte a pour but d'approfondir nos connaissances sur la réponse électrochimique du film « seul ». Nous utiliserons pour cela la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), à partir de laquelle nous tenterons de modéliser les systèmes par des circuits électriques équivalents. Pour finir, nous chercherons à comprendre les mécanismes de formation du dépôt par EPD et à évaluer la perméabilité de ce dernier, en utilisant notamment une électrode à disque tournant (EDT).

*Références bibliographiques*

- [1] **R B. Vignesh, T. Edison**, Journal of Materials Science and Technology 30 (8) (2014) 814-820.
- [2] **K A. Yasakau, S. Kallip**, Electrochimica. Acta 112 (2013) 236-246.
- [3] **J B. Cambon, F. Ansart, J P. Bonino**, Progress in Organic coatings 75 (2012) 486-493.
- [4] **V. Meiffren**, Développement de nouveaux revêtements anti-corrosion sur alliage de zinc par des voies sol-gel en milieu aqueux ou faiblement solvanté (2011) Univ.de Toulouse III.
- [5] **V. Meiffren, K. Dumont, P. Lenormand, F. Ansart, S. Manov**, Progress in Organic Coatings, 71 (4) (2011) 329-335.
- [6] **N V. Murillo-Gutiérrez, F. Ansart, J P. Bonino**, Applied Surface Science 309 (2014) 62-73.
- [7] **J. Esteban**, Développement par procédé sol-gel de revêtements anticorrosion d'alliages d'aluminium à usage aéronautique (2011) Univ. de Toulouse III.
- [8] **O. Jaubert**, Revêtements hybrides multifonctionnels élaborés par voie sol-gel pour la protection d'alliage d'aluminium pour l'aéronautique (2012) Univ. de Toulouse III.
- [9] **J. Esteban, R. Bleta, F. Ansart, J.P. Bonino, M.J. Menu, M. Gressier, P. Bares, C. Gazeau**, Traitement anticorrosion d'un substrat métallique susceptible d'être obtenu par un procédé sol-gel (Sol-Green), Brevet Français 2011 n° UN643-BF14300-Kas33 (EP/CA) PCT/FR2012/052337.
- [10] **J. Esteban, R. Bleta, F. Ansart, J.P. Bonino, M.J. Menu, M. Gressier, P. Bares, C. Gazeau**, Procédé de traitement anticorrosion d'un substrat métallique traité (Cerium), Brevet Français 2011 n° UN643-BF14630-Kas37 (EP/CA) PCT/FR2012/052339.
- [11] **E. Almeida, I. Alves, C. Brites, L. Fedrizzi**, Progress in Organic Coating 46 (2003) 8-20.
- [12] [http://www.a3ts.org/wp/wp-content/uploads/2010/01/fiche-technique-a3ts\\_differentes-technologies-Application-Peinture.pdf](http://www.a3ts.org/wp/wp-content/uploads/2010/01/fiche-technique-a3ts_differentes-technologies-Application-Peinture.pdf)
- [13] **D. Pletcher, FC. Walsh**, Industrial electrochemistry, Spinger Science, Business media, LLC (1982).
- [14] <http://bictel.ulg.ac.be/ETD-db/collection/available/ULgetd-10252007-114305/unrestricted/1-Introduction-EPD.pdf>
- [15] <http://jcfressaix.free.fr/catapho/cata1.htm>
- [16] **R. Boccaccini, I. Zhitomirsky**, Current Opinion in Solid and Materials Science 6 (2002) 251-260.
- [17] **H C. Hamaker**, Transactions of Faraday Society 36 (1940) 279-283.
- [18] **L. Besra, M. Liu**, Progress in Materials science 52 (2007) 1-61.

- [19] **P M. Biesheuvel, H. Verweij**, Journal of American Ceramic Society 82 (1999) 1451-1455.
- [20] **E. Bacha, R Renoud**, Journal of European Ceramic Society 34 (2014) 2239-2247.
- [21] **M. Farrokhi-Rad**, Ceramics International 42 (2016) 3361-3371.
- [22] **J. Li, I. Zhitomirsky** Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects 348 (2009) 248-253.
- [23] **M J. Santillan, N E. Quaranta**, Surface Coating and Technology 205 (2010) 2562-2571.
- [24] **M. Li, Q. Liu**, Applied Surface Science 284 (2013) 804-810.
- [25] **Y. Castro, A. Duran**, Advanced Materials 14, (2002), 505-508.
- [26] **X. Guo, X. Li**, Applied Surface Science 331 (2015) 455-462.
- [27] **E G. Kalinina, A A. Efimov**, Thin Solid Films, 612 (2016) 66-71.
- [28] **C. Mendoza, Z. Gonzalez**, Journal of the European Ceramic Society, 36 (2016) 307-317.
- [29] **S. Dor, D. Ruhle, A. Ofir**, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects 342 (2009) 70-75.
- [30] **M. Hasanpoor, M. Aliofkhazraei**, Ceramics International 42 (2016) 6906-6913.
- [31] **X F. Xiao, R F. Liu**, Materials letters 60 (2006) 2627-2632.
- [32] **D. Drdlik, E. Bartonickova**, Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 3365-3371.
- [33] **R W. Powers**, Journal of the Electrochemical Society 122 (4) (1975) 490-500.
- [34] **A A. Sadeghi, T. Ebadzadeh**, Ceramic international 39 (2013) 7433-7438.
- [35] **G. Anné, K. Vanmeensel**, Colloids and Surface 245 (2004) 35-39.
- [36] **Y H. Lee, C W. Kuo**, Materials Science and Engineering A 445-446 (2007) 347-354.
- [37] **T. Mathews, N. Rabu**, Solid State Ionics 128 (2000) 111-115.
- [38] **Y. Goto, F. Ohishi**, Japanese Journal of Applied Physics 55 03DD10 (2016).
- [39] **M. Mishra, S. Bhattacharjee**, Journal of European Ceramic Society 30 (2010) 2467-2473.
- [40] **M S. Djosic, V B. Miskovic-Stankovic** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 274 (2006) 185-191.
- [41] **K. Moritz, C Aneziris**, Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 401-412
- [42] **Y. Castro, B. Ferrari**, Journal of Materials Science 39 (2004), 845-849.
- [43] **M R. Winkle**, Elimination of film defects due to hydrogen evolution during cathodic electrodeposition, US patent US5206277 A (1991).
- [44] **M. Diba, A. Garcia-Gallastigui**, Carbon 67 (2014) 656-661.

- [45] **J H. Dickerson, A R. Boccaccini**, Electrophoretic Deposition of Nanomaterials, Springer Science (2012).
- [46] **S Y. Chen, D M. Liu**, Acta Materials 47 (1999) 2717-2726.
- [47] **O. Stern** Electrochemical 30 (1924) 508- 516.
- [48] **Z. Jian, L. Wei**, Surface and Coatings Technology 278 (2015) 80-86.
- [49] **H. Foratirad, H.R Baharvandi** Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 56 (2016) 96-103.
- [50] **I. Zhitomirsky**. Advances in Colloid and Interface Science, 97 (2002) 279-317.
- [51] **A. Ivekovic, S. Novak**, Journal of Materials Processing Technology, 223 (2015) 58-64.
- [52] **P. Wojtal, I. Zhitomirsky**, Materials letters 174 (2016) 44-47
- [53] **A. Ortona, T. Fend**, Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 1131-1138.
- [54] **Hasegawa, Nishimori**, Journal of Materials Science 33 (1998) 1095-1098.
- [55] **Y. Sun, I. Zhitomirsky**, Materials Letters 73 (2012) 190-193.
- [56] **M. Inoue et S. K Hyun**, Materials Transactions Vol. 47 (2006) 2161-2166.
- [57] **I. Zhitomirsky, A. Petric**, Journal of Material Science 39 (2004) 825-831.
- [58] **M F. De Riccardis, D. Carbone** Colloid and Interface Science 307 (2007) 109-115.
- [59] **A M. Popa, J. Vleugels**, Journal of European Ceramic Society 26 (2006) 933-939.
- [60] **B P. Singh, R. Menchavez**, Journal of Colloid and Interface Science 291 (2005) 181-186.
- [61] **J. Cihlar, D Drdlik**, Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 1885-1892.
- [62] **S K. Loghmani, M. Farrokhi-Rad**, Ceramic International 39 (2013) 7043-7051.
- [63] **A. Molaei, A. Amadeh**, Materials Science and Engineering C 59 (2016) 740-747.
- [64] **P C. Hiemenz**, Principles of colloid and surface chemistry. 2<sup>nd</sup> ed. New York: (1986)
- [65] <https://books.google.fr/books?id=rHlw3UUNmdQC>
- [66] **Y. Castro, B. Ferrari**, Surface and Coatings Technology 191 (2005) 228-235.
- [67] **Y. Castro, B. Ferrari**, Journal of Sol Gel science and Technology 35 (2005) 51-55.
- [68] **M J. Santillan, N. Quaranta**, Journal of Nanoparticles Research 10 (2008) 787-793.
- [69] **S. Ghannadi, H. Abdizadeh**, Ceramics International, 40 (2014) 2121-2126.
- [70] **J. Livage, M. Henry**, Progress in Solid State Chemistry 18 (1988) 259-341.
- [71] **M. Borlaf, M. Colomer**, The Journal of Physical Chemistry 117 (2013) 1556-1562.

- [72] **K. Hasegawa, S. Kunugi**, Journal of Sol-gel Science and Technology 15 (1999) 243-249.
- [73] **S. Lebrette, C. Pagnoux**, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 2727-2734.
- [74] **R S Hyam, K M Subhedar**, Colloids and Surfaces A : Physicochemical Engineering Aspects 315 (2008) 61-65.
- [75] **L. Miao, S. Cai**, Journal of Alloys and Compounds 490 (2010) 422-426.
- [76] **K. Simovic, D. Kicevic**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 209 (2002) 47-55.
- [77] **B. Ferrari, R. Moreno**, Journal of the European Ceramic Society 17 (1997) 549-556.
- [78] **V O. Kollath, Q. Chen**, Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 2715-2721.
- [79] **A. Chavez-Valdez, A R. Boccaccini**, Electrochimica Acta 65 (2012) 70-89.
- [80] **L. Besra, T. Uchikoshi, T S. Sukuki**, Journal of the European Ceramic society 29 (2009) 1837-1845.
- [81] **L. Chau-Kuang Liao, Y P. Chen**, Colloid and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 429 (2013) 121-128.
- [82] **A. Chávez-Valdez, M. Herrmann, A R. Boccaccini** Journal of Colloid and Interface Science 375 (2012) 102-105.
- [83] **B. Neirinck**, Electrochemical Communications 11 (2009) 57-60.
- [84] **T. Yoshioka, A. Chavez-Valdez**, Journal of Colloidal and Interface Science 392 (2013) 167-171.
- [85] **B. Raissi, E. Marzbanrad**, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 3289-3291.
- [86] **L. Stappers, L. Zhang**, Journal of Colloid and Interface Science 328 (2008) 436-446.
- [87] **A. Charlot, X. Deschanel**, Thin Solid Films 553 (2014) 148-152.
- [88] **S K. Rha, T P. Chou**, Current Applied Physics 9 (2009) 551-555.
- [89] **J. Mizuguchi, K. Sumi**, Journal of Electrochemical Society 130 (1983) 1819-1825.
- [90] **F. Grillon F, D. Fayeulle**, Journal of Materials Sciences Letters 11 (1992) 272-275.
- [91] **H. Koelmans**, Phillips Research Report 10 (1995) 161-193.
- [92] **P. Sarkar, P S. Nicholson**, Journal of American Ceramic Society 79 (1996) 1987-2002.
- [93] **D. Nicholson**, Journal of American Ceramic Society 81 (11) (1999) 3031-3036.
- [94] **L. Besra, T. Uchikoshi**, Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 1187-1193.
- [95] **Y Y. Shi, M. Li**, Journal of Materials Science: Materials of Medicine 48 (2016) 1-13.
- [96] **F. Ordikhani, M R. Farani** Carbon 84 (2015) 91-105.
- [97] **C. Baldisserrri**, Journal of Colloid and Interface Science 347 (2010) 102-111.

- [98] **J J. Ebelen**, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences* 19 (**1844**) 398-400.
- [99] **A. Marsal, F. Ansart, V. Turq, J P. Bonino**, *Surface Coating Technology* 237 (**2013**) 234-240.
- [100] **L K. Wu, J T. Zhang**, *Corrosion Science* 56 (**2012**) 58-66.
- [101] **Y. Castro, B. Ferrari**, *Surface and Coatings Technology* 191 (**2004**) 199-203.
- [102] **Y. Castro, B. Ferrari**, *Journal of Sol Gel Science and Technology* 26 (**2003**) 735-739.
- [103] <https://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>
- [104] **F. Tang, Y. Sakka, T. Uchikoshi**, *Materials Research Bulletin* 38, (**2003**), 207-212.
- [105] **Y. Castro, A. Duran, J J. Damborenea**, *Electrochimica Acta*, 53 (**2008**) 6008-6017.
- [106] **F. Belounis**, Structuration par voie colloïdale de nanopoudres de boehmite à partir de systèmes mixtes organique/inorganique (**2015**) Université de Limoges.
- [107] **A. Nourmohammadi, M A Bahrevar**, *Materials Letters*, 62 (**2008**) 3349-3351.
- [108] **S J. Steven, G. Cao**, *Advanced Materials* 15 (**2003**) 427-431.
- [109] **Y. Fang, W. Lee**, *Materials Science and Engineering B* 202 (**2015**) 39-45.
- [110] **I. Apostol, A. Mahajan**, *Applied Surface Science* 3558 (**2015**) 641-646.
- [111] **L. Mohan, D. Durgalakshmi**, *Ceramics International* 38 (**2012**) 3435-3443.
- [112] **K. Qiu, B. Chen**, *Applied Materials and Interfaces* 8 (**2016**) 4137-4148.
- [113] **I. Zhitomirsky, A. Petric**, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (**2000**) 2055-2061.
- [114] **Y. Huang, D K. Sarkar**, *Applied Surface Science* 327 (**2015**) 327-334.
- [115] **Y S. Joung, C R. Buie**, *Langmuir* 27 (**2011**) 4156-4163.



# **CHAPITRE II : MÉTHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**





## II.1 Nature du substrat et préparation de surface

### II.1.1 Substrat d'étude

Le substrat utilisé, au cours de ces travaux de thèse, est un alliage d'aluminium AA2024-T3. Les échantillons se présentent sous la forme de plaques de 35 mm x 30 mm x 1 mm, de composition centésimale massique suivante (Tableau II-1) :

Element		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
%	Massique	-	-	3,8	0,30	1,2	-	-	-	90,7
Min										
%	Massique	0,50	0,50	4,9	0,9	1,8	0,10	0,25	0,15	94,7
Max										

*Tableau II-1: Composition chimique de l'alliage d'aluminium 2024-T3 étudié (en % massique) [116]*

### II.1.2 Préparation de surface du substrat

L'étape dite de "préparation de surface" vise à modifier l'aspect de la surface des substrats afin de les rendre aptes à un dépôt ultérieur. Dans le cas des alliages d'aluminium, selon leur mode d'élaboration et de conditionnement, leur surface est souvent souillée par la présence de graisses, volontairement utilisées pour limiter l'oxydation du matériau, ou d'oxydes divers résultant de toutes les interactions chimiques avec le milieu environnant. La préparation de surface de l'AA2024 est donc nécessaire pour optimiser ces traitements ultérieurs (dépôts par voie sol-gel dans notre cas).

Nous avons opté pour la préparation de surface suivante en 6 étapes et qui comprend :

- Un pré-dégraissage à l'acétone.
- Une immersion de 5 minutes dans un bain de décapage alcalin (B1). Ce dernier est thermostaté à 40°C et est composé d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 25 g/L visant à éliminer la couche d'oxyde qui se forme naturellement à la surface de l'alliage. Peu de temps après l'immersion, il se forme à la surface de l'alliage une couche d'hydroxyde de Cu qui sera dissoute lors de son immersion dans le bain de décapage acide ultérieur (B2).

- Un rinçage à l'eau distillée pendant 30 secondes.
- Une immersion de 2 minutes dans un bain de décapage acide (B2). Ce bain, à température ambiante, est composé d'une solution aqueuse d'acide nitrique à 25% en volume qui va dissoudre la couche de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  formée au cours du bain de décapage alcalin (B1) et repassiver le substrat.
- Un nouveau rinçage à l'eau distillée pendant 30 secondes.
- Un rinçage à l'éthanol pendant 10 secondes, suivi d'un séchage à l'air comprimé.

## **II.2 Procédés d'élaboration et de mise en forme des dépôts par voie sol-gel**

### **II.2.1 Elaboration des sols**

#### **II.2.1.1 Formulation du sol**

La formulation du sol est définie à partir des précurseurs suivants : i) un organoalcoxysilane qui est le 3-glycidopropyltriméthoxysilane (GPTMS, SIGMA-ALDRICH  $\geq 98$  %); ii) un précurseur d'aluminium qui est le tri-sec-butoxyde d'aluminium (ASB, SIGMA-ALDRICH 97 %) mais aussi iii) des solvants tels que le propan-2-ol et l'eau et iv) un inhibiteur de corrosion qui est le nitrate de cérium (III) ( $\text{CeNO}_3$ )<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O (Tableau II-2).

Au niveau des proportions, la formulation mise au point lors des travaux antérieurs [7,8], consiste à dissoudre 16,64 g d'ASB (0,0655 mol), dans 3,03 mL de propan-2-ol (0,0399 mol). 34,47 mL (0,1529 mol) de précurseur organique (GPTMS) sont ensuite ajoutés. Enfin, l'hydrolyse est initiée par l'ajout de 33,39 mL d'eau distillée (1,8548 mol) contenant 0,3797 g (0,0009 mol) de nitrate de cérium III, ce dernier étant utilisé comme inhibiteur de corrosion. Pour initier la réaction électrophorétique sous champ électrique, des nanoparticules de boehmite (NPs), synthétisées à partir du protocole de Yoldas [117] sont additionnées au sol dans les proportions volumiques 1:2 par rapport au volume du sol initial.

Après la préparation du sol, un temps de maturation de 24 heures est nécessaire avant tout dépôt pour permettre la constitution du réseau hybride par les réactions d'hydrolyse /condensation.

Produit	Abréviation	Formule brute	Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )
Aluminium tri-sec-butoxide	ASB	Al(BuO) <sub>3</sub>	0,753
Propan-2-ol	IPA	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0,459
3-glycidoxypropyl-triméthoxysilane	GPTMS	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> Si	1,758
Eau ionisée	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	21,320
Nitrate de Cérium hexa hydraté	Nitrate de Cérium (III)	Ce (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,010

*Tableau II- 2: Les différents composés intervenant dans la formulation du sol d'étude [7,8]*

### II.2.1.2 Sol de nanoparticules de boehmite

La boehmite a été préparée à partir du protocole de Yoldas [117] par hydrolyse du tri-sec-butoxyde d'aluminium (ASB) dans un excès d'eau à 85°C (taux d'hydrolyse: H= H<sub>2</sub>O/Al= 100). 25,3 g (0,1 mol) d'ASB sont prélevés et mis sous agitation pendant 10 minutes. L'étape suivante consiste à ajouter rapidement 185 mL (10,28 mol) d'eau distillée, préalablement chauffée à 85°C. Un précipité blanc apparaît alors immédiatement, l'agitation est ensuite maintenue pendant 15 minutes. Enfin, 474 µL d'acide nitrique pur (HNO<sub>3</sub> 68 %) sont ajoutés goutte à goutte pour réaliser la peptisation (HNO<sub>3</sub>/Al= 0,07). La solution est finalement maintenue sous agitation magnétique dans un bain d'huile à 85 °C pendant 24 heures. Afin d'éviter l'évaporation du solvant, il est nécessaire de couvrir l'erlenmeyer 1 heure après le chauffage à 85 °C. La concentration de la suspension colloïdale de boehmite ainsi obtenue a été estimée, par perte au feu, à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en aluminium.

### II.2.2 Mise en forme des revêtements par EPD

Les dépôts sont ensuite mis en forme par EPD, technique déjà présentée au chapitre I et qui consiste à faire migrer des particules chargées et stables en suspension sous l'application d'un champ électrique entre deux électrodes (l'une d'entre elles étant l'électrode de dépôt).

Le montage comprend un potentiostat/galvanostat (Biologic SP-150) permettant de polariser la cellule entraînant la migration des particules. Ce potentiostat est relié à un montage à 3 électrodes comprenant:

- Une électrode de travail ( $E_{we}$ ) : une plaque d'aluminium 2024 T3 dont les dimensions et la composition sont indiquées ci-dessus (I.1 de ce chapitre).
- Une contre électrode ( $E_{ce}$ ) en platine de 55 mm x 30 mm x 0,5 mm.
- Une électrode au calomel saturé en KCl (ECS) servant d'électrode de référence.

Les dépôts obtenus par EPD ont été réalisés en mode chronoampérométrie : un potentiel est appliqué entre l'électrode de travail et la référence et une réponse en courant est alors obtenue. Plusieurs paramètres intervenant dans l'équation de Hamaker (équations I-1 et I-2 chapitre I) ont été étudiés parmi lesquels : le temps de maintien, le potentiel appliqué entre les deux électrodes et enfin la concentration C en NPs de boehmite additionnées au sol de départ. L'ensemble des résultats ainsi obtenus sera présenté dans les chapitres III et IV.

Par ailleurs, il est important d'évoquer ici, qu'une dernière étape de retrait par trempage-retrait (TR) est nécessairement réalisée afin d'extraire l'échantillon du sol. Le dépôt ainsi obtenu participe donc aussi à l'épaisseur du film. De façon à limiter au maximum la contribution du trempage-retrait sur l'épaisseur totale du dépôt formé (TR + EPD), la vitesse de retrait a été choisie la plus lente possible ( $6,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Pour la suite de l'étude, les échantillons obtenus par simple trempage-retrait seront qualifiés d'échantillons témoins.

Enfin, après chaque dépôt, les échantillons subissent un traitement thermique incluant une étape de séchage de 1 heure à  $50^\circ\text{C}$  suivie d'une étape de densification de 4 heures à  $110^\circ\text{C}$ .

## II.3 Caractérisation des sols

### II.3.1 Propriétés physico-chimiques des sols: mesures de viscosité, pH et conductivité

Les propriétés physico-chimiques des sols ont été contrôlées en mesurant :

- **La viscosité** à l'aide d'un rhéomètre Lamy RM-100. Les vitesses de cisaillement utilisées sont comprises entre  $322 \text{ s}^{-1}$  et  $1289 \text{ s}^{-1}$ .
- **Le pH** à l'aide d'un Cyberscan Eutech Instruments.
- **La conductivité** à l'aide d'un Cyberscan Eutech Instruments.

### II.3.2 Spectroscopie RMN

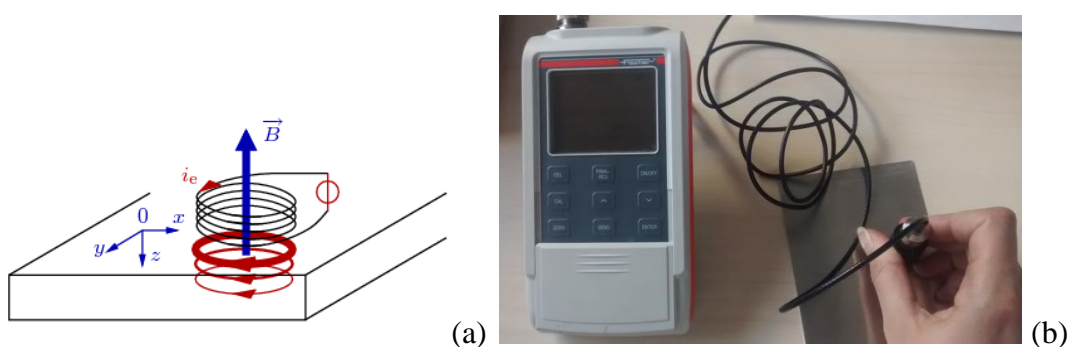
La spectroscopie par RMN est une technique qui exploite les propriétés de certains noyaux atomiques (comparable à des aimants) qui, soumis à un champ magnétique intense, peuvent absorber une certaine quantité d'énergie: c'est le phénomène de résonance magnétique nucléaire (énergie de transition des noyaux d'un état énergétiquement favorable à un état énergétiquement défavorable). L'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule a tendance à légèrement perturber le champ magnétique local exercé sur ce noyau et à affecter son énergie de transition. Cette dépendance de l'énergie de transition vis-à-vis de la position d'un atome particulier dans une molécule rend la spectroscopie RMN extrêmement utile pour la détermination de la structure et de la composition d'un matériau. La polymérisation (taux de condensation) des composés organiques et inorganiques pourra notamment être suivie en fonction de la nature du noyau étudié. Dans le cas du sol envisagé (présence de précurseurs organiques de silicium et inorganiques d'aluminium), l'évolution du taux de condensation pourra être suivie à l'aide de la RMN de l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  et du silicium  $^{29}\text{Si}$ , de fréquences de résonance respectives de 100,36 MHz et 104,26 MHz. Notre choix s'est porté sur la RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$ , les spectres ont été enregistrés avec un dispositif Bruker Avance 400 MHz, au service commun de RMN de l'Université Paul Sabatier. Les déplacements chimiques exprimés en ppm sont donnés par rapport au solvant deutéré ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), solvant introduit dans un capillaire afin d'éviter des échanges avec le sol. Finalement, le

logiciel MestReNova a permis d'analyser les spectres et de réaliser les intégrations des aires de pic.

### II.4 Caractérisation des revêtements

#### II.4.1 Mesures de l'épaisseur

Les épaisseurs des revêtements ont été estimées par courant de Foucault (Dualscope Fisher FMP20) (Figure II-1 (b)). Il s'agit d'une méthode de mesure rapide et très simple à mettre en œuvre par simple contact avec l'échantillon. Cette technique, non destructive, convient au couple revêtement/substrat de conductivité électrique différente. Idéalement ces mesures sont faites sur des revêtements non conducteurs déposés sur substrats conducteurs tels que la peinture ou le vernis sur un support métallique (cuivre, aluminium, etc) par exemple. En approchant la sonde d'un support métallique conducteur, on y génère un courant alternatif dit « courant de Foucault ». Ce courant génère à son tour un champ magnétique qui s'oppose à celui de la bobine et l'affaiblit, son inductance est donc modifiée (Figure II-1 (a)). La mesure de la variation de l'inductance permet de déterminer la distance entre la sonde et le support, et par conséquent l'épaisseur du revêtement. Dans le cas des mesures par courant de Foucault, la plage de mesure s'étend environ du micromètre à quelques millimètres.

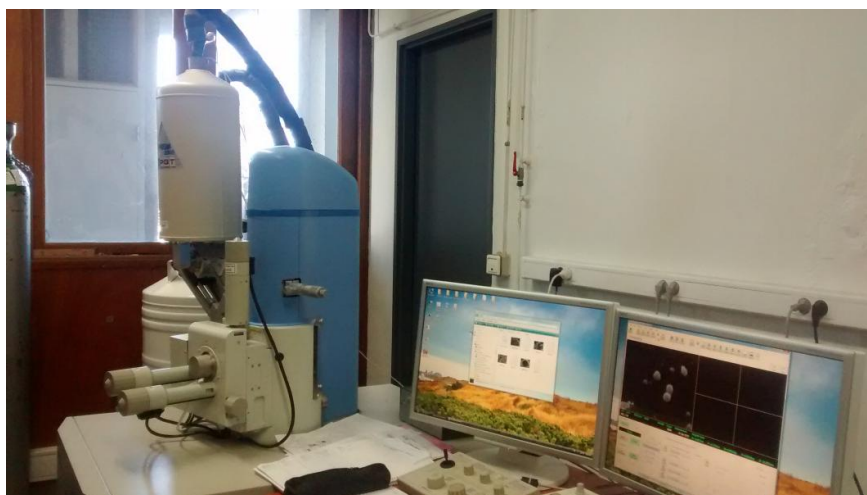


*Figure II- 1: (a) Principe des courants de Foucault induits par un champ magnétique appliqué à une surface et (b) Photo du Dualscope utilisé pour mesurer les épaisseurs.*

### II.4.2 Microscopie électronique

#### II.4.2.1 Microscopie Electronique à balayage (MEB)

La microstructure des revêtements a été observée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (JEOL JSM-6510LV), avec une tension d'accélération de 20 kV. Cette technique consiste à balayer, à l'aide d'un faisceau d'électrons, la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction électrons-matière provoque la réémission d'électrons secondaires ou rétrodiffusés. Les électrons rétrodiffusés permettent de mettre en évidence des phases de composition chimique différente (contraste chimique), et les électrons secondaires, quant à eux, mettent en évidence des contrastes topographiques. Les électrons réémis sont ensuite analysés par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image de la surface de l'échantillon (Figure II-2).



*Figure II- 2: Photo du Microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-6510LV.*

Dans mes travaux de thèse, les observations ont été essentiellement réalisées en coupe transverse ce qui a permis par ailleurs de déterminer l'épaisseur des échantillons et de comparer ces valeurs à celles issues des mesures par courants de Foucault. Des analyses complémentaires ont également été effectuées sur un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) FEI Quanta 250 au service commun du CMEAB (Centre de Microscopie Electronique Appliquée à la Biologie). Ces analyses, réalisées par Jean Jacques Demai (Ingénieur d'étude, CNRS), ont permis d'atteindre une résolution de l'ordre de quelques nanomètres et ainsi de visualiser la microstructure des dépôts et des NPs.



### II.4.2.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les études MET ont été réalisées par Laurent Weingarten (Technicien, Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing) sur un JEOL JEM 2010. Pour ce type d'observations, l'étape cruciale de préparation passe par un amincissement de l'échantillon à analyser, de façon à ce que le faisceau d'électrons soit « transmis » à travers cet échantillon. Cet amincissement est réalisé par bombardement ionique (ion argon) sous une tension de 4 kV.

### II.4.3 Mesures topographiques

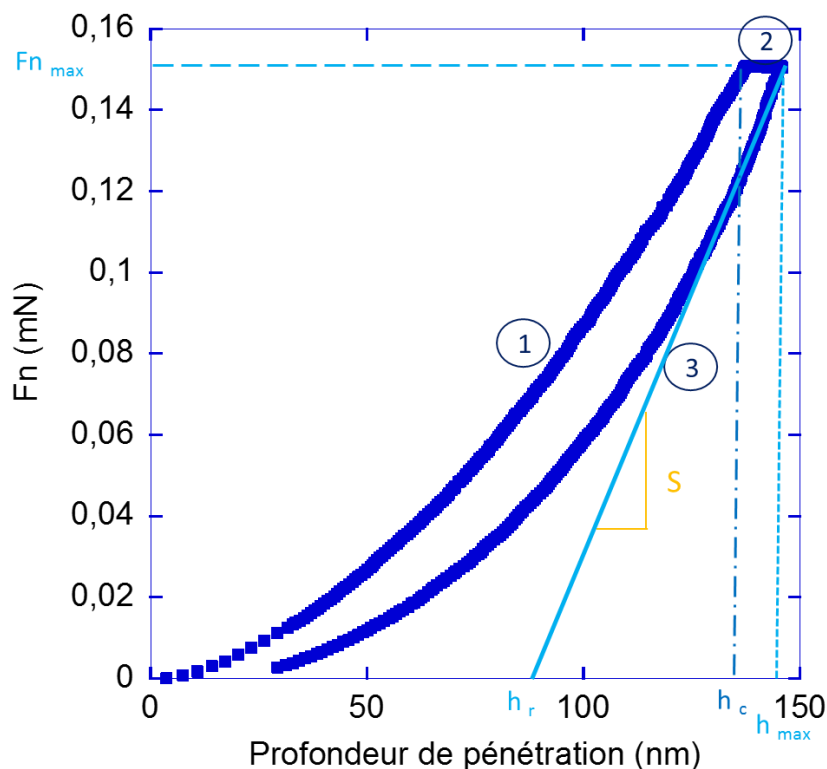
Pour caractériser l'extrême surface des revêtements obtenus par EPD, des observations ont été menées avec un microscope optique 3D de la marque Keyence VH-Z100R. En travaillant avec un mode d'éclairage approprié (partiel ou complet), il est possible d'orienter préférentiellement la lumière et de mettre en évidence, dans le cas d'échantillons présentant une surface rugueuse, des défauts de surface (pics ou creux). Par ailleurs, à ces observations morphologiques ont été associées des observations topographiques réalisées à l'aide d'un profilomètre interférométrique 3D de la marque ZYGO. Ce dernier permet notamment d'extraire des paramètres géométriques et statistiques caractéristiques de la surface analysée parmi lesquels : Ra (Rugosité moyenne) et Rsk (asymétrie de la distribution des hauteurs). Etant donné que les revêtements hybrides mis en forme par EPD sont transparents à la lumière blanche, un dépôt métallique d'or sera nécessairement déposé par PVD (métalliseur Cressington 108A) quelle que soit l'analyse de surface réalisée. Ce dépôt d'or de 40 nm va permettre de réfléchir une partie de la lumière incidente pour ainsi pouvoir observer les défauts présents à l'extrême surface des revêtements hybrides.

### II.4.4 Etude des propriétés mécaniques par nanoindentation

La nanoindentation permet d'accéder aux propriétés mécaniques d'un matériau et notamment celles d'un revêtement. Cette technique consiste à enfoncer la pointe dure d'un indenteur (de géométrie bien définie) dans un matériau plan, afin de suivre l'évolution de la profondeur de

pénétration ( $h_{\max}$  en nm) en fonction de la force normale ( $F_n$  en mN) appliquée. Au cours d'une nanoindentation, plusieurs étapes se succèdent (Figure II-3) :

- Une première étape consistant à appliquer une force croissante, notée  $F_n$ , normale à la surface de l'échantillon : c'est l'étape 1 de charge. Au cours de cette étape, l'indenteur va alors s'enfoncer sur une profondeur maximum dans l'échantillon, notée  $h_{\max}$ , sous une charge maximale ( $F_{n_{\max}}$ ).
- Une seconde étape statique (notée 2), au cours de laquelle la force normale est maintenue constante pendant un certain temps. Au cours de cette étape, il est possible de mettre en évidence le fluage, s'il existe, du matériau — autrement dit, la déformation irréversible du matériau sous charge constante.
- Enfin, une troisième étape, notée 3, de décharge consistant à réduire la force normale jusqu'à l'obtention d'une relaxation totale du matériau. A la fin de cette étape, l'empreinte de l'indenteur peut alors être visible ou non, optiquement, à la surface de l'échantillon.



*Figure II- 3: Evolution d'une courbe d'indentation au cours de la charge (1), la pause (2) et la décharge (3) d'un échantillon obtenue par TR et chargé à  $0.89 \text{ mol.L}^{-1}$  en NPs de boehmite.*

Les courbes qui résultent de cette étude fournissent alors des informations importantes sur les propriétés mécaniques d'un matériau comme sa raideur ( $S$  en  $\text{mN.nm}^{-1}$ ), son module élastique ( $E$  en GPa) ou encore sa dureté ( $H$  en MPa). Le modèle utilisé pour le calcul de ces paramètres mécaniques est celui développé par Oliver et Pharr qui reste le modèle le plus largement utilisé dans le domaine de la nanoindentation [118]. Dans ce modèle, nous définirons :

- La **raideur S**, comme la pente à la décharge soit  $S = \frac{dF}{dh}$  (Eq. II-1)
- Le **module élastique E**, comme une fonction de la raideur  $S$  par l'intermédiaire du module réduit  $E_r$  selon l'équation II-2 suivante :

$$E_r = \frac{\pi^{0.5} \times S}{2 \times \beta \times A(h_c)^{0.5}} \quad (\text{Eq. II-2})$$

Avec  $\beta$ , facteur géométrique associé à la forme de l'indenteur (sans unité) et  $A(h_c)$ , l'aire projetée relative à la profondeur de pénétration de l'indenteur ( $h_c$ ) au premier contact de la charge  $F_{\text{max}}$  (aire sur laquelle s'applique la contrainte dans l'échantillon), exprimée en  $\text{nm}^2$ .

Toutefois, la valeur du module réduit  $E_r$  prend en compte à la fois le module élastique du matériau  $E$  et celui de l'indenteur  $E_i$ , il est donc nécessaire de soustraire la contribution de ce dernier. Ceci est rendu possible par l'intermédiaire du module plan de déformation  $E^*$  (exprimé en GPa), selon l'équation II-3 suivante :

$$E^* = E_r - \frac{E_i}{1 - \nu_i^2} \quad (\text{Eq. II-3})$$

Avec,  $E_i$  le module élastique de l'indenteur (dans le cas du diamant  $E_i = 1141$  GPa) et  $\nu_i$  son coefficient de Poisson ( $\nu_i = 0.07$  pour le diamant).

Finalement,  $E$  est obtenu avec l'équation II-4 suivante :

$$E = E^* \cdot (-\nu_s^2) \quad (\text{Eq. II-4})$$

Où  $\nu_s$  correspond au coefficient de Poisson du matériau

Cependant, notre système se composant à la fois d'une matrice hybride et de particules, il est difficile de connaître leurs coefficients de Poisson  $\nu_s$  respectifs. Pour cette raison, et de façon à rester comparatifs, nous travaillerons plutôt avec les valeurs de  $E^*$ .

- La **dureté H** (en MPa), comme fonction de la profondeur maximale de pénétration  $h_{\max}$  de l'indenteur dans l'échantillon, par l'équation II-5 suivante :

$$H = \frac{F_{\max}}{A(h_{\max})} \quad (\text{Eq. II-5})$$

Avec,  $A(h_{\max})$  l'aire projetée relative à la profondeur de pénétration maximale  $h_{\max}$  de l'indenteur dans l'échantillon.

Dans notre étude, les tests de nanoindentation ont été réalisés avec un indenteur Berkovich modifié (géométrie pyramidale à base triangulaire) sous une charge maximale de 0,15 mN et en appliquant une vitesse de charge de  $0,30 \text{ mN} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le temps de pause, avant la décharge, a été fixé à 60 secondes. Chaque mesure de nanoindentation a ensuite été répétée cinq fois sur chacun des échantillons afin d'en tirer une valeur moyenne représentative.

### II.4.5 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Les différents revêtements ont été caractérisés par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Cette technique, non destructive, permet d'évaluer des phénomènes électrochimiques au niveau des différentes interfaces comme celle entre le substrat et l'électrolyte ou encore entre les revêtements élaborés par voie sol-gel et l'électrolyte. A travers ces analyses, nous pouvons ainsi obtenir des informations sur le pouvoir protecteur d'un dépôt dans un électrolyte corrosif.

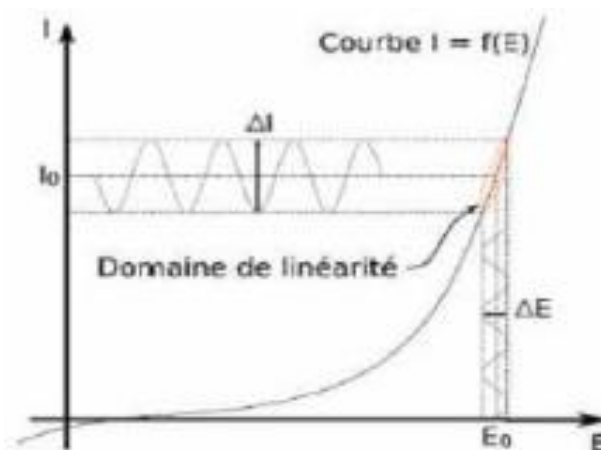
Les caractérisations électrochimiques ont été effectuées avec un montage classique à 3 électrodes. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé en KCl (ECS). L'alliage d'aluminium, dont la surface de  $10,5 \text{ cm}^2$  est délimitée par un masque isolant électriquement, constitue l'électrode de travail tandis qu'une feuille de platine, de  $16,5 \text{ cm}^2$ , est utilisée comme contre-électrode. Les mesures ont été effectuées en milieu aéré à la température ambiante dans une solution corrosive de chlorure de sodium (NaCl) à 0,05 M.

Dans cette étude, les trois électrodes, reliées à un spectromètre (Bio-L SP-150 potentiostat et galvanostat), sont plongées dans la solution corrosive jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint ( $E_{\text{ocp}}$ ). Toutes les mesures d'impédance électrochimique sont ensuite réalisées en mode potentiel imposé, c'est-à-dire en imposant au système une faible perturbation sinusoïdale du potentiel autour de son potentiel libre ( $E_{\text{ocp}}$ ). Il s'agit d'une méthode stationnaire, l'amplitude

de perturbation doit donc être faible pour rester dans le domaine de linéarité (Figure II-4). Une réponse en courant  $\Delta I$  de forme sinusoïdale, mais déphasée d'un angle  $\theta$  par rapport au potentiel (Figure II-4), est alors obtenue:

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{Eq. II-6})$$

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \theta) \quad (\text{Eq. II-7})$$



*Figure II- 4 : Représentation d'un système électrochimique non-linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale du potentiel et la réponse en courant obtenue.*

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être définie sous sa forme polaire ou cartésienne :

- Polaire :

$$Z(\omega) = \Delta E / \Delta I = Z_{\text{mod}} \cdot e^{(j\theta)} \quad (\text{Eq. II-8})$$

- Cartésienne :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_i(\omega) \quad (\text{Eq. II-9})$$

$$Z_{\text{mod}} = (Z_r^2 + Z_i^2)^{1/2} \quad (\text{Eq. II-10})$$

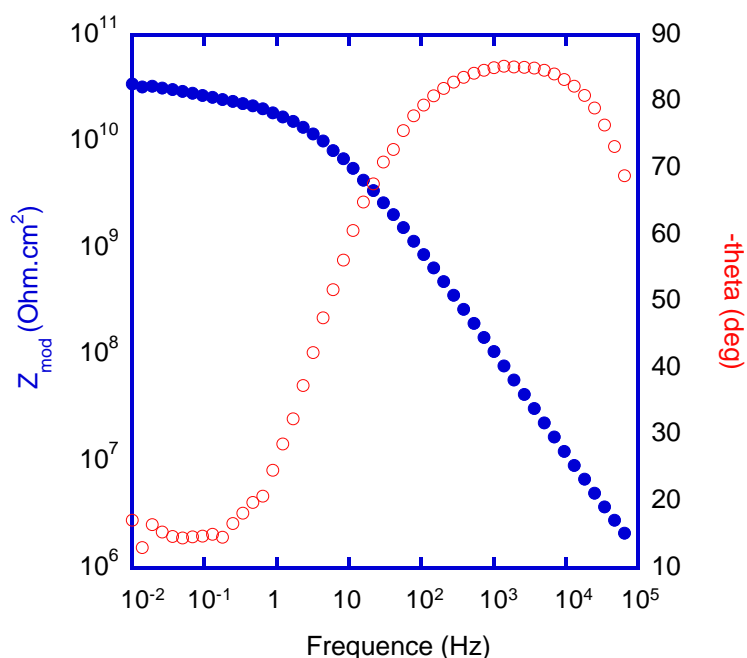
$$\theta = \tan^{-1}(Z_i / Z_r) \quad (\text{Eq. II-11})$$

Avec,  $Z_r$  la partie réelle et  $Z_i$  la partie imaginaire, caractérisée par son module  $Z_{\text{mod}}$  et sa phase  $\theta$ .

Finalement, avant chaque caractérisation électrochimique, le potentiel d'abandon ( $E_{ocp}$ ) des échantillons a d'abord été suivi durant les premières trente minutes d'immersion dans la solution corrosive. Ensuite, toutes les mesures SIE ont été réalisées et répétées toutes les 24 heures en imposant une perturbation sinusoïdale du potentiel autour de l' $E_{ocp}$  d'une amplitude comprise entre 60 et 100 mV. Le domaine de fréquences analysé est compris entre 100 kHz et 10 mHz avec 10 points par décade.

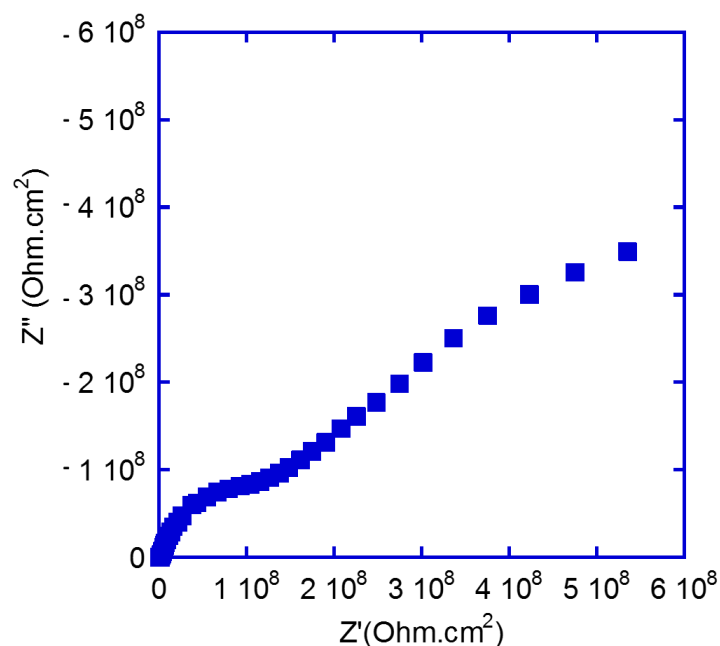
Deux représentations des données d'impédance électrochimique ont été utilisées : la représentation de Bode et la représentation de Nyquist.

- La représentation de Bode consiste à tracer le module et le déphasage de l'impédance en fonction de la fréquence (figure II-5)



*Figure II- 5: Représentation de Bode d'un diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique.*

- La représentation de Nyquist, consiste à tracer, dans un repère orthonormé, la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle pour les différentes fréquences (Figure II-6).

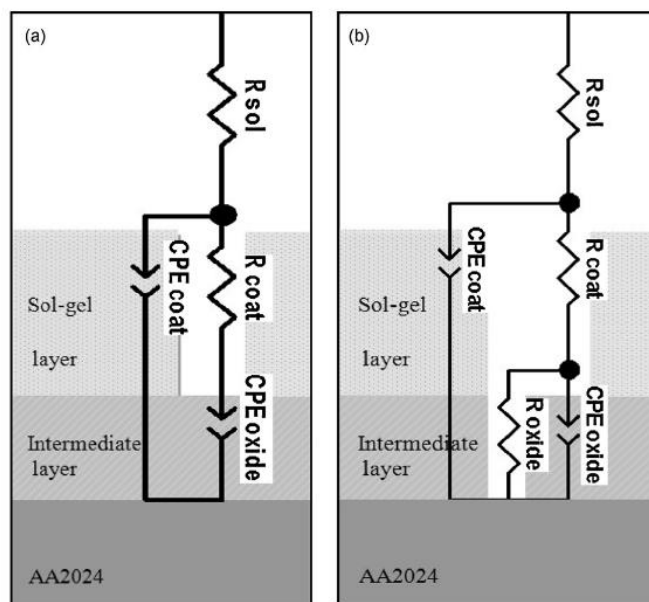


*Figure II- 6: Représentation de Nyquist d'un diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique.*

Ces deux représentations donnent des informations complémentaires des différents phénomènes pouvant se produire à l'interface métal/électrolyte. Dans la représentation de Bode, nous nous intéresserons plus particulièrement à la valeur du module de l'impédance  $Z_{\text{mod}}$  à basse fréquence car il représente la résistance globale du système de protection. L'angle de déphasage, quant à lui, est associé à des constantes de temps caractéristiques de chaque élément du système de protection dont la fréquence associée sera directement dépendante de la nature chimique et /ou physique du système. Par ailleurs, l'intensité de la valeur de l'angle de phase est représentative de l'effet barrière du système de protection : plus la valeur de cet angle est élevée, plus l'effet barrière de la couche qui lui est associé sera important. Dans la représentation de Nyquist, la réponse obtenue pour des systèmes de protection anti-corrosion se manifeste sous la forme d'une ou plusieurs boucles. Chaque boucle est susceptible de correspondre à un élément du système de protection. La valeur de la résistance surfacique d'une couche pourra notamment être lue à l'intersection avec l'axe des abscisses (Figure II-6). La représentation de Nyquist sera préférée pour la modélisation des spectres expérimentaux d'impédance en circuit électrique équivalent.

En effet, l'impédance d'un système électrochimique, est très souvent assimilée à une impédance électrique et peut ainsi être modélisée par un circuit électrique équivalent

contenant plusieurs composants (résistance, condensateur, inductance etc...). Ces derniers, placés en série ou en parallèle constituent alors un « circuit électrique équivalent » (CEE). Ces circuits vont ensuite permettre d'extraire, à partir de spectres expérimentaux d'impédance et du logiciel Z view, les valeurs de résistance  $R$  et de capacitance  $C$  associées à chaque élément du système de protection. Dans la littérature [119-122], les circuits électriques équivalents de systèmes de protection à base de revêtements élaborés par voie sol-gel sont très souvent représentés sous la forme de résistances couplées en parallèle avec des capacitances. Comme nous pouvons le voir sur la figure II-7 issue des travaux de Pirhady Tavandashti [122], les différents systèmes (revêtement sol-gel/couche oxyde/AA2024) sont modélisés par des circuits électriques équivalents (CEE) différents en fonction de leur temps d'immersion dans l'électrolyte corrosif (NaCl). A  $t_0$ , (Figure II-7 (a)), l'électrolyte corrosif pénètre uniquement à travers le revêtement sol-gel, les CEE associés sont alors modélisés par une capacitance ( $CPE_{coat}$ ) couplée en parallèle avec une résistance ( $R_{coat}$ ). La couche d'oxyde intermédiaire, quant à elle, étant seulement en contact avec l'électrolyte, est modélisée par une simple capacitance ( $CPE_{oxide}$ ). A  $t_0 + 24$  h, l'électrolyte corrosif diffuse à travers la couche d'oxyde intermédiaire, son CEE est alors lui aussi modélisé par une capacitance ( $CPE_{oxide}$ ) couplée en parallèle avec une résistance ( $R_{oxide}$ ) (Figure II-7 (b)).



*Figure II-7 : Représentation schématique des circuits équivalents des revêtements mis en forme par voie sol-gel sur AA2024 (a) à  $t_0$  et (b) à  $t_0 + 24$  heures [122].*



#### II.4.6 Perméabilité des revêtements : Electrode à disque tournant

Une électrode à disque tournant (EDT) est couramment utilisée en électrochimie et notamment pour obtenir le coefficient de diffusion  $D_f$  d'une espèce électroactive au travers d'un film (revêtement issu d'un sol dans notre cas), préalablement déposé sur le disque conducteur. L'utilisation de ce type d'électrode permet de contrôler le transport de matière par convection, assuré par la vitesse de rotation de l'électrode, et par migration (déplacement des ions sous l'action du champ électrique créée par le gradient de potentiel dans l'électrolyte), assuré par le sel support introduit en excès (0,1 M). Ainsi, le courant mesuré est régi par le transport de matière diffusionnel d'espèces électroactives, réagissant aux électrodes et introduites en faible concentration ( $10^{-3}$  M) dans l'électrolyte (par rapport au sel support). L'étude voltamétrique de l'oxydation ou de la réduction d'un composé électro-actif sur le disque tournant permettra ensuite de remonter au courant limite de diffusion ( $J_D$ ) de cette espèce, pour une vitesse de rotation donnée. Enfin, en connaissant ce courant limite, il sera alors facile de calculer le coefficient de diffusion ( $D_{ref}$ ) de l'ion électro-actif, avec l'équation de Levich [123]. En effet, cette équation stipule que la densité de courant limite de diffusion ( $J_D$ ) est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de rotation ( $\omega$ ) selon l'équation II-12 suivante :

$$J_D = 0.62 n e^- F D_{ref}^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2} = B \omega^{1/2} \quad (\text{Eq. II-12})$$

Avec,  $B = 0,62 n e^- F D_{ref}^{2/3} \nu^{-1/6} C$ ,  $\nu$  la viscosité cinématique de l'eau ( $0,9 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $n e^-$  le nombre d'électrons échangés,  $F$  constante de Faraday =  $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (en  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $C$  la concentration de l'espèce électroactive dans l'électrolyte (en  $\text{mol L}^{-1}$ ).

Dans le cas d'une électrode recouverte d'un film  $f$ , le courant limite de diffusion  $J_{lim}$  suit alors l'équation de Koutecky-Levich (équation II-13 et II-14) :

$$\frac{1}{J_{lim}} = \frac{1}{J_f} + \frac{1}{J_D} \quad (\text{Eq. II-13})$$

Avec,

$$\frac{1}{J_{lim}} = \frac{\delta_{film}}{n e^- D_f C_f F} + \frac{1}{B} \omega^{-1/2} \quad (\text{Eq. II-14})$$

$\delta_{\text{film}}$  étant l'épaisseur du film,  $D_f$  le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive au travers du film ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )  $C_f$  la concentration de l'espèce électroactive dans le film ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Pour réaliser cette étude, nous disposons d'un potentiostat relié à un montage à 3 électrodes comprenant :

- Un disque conducteur en or, constituant l'électrode de travail ( $E_{\text{we}}$ ) de 2 mm de diamètre. Le choix de ce disque permet de garder une cohérence chimique avec le substrat utilisé au cours des essais précédents (dépôt d'or par PVD sur lame de verre). Ce disque a préalablement été poli sur du papier abrasif en carbure de silicium (grade 2400) puis sur des feutres aspergés de particules diamantées de 10 et 3  $\mu\text{m}$ .
- Une contre-électrode en platine ( $E_{\text{ce}}$ ) de 5 mm x 5 mm.
- Une électrode au calomel saturé en KCl (ECS) comme électrode de référence.

Pour assurer la rotation de l'électrode de travail, un système de rotation à vitesse constante est couplé au montage. Les vitesses de rotation ont été fixées à 200, 500, 800, 1000, 1200, et 3000 rpm.

Dans notre étude, le choix de l'espèce électro-active s'est porté sur le couple rédox Ferri/Ferrocyanure, système électrochimique rapide, et le choix du sel support sur le sulfate de potassium. Les réactions d'oxydo-réduction de l'ion complexe cyanuré du fer  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  mettent ici en jeu un seul électron selon la réaction suivante (équation II-15) :





*Références bibliographiques*

- [116] Industrial report : [http://www.capalex.co.uk/french/2024\\_alloy\\_fr.html](http://www.capalex.co.uk/french/2024_alloy_fr.html)
- [117] **B E. Yoldas** Journal of Materials Science 10 (1975) 1856-1860.
- [118] **W C. Oliver, G M. Pharr**, Journal of Materials Research 19 (1992) 3-20.
- [119] **G W. Walter**, Corrosion Science 29 (1986) 681-703.
- [120] **U. Rammelt, G. Reinhard**, Progress in Organic Coatings 21 (1992) 205-226.
- [121] **J N. Murray**, Progress in Organic Coatings 30 (1997) 225-233.
- [122] **N. Pirhady Tavandashi, S. Sanjadi**, Progress in Organic Coatings, 69 (2010) 384-391.
- [123] **A. Ayad, J. Bouet**, Journal of Power Sources 149 (2005) 66-71.



**CHAPITRE III : DEPÔT ISSU DE LA  
TRANSITION SOL-GEL ET MIS EN FORME  
PAR EPD : ÉTUDE DES PARAMETRES  
ÉLECROPHORETIQUES ET DES  
PROPRIETES DU SOL SOUS CHAMP  
ÉLECTRIQUE**



Comme nous l'avons vu au cours de l'étude bibliographique, la vitesse de dépôt par électrophorèse peut être décrite par l'équation de Hamaker [17,18]. En considérant la concentration en NPs dans la dispersion constante au cours du dépôt, l'équation de Hamaker peut être simplifiée selon l'équation III-1 :

$$\Delta E_p = \frac{C_{NPs}}{\rho_D} \cdot \mu_{NPs} \cdot \frac{U}{d} \cdot \Delta t \quad (\text{Eq. III-1})$$

Avec :  $\Delta E_p$  l'épaisseur du dépôt au temps  $t$  (en  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C_{NPs}$  la concentration en NPs dans la suspension (en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\rho_D$  la masse volumique du dépôt (en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  ou en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $\mu_{NPs}$  la mobilité électrophorétique (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\frac{U}{d} = E$ , avec  $E$  le champ électrique appliqué entre les deux électrodes (en  $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $U$  le potentiel (en V) et  $t$  le temps de dépôt (en s).

Ainsi, il est possible de constater qu'il existe deux ensembles de paramètres :

- **L'un relatif aux paramètres de dépôt** : le temps ( $t_D$ ) et le potentiel ( $U_D$ ) du dépôt électrophorétique.

- **L'autre relatif aux propriétés physico-chimiques de la dispersion** : concentration en NPs ( $C_{NPs}$ ), mobilité électrophorétique des NPs ( $\mu_{NPs}$ ), la stabilité électrochimique du milieu de dispersion (solvant), cette dernière propriété régissant la tension maximale applicable lors de la réalisation du dépôt électrophorétique.

Ainsi, dans ce chapitre, il a été étudié la variation de la masse déposée à l'électrode (substrat en alliage d'aluminium (AA) 2024) en fonction des paramètres précédents. Une analyse a été menée afin de relier les conditions expérimentales utilisées lors du dépôt électrophorétique à la microstructure des films obtenus. En complément, une étude par RMN  $^{29}\text{Si}$  de la dispersion a été réalisée afin de détecter une modification de l'environnement chimique du silicium pouvant provenir d'une augmentation du taux de condensation du sol ; lors de l'application du champ électrique, l'évolution du pH interfacial (substrat/dispersion) peut promouvoir la gélification prématurée du sol.



### III.1 Paramètres relatifs aux procédés de dépôt

#### III.1.1 Optimisation du couple : temps, potentiel (t, U)

Une première étude a consisté à suivre la variation des épaisseurs de dépôts, obtenus par EPD sur AA 2024, en fonction du potentiel appliqué et du temps de dépôt. Pour cette première partie de l'étude, un potentiel constant a été appliqué. L'utilisation d'un potentiel périodique a été effectuée dans un deuxième temps.

Sur la figure III-1 sont illustrées les variations d'épaisseur de dépôt en fonction du temps de dépôt (entre 10 et 40 minutes), obtenues par EPD à partir du sol hybride présenté au chapitre II (II.2.1.1), pour des potentiels compris entre - 2,3 V (vs ECS) et - 3,5 V (vs ECS). Comme il est possible de le voir sur la figure III-1, seuls les dépôts réalisés à un potentiel de - 3 V (vs ECS) évoluent linéairement avec le temps de dépôt, comment décrit par la loi d'Hamaker. Au-delà, une diminution de l'épaisseur du dépôt est observée ; en dessous, les épaisseurs restent faibles. Même s'il est difficile de trancher ici, on ne peut pas négliger totalement le rôle de l'électrolyse déstabilisant le sol à l'interface substrat/dispersion (pH) ainsi que la production de bulles d'hydrogène aux faibles potentiels.

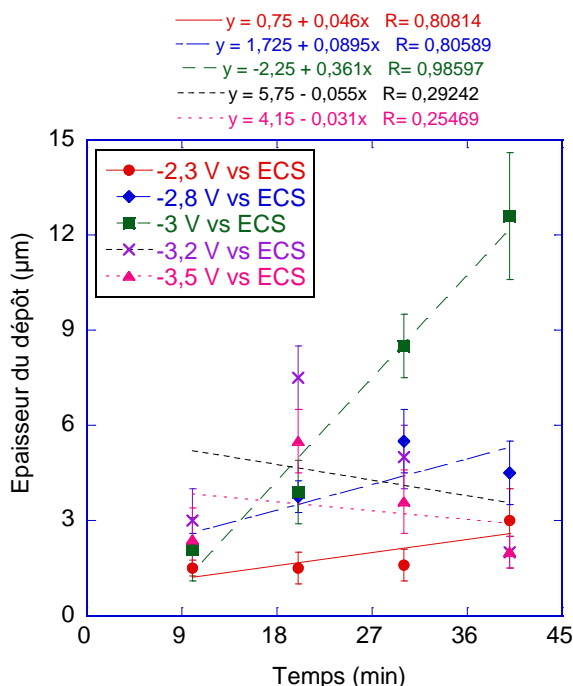
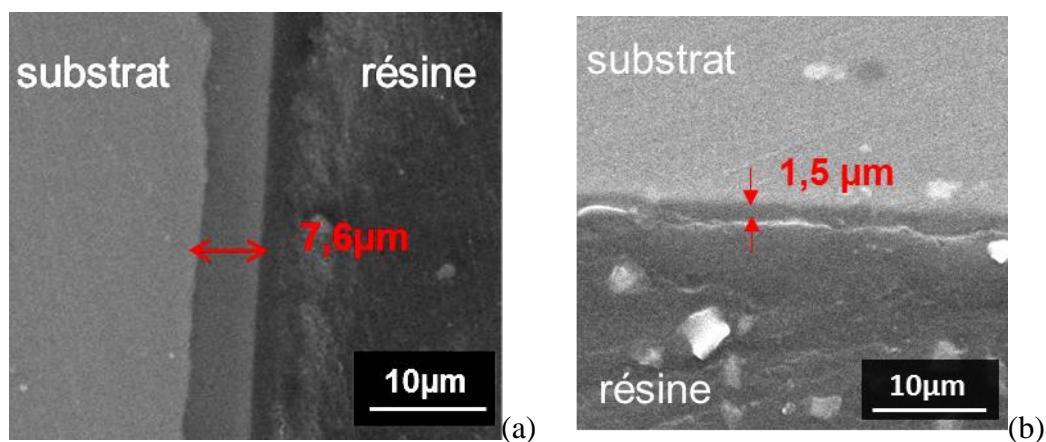


Figure III- 1: Evolution des épaisseurs de dépôts en fonction du temps pour différents potentiels appliqués.

Il est intéressant de souligner ici les potentialités de l'électrophorèse par rapport aux techniques classiques de mise en forme par Trempage-retrait (TR). La figure III-2 montre notamment les clichés MEB de revêtements obtenus par électrophorèse (figure III-2 (a)) et par trempage-retrait (figure III-2 (b)), sur substrat d'aluminium. Plus précisément, le revêtement mis en forme par EPD a été réalisé sous un potentiel constant de - 3 V (vs ECS) pendant 30 minutes puis finalement retiré du sol avec une vitesse de retrait de  $6,5 \text{ mm.min}^{-1}$ . A titre de comparaison, le revêtement mis en forme par TR a lui aussi été extrait du sol avec la même vitesse de retrait.

Sur ces micrographies nous pouvons clairement voir que les dépôts obtenus par EPD sont homogènes en épaisseur et beaucoup plus épais que ceux obtenus par simple TR ; les dépôts atteignent une épaisseur moyenne de  $7,6 \mu\text{m}$  ( $\pm 1,5 \mu\text{m}$ ) par électrophorèse contre à peine  $1,5 \mu\text{m}$  ( $\pm 0,5 \mu\text{m}$ ) par trempage-retrait.

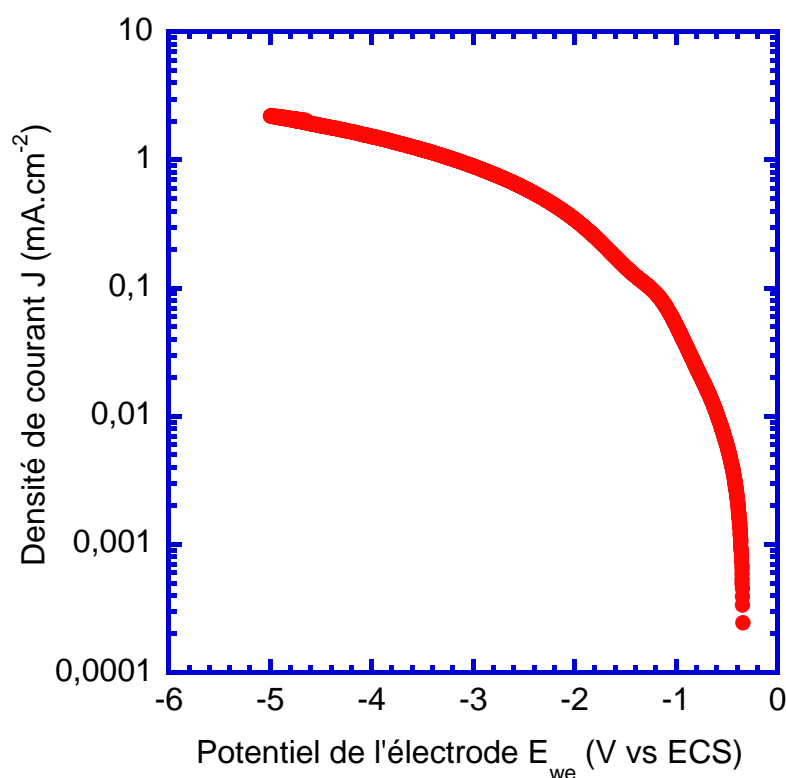
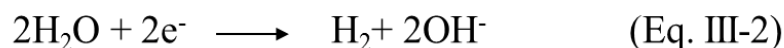


*Figure III-2 : Microscopie électronique à balayage en tranche d'un revêtement obtenu à partir du sol hybride. (a) : par EPD (3 V- 30 min- NPs=  $0,51 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et (b) par TR.*

La possibilité d'obtenir des dépôts épais et homogènes montre l'intérêt majeur de l'électrophorèse, quant à ses nombreuses applications possibles (l'anti-corrosion [3,4,7,8] ou encore l'anti-usure [99] par exemple). De plus, sachant que la microstructure et l'épaisseur des films obtenus par EPD sont fonctions des paramètres appliqués (potentiel, temps de dépôt, etc...), un parfait contrôle de la morphologie et des épaisseurs des dépôts peut notamment être obtenu en ajustant ces paramètres.

Pour la suite de l'étude, il est donc nécessaire de comprendre le comportement du sol, lorsque ce dernier est sollicité électriquement, pour pouvoir ensuite interpréter les phénomènes observés et, a fortiori, expliquer les mécanismes de dépôt par voie électrophorétique.

Pour cela, nous avons réalisé une voltammétrie à  $10 \text{ mV s}^{-1}$  à partir du sol étudié (concentration en NPs de  $0,51 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Le voltamogramme ainsi obtenu est présenté sur la figure III-3. Ce dernier illustre clairement, de par le changement de pente de la courbe, que la réduction cathodique de l'eau se produit à des potentiels inférieurs à  $-1,2 \text{ V}$  (vs ECS). A la cathode, l'électrolyse de l'eau se manifeste par la formation d'hydrogène et la libération d'ions  $\text{OH}^-$ , selon la réaction suivante (équation III-2) :



*Figure III- 3 : Voltamogramme illustrant le comportement électrochimique d'un sol hybride ( $[\text{NPs}] = 0,51 \text{ mol.L}^{-1}$ , dans une gamme de potentiel comprise entre 0 et  $-5 \text{ V}$  (vs ECS).*

Ainsi, d'après ce voltamogramme, en supposant que le déplacement de pH induit par l'électrolyse de l'eau soit déterminant dans le mécanisme de formation de la couche sur le substrat, il est possible d'émettre différentes hypothèses quant aux résultats obtenus de variation de masse en fonction du potentiel :

- Pour des potentiels compris entre - 1,2 V et - 2,3 V (vs ECS), la densité de courant est bien inférieure à  $200 \mu\text{A cm}^{-2}$ , la vitesse de dépôt reste assez faible ;
- Pour des potentiels compris entre - 2,8 et - 3 V (vs ECS), la densité de courant s'approche de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ , des épaisseurs de couche plus importantes sont observées dans cette région de potentiel ;
- Pour des potentiels appliqués inférieurs à - 3V (vs ECS), la densité de courant est supérieure à  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  et est accompagnée d'un dégagement important d'hydrogène. Dans cette gamme de potentiels, les dépôts obtenus présentent des épaisseurs plus faibles que celles attendues (en effet, d'après la loi d'Hamaker [17] la masse déposée à l'électrode augmente linéairement avec le potentiel appliqué). Ce dégagement d'hydrogène important est certainement responsable d'une inhomogénéité en épaisseur de dépôt (décollement, transport de matière) [76,77].

D'après ces différentes observations, une hypothèse concernant la formation du dépôt est celle de l'augmentation du pH interfacial. En effet, la production d'ion  $\text{OH}^-$  à la cathode est à l'origine d'une élévation locale du pH, pouvant entraîner, à terme, une déstabilisation du sol à l'interface électrode/sol. Les mécanismes de réactions d'hydrolyse et de condensation, responsables de la formation du réseau polymérique, peuvent alors être affectés et les caractéristiques du gel obtenu modifiées. Enfin, sachant que le potentiel zêta des NPs est fortement dépendant du pH, l'augmentation locale de ce dernier peut également être à l'origine d'une modification des charges de surface des NPs de boehmite. Cette modification peut alors entraîner la déstabilisation des NPs à proximité du substrat. En effet, ce mécanisme de déstabilisation, sous l'effet d'une augmentation locale de pH à l'électrode, avait déjà été évoqué par Besra et al. à partir d'une suspension aqueuse d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [94]. Ces auteurs ont notamment montré une relation directe entre la masse d'alumine déposée à l'électrode et la variation locale du pH. Ainsi, plus la valeur de ce pH est loin du point isoélectrique des particules, plus la masse déposée à l'électrode était faible ; l'inverse est observé lorsque le pH se rapproche du point isoélectrique.

L'électrolyse de l'eau doit donc certainement jouer un rôle clé dans le mécanisme de formation du dépôt. Néanmoins, l'enjeu est de générer un gradient de pH tout en limitant la taille moyenne des bulles d'hydrogène, non favorables à une croissance homogène du dépôt. Un moyen d'y parvenir est l'utilisation d'un signal périodique comme fréquemment reportée dans la littérature [45,79,80]. De manière générale, il s'agit d'alterner la période d'impulsion pendant laquelle l'électrode est polarisée avec une période durant laquelle l'électrode est laissée au repos. Cette technique de dépôt permet de réduire les gradients de concentrations ainsi que de limiter la coalescence des bulles d'hydrogène formées à l'interface ; des dépôts couvrants et d'aspect homogène sont ainsi obtenus.

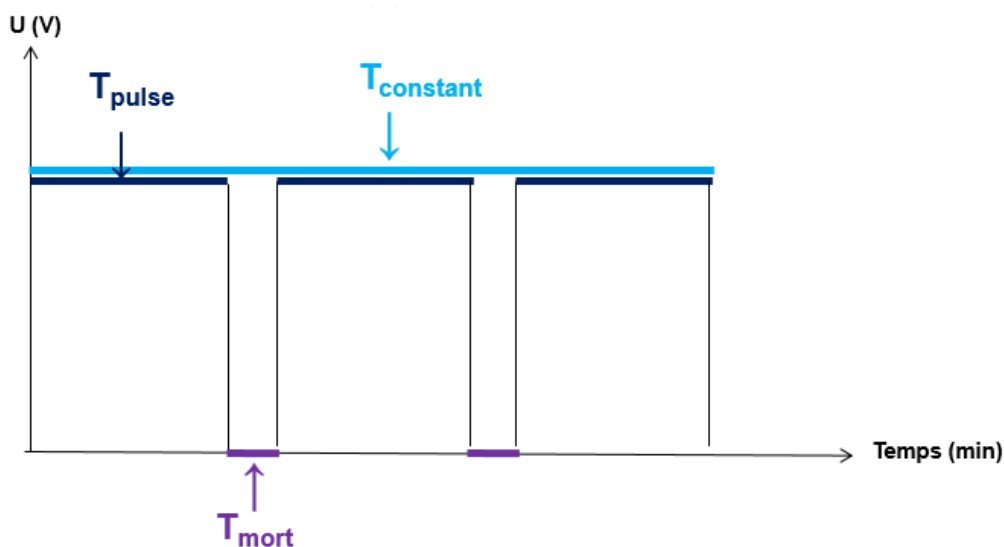
### III.1.2 Influence de la nature du signal électrique sur la cinétique des dépôts : Etude du procédé électrophorétique sous potentiel périodique.

Contrairement au régime constant, où le potentiel est appliqué sans aucune interruption ( $T_{\text{constant}}$ ), le régime périodique sélectionné pour cette étude consiste à alterner des périodes d'impulsion de potentiel, pendant un temps donné ( $T_{\text{pulse}}$ ), et des périodes de temps mort ( $T_{\text{mort}}$ ) pendant lesquelles aucun potentiel n'est appliqué (Figure III-4). Par souci de clarté, il a été défini les termes suivants :

- Le temps effectif, noté  $T_{\text{ON}}$ , comme la somme des  $T_{\text{pulses}}$  :  $T_{\text{ON}} = \Sigma T_{\text{pulse}}$
- Le temps de repos, noté  $T_{\text{OFF}}$ , comme la somme des  $T_{\text{morts}}$  :  $T_{\text{OFF}} = \Sigma T_{\text{mort}}$
- Le temps total, noté  $T_{\text{total}}$ , comme  $T_{\text{total}} = T_{\text{ON}} + T_{\text{OFF}}$

Le rapport cyclique (RC) comme le quotient suivant :

$$RC = \frac{T_{\text{on}}}{T_{\text{on}} + T_{\text{off}}} = \frac{T_{\text{on}}}{T_{\text{total}}} \quad (\text{Eq. III-3})$$



*Figure III- 4 : Schéma simplifié illustrant l'application d'un potentiel sous régime constant (bleu clair) et sous régime périodique (bleu foncé et violet).*

Pour ces essais, le potentiel a été fixé au potentiel optimal de - 3 V (vs ECS), les temps effectifs de dépôt étudiés sont compris entre 0 (Trempage-Retrait) et 40 minutes ; les temps morts entre 0 et 10 minutes.

Sur la figure III-5, sont présentés à titre d'illustration les clichés obtenus par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) d'un substrat sur lequel est déposé un film sans temps mort (images de la colonne de gauche, figure III-5), avec un temps mort de 2 minutes (images de la colonne du milieu, figure III-5) et un temps mort de 5 minutes (images de la colonne de droite, figure III-5), ceci pour différents temps effectifs de dépôt. De ces premières observations, il apparaît que le temps mort ( $T_{mort}$ ) semble influencer les cinétiques de dépôt. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure III-6, les dépôts les plus épais ont été obtenus pour des temps morts appliqués inférieurs à 3 minutes, et ce, quel que soit le temps effectif du process. Dans ce dernier cas, la croissance du film est d'ailleurs significativement plus importante que celle des films obtenus sans temps mort (U constante), avec des épaisseurs pouvant atteindre jusqu'à  $11 \mu\text{m}$  ( $\pm 2 \mu\text{m}$ ) contre seulement  $7 \mu\text{m}$  ( $\pm 2 \mu\text{m}$ ) sous tension constante, toutes choses égales par ailleurs (U= - 3 V (vs ECS), t= 30 minutes). En revanche, pour des temps morts intermédiaires, de l'ordre de 5 minutes, une redissolution partielle du dépôt peut être envisagée (opérant durant le temps mort), conduisant alors à des dépôts de plus faible épaisseur (de l'ordre de  $5,0 \mu\text{m}$   $\pm 1,5 \mu\text{m}$ ) par rapport à ceux obtenus sans temps mort, toujours à paramètres électrophorétiques identiques (U= -3 V (vs ECS), t=

40 minutes) (Figure III-6). Enfin pour des temps morts plus longs (supérieurs à 8 minutes), les épaisseurs de dépôt, inférieures à  $2,0 \mu\text{m}$  ( $\pm 0,5 \mu\text{m}$ ), sont alors comparables à celles obtenues par simple trempage-retrait ( $t=0$  minute), ce qui semble confirmer une instabilité du dépôt formé en solution du fait de la diminution du pH interfacial (le pH de la solution étant compris entre 3 et 4).

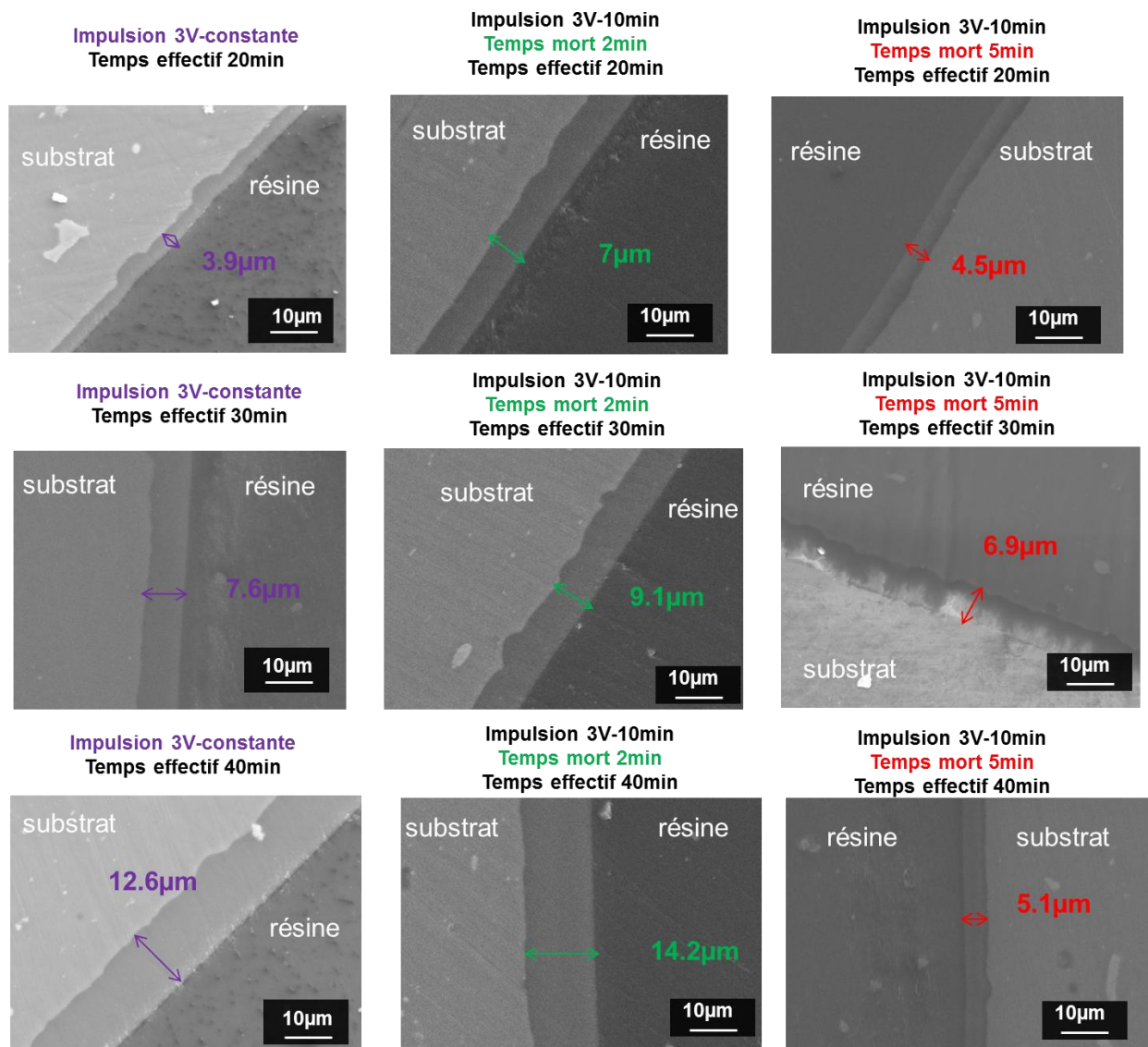
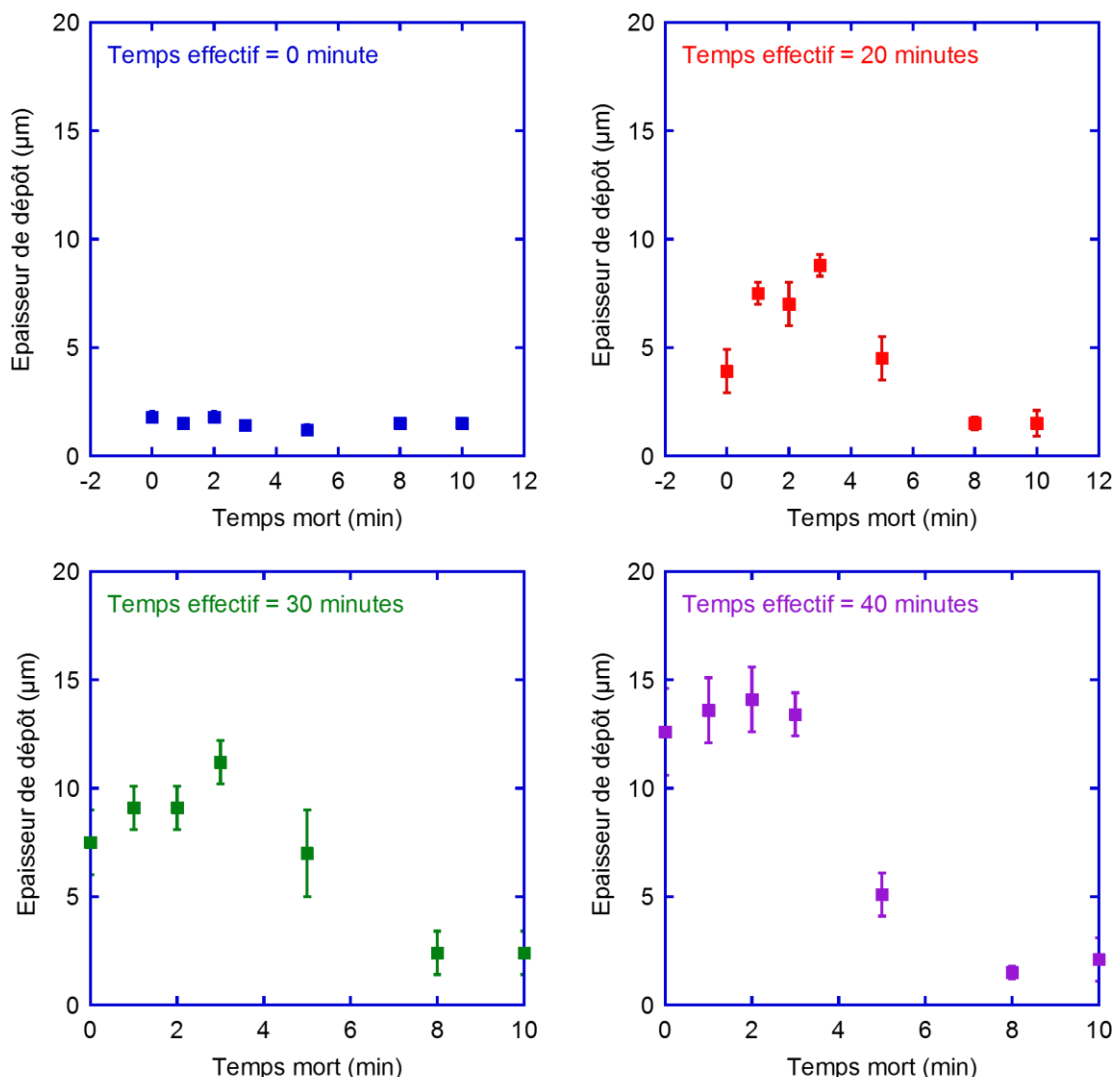


Figure III- 5: influence du temps mort ( $T_{off}$ ) sur les épaisseurs de dépôt, pour différents temps de dépôt et un potentiel de - 3 V (vs ECS). Clichés MEB obtenus pour  $T_{off} = 5$  minutes (à droite) et  $T_{off} = 2$  minutes (au milieu) par rapport à un régime constant (à gauche).

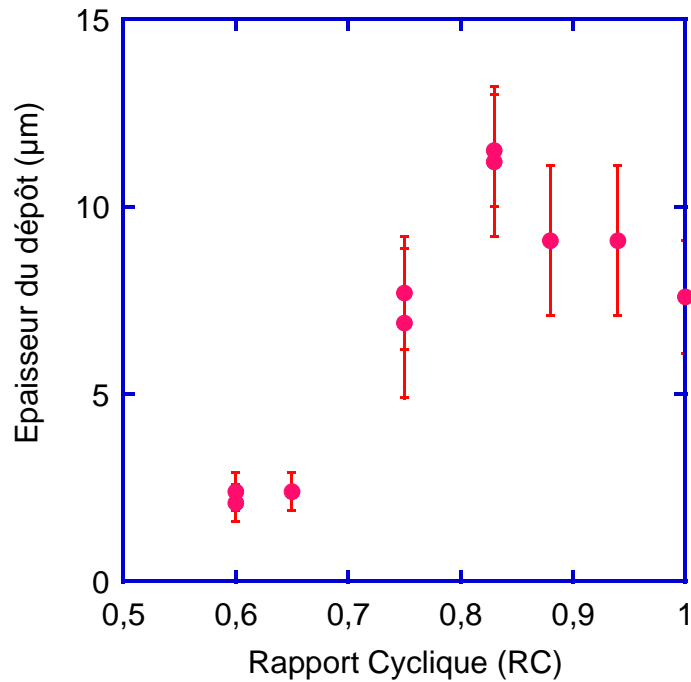




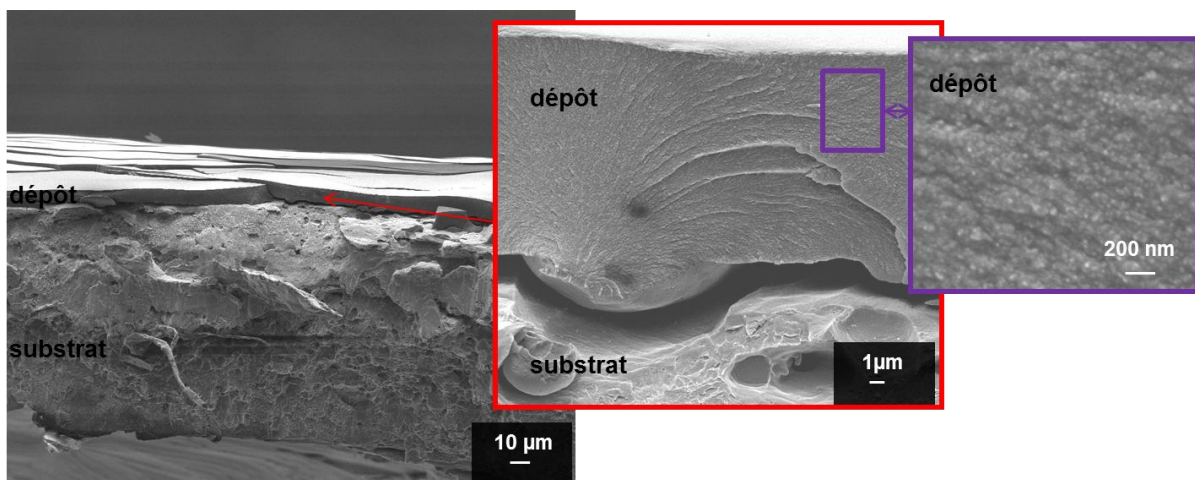
*Figure III- 6 : Évolution de l'épaisseur des dépôts en fonction du temps effectif et de différents temps morts (1; 2; 3; 5; 8 et 10 minutes), sous un potentiel de - 3 V (vs SCE).*

En analysant ces différents résultats sous un autre angle, il est possible de montrer finalement que le paramètre clé est le rapport cyclique RC (Eq. III-3). En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure III-7, quels que soient le temps d'impulsion et le temps mort, les épaisseurs de dépôt obtenues dépendent finalement du rapport cyclique RC, à temps de dépôt effectif identique de 30 minutes et sous un potentiel de - 3 V (vs ECS). A titre d'exemple, un RC égal à 0,75 permet l'obtention de revêtements de l'ordre de 7 µm ( $\pm 2$  µm), aussi bien pour un temps de pulse de 30 secondes que de 10 minutes (le temps mort est respectivement de 10 secondes et 5 minutes). Il est possible ainsi de remarquer sur la figure III-7 qu'un RC égal à

0,83 semble être ici un optimum et conduit à l'obtention des dépôts les plus épais, de l'ordre de  $11 \mu\text{m}$  ( $\pm 2 \mu\text{m}$ ). Sur la figure III-8, sont présentés les clichés MEB-FEG obtenus d'un dépôt réalisé à partir d'un signal périodique de rapport cyclique de 0,83.



*Figure III- 7: Évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction du Rapport Cyclique (RC) pour un temps effectif de 30 minutes et sous un potentiel fixe de  $-3\text{V}$  (vs ECS).*



*Figure III- 8 : Clichés MEB –FEG d'un revêtement hybride en vue transverse d'un dépôt obtenu sur alliage d'aluminium 2024 sous potentiel périodique de  $RC=0,83$ .*

### III.1.3 État de surface des dépôts obtenus par EPD

Une étude complémentaire a été centrée sur la caractérisation de la surface des échantillons mis en forme par EPD sous potentiel constant ( $RC=1$ ) et sous potentiel périodique, avec un  $RC$  optimisé de 0,83, de façon à comparer l'influence du signal électrique sur l'état de surface (rugosité, etc...) final du revêtement. A titre de comparaison, un échantillon d'alliage d'aluminium décapé (ayant subi uniquement le traitement de surface présenté dans la partie II.1.2 du chapitre II) a également été étudié. Etant donné que les revêtements hybrides sont transparents à la lumière blanche, l'ensemble des observations présentées dans le tableau III-1 ont été effectuées après métallisation à l'or (par pulvérisation sous vide) de la surface des dépôts. Cette métallisation, d'une vingtaine de nanomètres, permet de révéler la surface des revêtements déposés sur le substrat d'aluminium.

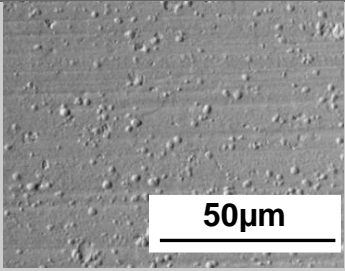
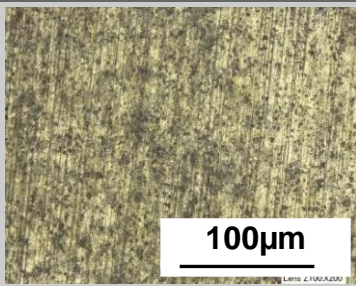
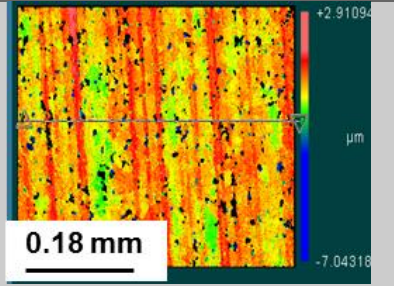
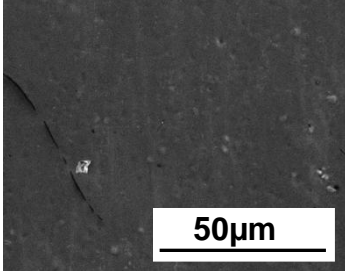
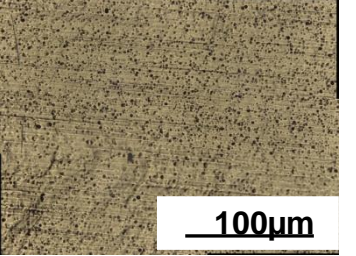
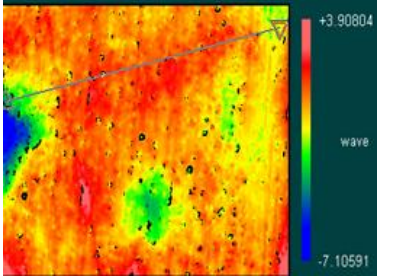
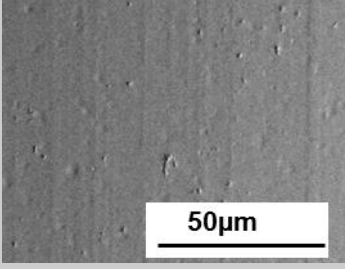
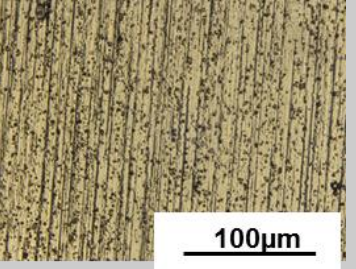
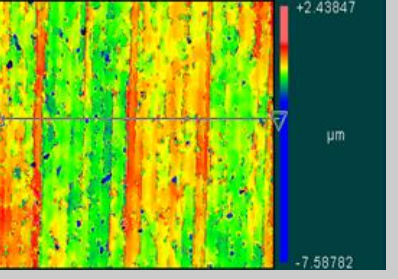
Dans un premier temps, l'observation de la surface réalisée au MEB permet de mettre en évidence que les dépôts obtenus par EPD (sous potentiel constant ou périodique) semblent nivelants puisque la densité de creux, provoqués par le déchaussement des précipités de cuivre au cours du décapage, semble diminuer par rapport à ce qui est observé sur AA décapé.

Pour compléter ces observations, une analyse topographique a été réalisée par l'intermédiaire d'un profilomètre interférométrique. En particulier, deux paramètres ont été extraits (figure III-9) : la rugosité moyenne ( $R_a$ ) et l'asymétrie du profil ( $R_{sk}$ ). D'après les mesures, l'asymétrie ( $R_{sk}$ ) semble s'accroître après dépôt de la couche : le  $R_{sk}$  est de - 1,08 (+/- 0,23), - 1,38 (+/- 0,18) et - 2,46 (+/- 0,18) respectivement pour le substrat de référence, le substrat recouvert d'une couche obtenue à potentiel constant et pour le substrat revêtu d'une couche réalisée sous potentiel périodique. Concernant les valeurs de  $R_a$ , elles restent similaires pour les trois substrats.

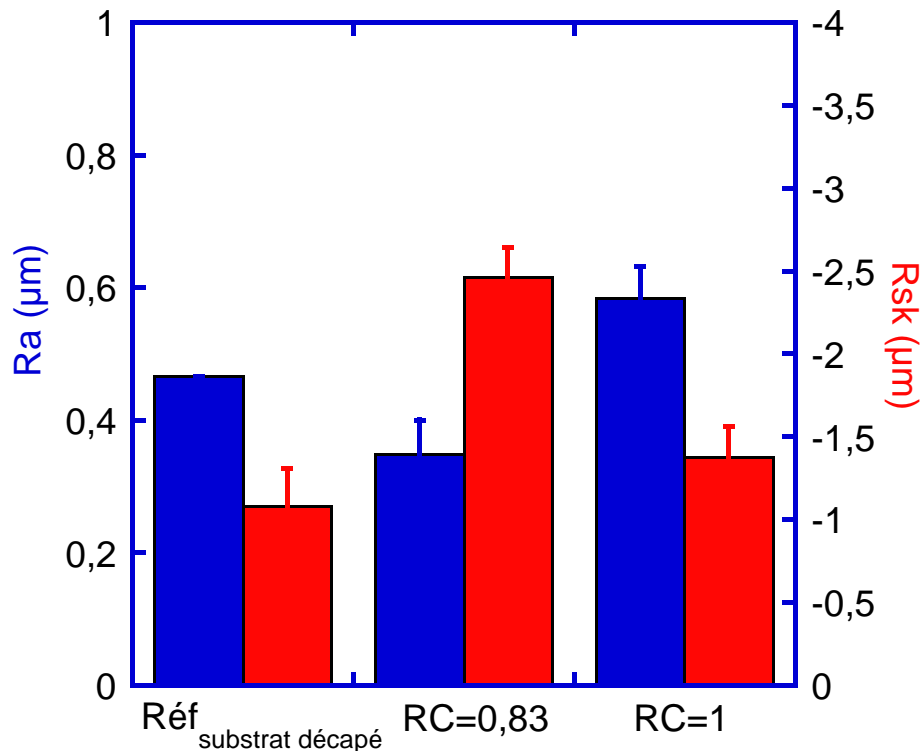
Dans la littérature, il est pourtant souvent rapporté que l'application d'un signal électrique périodique permet de limiter ces irrégularités de surface en contrôlant le dégagement gazeux aux électrodes lors de l'électrolyse [78-80,83,84]. Néanmoins, ceci a été observé pour des temps de pulse ( $T_{pulse}$ ) de l'ordre de la milliseconde, ce qui n'est pas l'ordre de grandeur de notre étude ( $T_{pulse}=10$  minutes).

Chapitre III. Dépôt issu de la transition sol-gel et mis en forme par EPD : étude des paramètres électrophorétiques et des propriétés du sol sous champ électrique

De façon générale, moduler le signal électrique a permis de piloter les épaisseurs de dépôt au moyen du RC, sans impacter notablement la rugosité moyenne du substrat (figure III-9).

Essais	MEB	Microscope Optique 3D	Profilomètre
Substrat décapé (NaOH-HNO <sub>3</sub> )			
3V - 30min - RC=1 (7,6 +/- 1,5µm)			
3V-30min- 3min Arrêt 0,83<RC <1 (11 +/- 2µm)			

*Tableau III- 1 : Observations optiques, électroniques et interférométriques de la surface des revêtements hybrides mis en forme sous potentiel constant ou périodique et du substrat AA brut décapé.*



*Figure III- 9 : Évolution de la rugosité  $Ra$  et de l'asymétrie du profil  $Rsk$  pour un substrat décapé (Ref) et pour les systèmes obtenus sous potentiel constant ( $RC=1$ ) et périodique ( $RC=0,83$ ).*

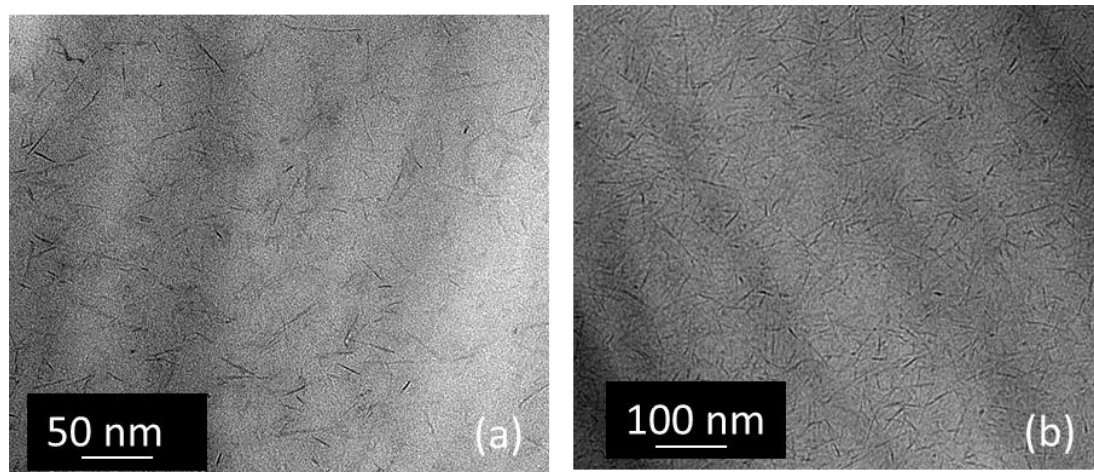
Comme il est présenté dans l'équation de Hamaker, la concentration NPs doit permettre de moduler l'épaisseur des dépôts. D'autre part, la concentration en NPs a certainement un rôle sur la microstructure des dépôts obtenus (ainsi que sur leur compacité). Une étude a donc été menée dans ce sens.

## **III.2 Paramètres relatifs aux propriétés de la suspension : Influence de la concentration en nanoparticules (NPs) de boehmite**

### **III.2.1 Préparation du sol de boehmite et modification de la concentration en NPs**

Les NPs de boehmite sont synthétisées par voie sol-gel à partir du protocole de Yoldas [117] (présenté au chapitre II des techniques expérimentales dans la partie II.2.1.2). A l'issue de

cette synthèse, la solution obtenue présente une concentration en NPs de  $0,51 \text{ mol.L}^{-1}$ . Une étape de dilution ou d'évaporation partielle du solvant permet ensuite d'obtenir des dispersions colloïdales de boehmite à différentes concentrations en aluminium, comprises respectivement entre  $0,38 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ . A titre de comparaison, une solution à  $0 \text{ mol.L}^{-1}$  a été également préparée en supprimant simplement l'étape d'ajout des NPs du protocole de préparation (voir paragraphe II.2.1.1 du chapitre expérimental). Il est important de préciser ici que l'étape d'évaporation (et a fortiori de dilution) ne modifie ni la structure ni la morphologie des NPs. En effet, comme en témoignent les clichés MET, présentés sur la figure III-10, les NPs restent parfaitement dispersées dans la matrice hybride et se présentent toujours sous la forme d'aiguilles d'une cinquantaine de nanomètres de longueur et d'une dizaine de nanomètres de largeur. Finalement, la morphologie et l'organisation des NPs se conservent quelle que soit leur concentration au sein du revêtement, tous les autres paramètres restants constants par ailleurs.

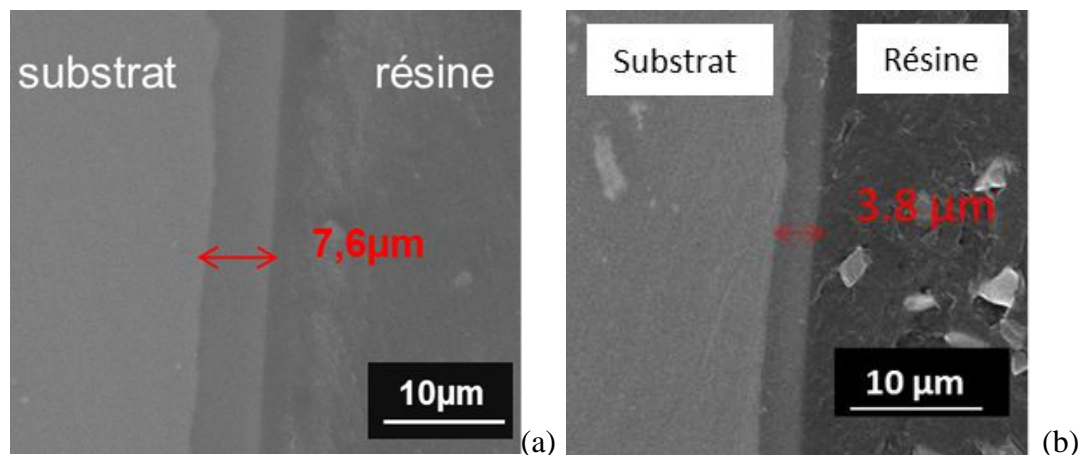


*Figure III- 10 : Clichés MET de revêtements hybrides contenant (a) une concentration en NPs de  $0,51 \text{ mol.L}^{-1}$  et (b) de  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ .*

### III.2.2 Influence de la présence des NPs sur la microstructure des films

Afin de mettre en évidence, le rôle des NPs de boehmite dans le mécanisme de formation du dépôt par EPD, une étude a été menée, à partir du même sol précurseur, en supprimant l'étape finale d'addition de NPs. La figure III-11 montre les micrographies de revêtements obtenus

dans les mêmes conditions opératoires (sous un potentiel de - 3 V (vs ECS) pendant 30 minutes) mais à partir d'un sol chargé (figure III-11 (a)) ou non (Figure III-11 (b)) en NPs.

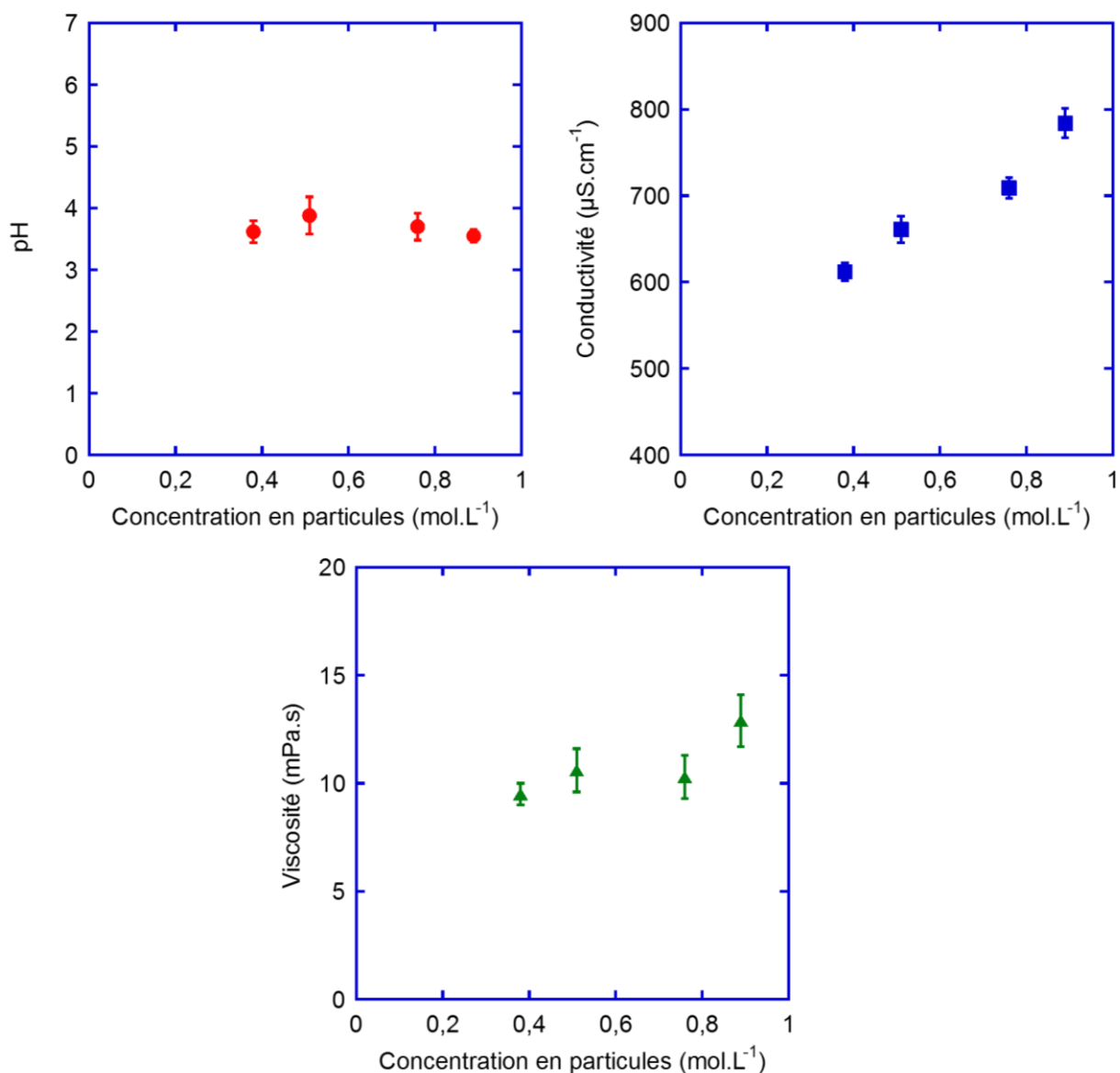


*Figure III- 11* : Clichés MEB de revêtements hybrides obtenus par EPD à partir (a) d'un sol chargé (b) et d'un sol non chargé en NPs de boehmite.

Les différences d'épaisseur observées sur cette figure, témoignent bien du rôle majeur des NPs dans la formation du dépôt, avec des épaisseurs qui passent de 4 µm (+/- 1 µm), en l'absence de particules, à 8 µm (+/- 2 µm), lorsque le sol est chargé en NPs (concentration en NPs= 0,51 mol.L<sup>-1</sup>). Par ailleurs, ces résultats mettent aussi en lumière le fait que même sans NPs, un dépôt d'épaisseur non négligeable est obtenu en EPD. Il semblerait donc qu'au cours du processus électrophorétique, un phénomène interfacial se produise à l'électrode contribuant, en partie, à la formation du film ; l'électrolyse de l'eau engendre à l'interface une augmentation du pH interfacial déstabilisant le sol dans cette région. La cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation, responsables de la formation du réseau polymérique, est alors modifiée ce qui provoque la précipitation de la dispersion à proximité de l'interface et explique ainsi la croissance du film observé en l'absence de NPs. Zhitomirsky [124] a déjà reporté l'importance des réactions intervenant aux électrodes, du changement de pH à l'interface dans les mécanismes de dépôt par électrophorèse. En effet, l'auteur souligne le fait qu'un dépôt électrophorétique résulte non seulement de l'accumulation de particules (chargées) à l'électrode, mais aussi de l'accumulation des macromolécules de polymère entrant dans la formulation de la suspension électrophorétique. La formation du dépôt à la surface de l'électrode résulte alors aussi bien de la précipitation (ou de la coagulation) des particules que des précurseurs polymériques.

### III.2.3 Influence de la concentration en NPs dans le sol précurseur sur la cinétique de dépôt

L'objectif ici est d'étudier l'influence de la concentration en NPs sur l'obtention de dépôts en particulier en termes de cinétique (épaisseur). Différentes solutions de concentrations en NPs de 0,38, 0,51, 0,73 et 0,98 mol L<sup>-1</sup> ont été étudiées ; les paramètres physico-chimiques de ces différentes solutions sont reportés sur la figure III-12.

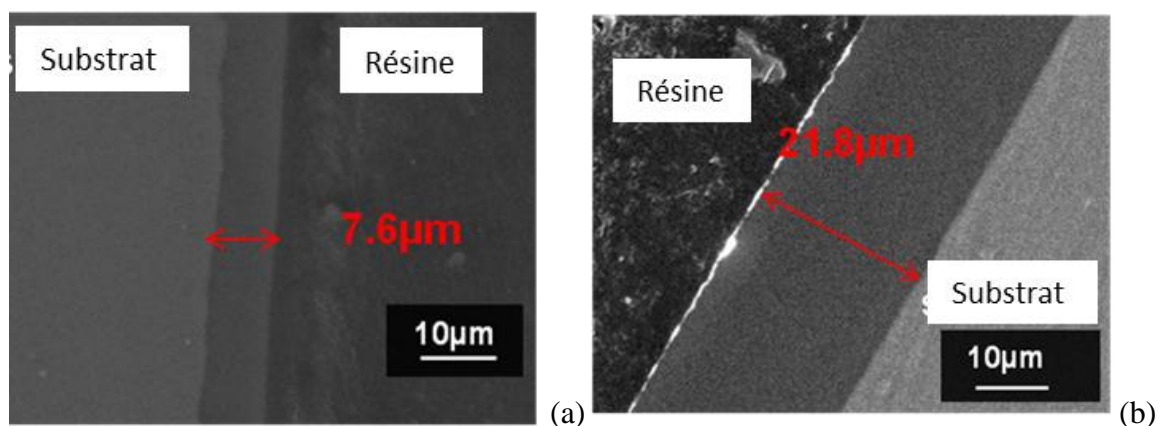


*Figure III- 12 : Évolution du pH, de la conductivité et de la viscosité en fonction de la concentration en NPs dans le sol précurseur.*



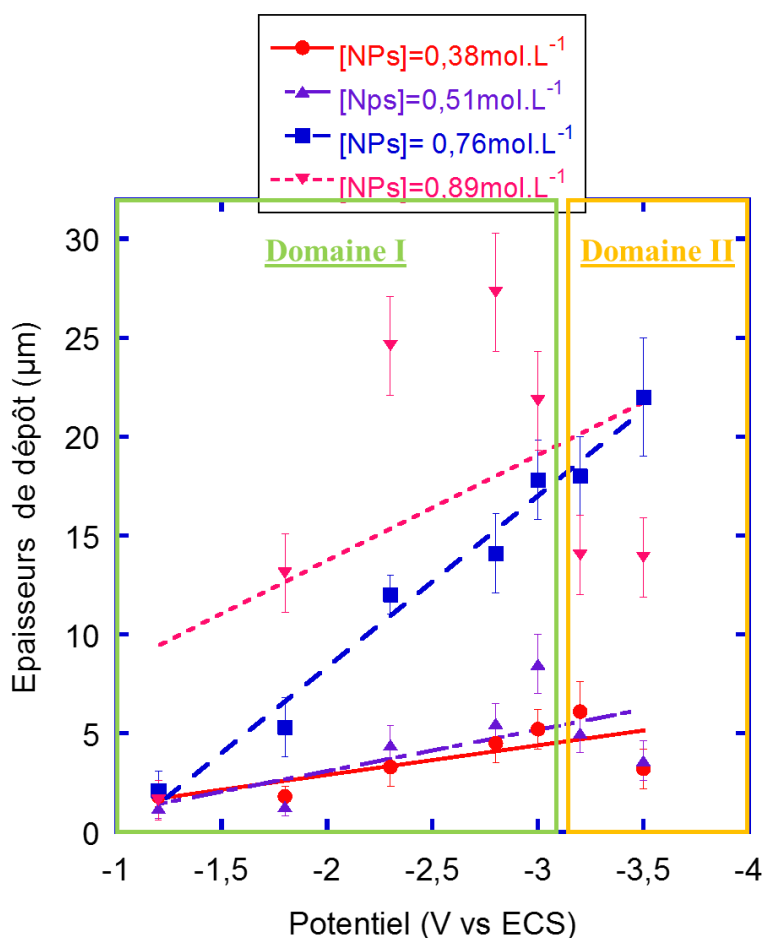
D'après les résultats reportés sur cette figure, la modification de la concentration en NPs dans le sol précurseur affecte certains paramètres comme la viscosité qui évolue de 9 mPa.s à 13 mPa.s entre un sol dilué ( $[NPs]=0,38 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et un sol concentré ( $[NPs]=0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ ), respectivement ; et en particulier la conductivité qui tend à augmenter avec la concentration en particules, en passant respectivement de 600 à 800  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ . L'évolution de ce paramètre semble logique, puisque plus un système contient des particules chargées, plus le caractère conducteur de ce dernier est important.

Les premiers résultats obtenus à partir des différents sols concentrés ont montré que, toutes choses restant égales par ailleurs, les épaisseurs de dépôt évoluent de 7,6  $\mu\text{m}$  (sol à 0,51  $\text{mol L}^{-1}$ ) à 21,8  $\mu\text{m}$  (sol à 0,98  $\text{mol L}^{-1}$ ). Autrement dit, en doublant la concentration en NPs, des dépôts d'épaisseurs trois fois plus importantes sont obtenus. (Figure III-13).



*Figure III- 13 : Clichés MEB de dépôts hybrides obtenus à partir d'un sol précurseur contenant une concentration en boehmite (a) de 0,51  $\text{mol.L}^{-1}$  et (b) 0,98  $\text{mol.L}^{-1}$ .*

Par ailleurs, comme nous l'avons déjà observé plus haut dans ce chapitre, les épaisseurs de dépôt sont aussi fonction du potentiel appliqué, quelle que soit la concentration étudiée. La figure III-14 illustre notamment l'évolution de ces épaisseurs pour des potentiels variant entre 0 et - 3,5 V (vs ECS).



*Figure III- 14* : Évolution des épaisseurs de dépôts en fonction du potentiel appliqué pour différents sols chargés.

Sur ce graphique, nous distinguons clairement qu'en fonction du potentiel appliqué, la cinétique de dépôt suit, de manière générale, deux grandes tendances :

- Une première tendance, plutôt linéaire, s'observe pour des potentiels compris entre 0 et - 3 V (vs ECS) (Figure III-14, domaine de potentiel I). Dans ce domaine de potentiels, les épaisseurs de dépôt augmentent linéairement avec la concentration en NPs ce qui est en adéquation avec le modèle cinétique proposé par Hamaker (équation III-1).
- Concernant le domaine de potentiels II (inférieurs à - 3 V (vs ECS)), il est observé une diminution de l'épaisseur des dépôts réalisés, quelle que soit la concentration en NPs, à l'exception faite du sol chargé à 0,76 mol.L<sup>-1</sup>, qui lui, suit une tendance parfaitement linéaire dans toute la gamme de potentiels étudiée.

Aussi, à l'issue de ces résultats, il semblerait qu'il existe un potentiel critique, dépendant de la concentration en NPs dans le système, à partir duquel le médium (sol chargé) commence à se déstabiliser pour, finalement, provoquer une redissolution partielle du dépôt. A ce potentiel critique est d'ailleurs associée une épaisseur maximale de dépôt, propre à chaque système, ce qui explique notamment la tendance linéaire encore observée pour le sol chargé à  $0,76 \text{ mol.L}^{-1}$ , pour lequel il semble que le potentiel critique n'est pas été atteint dans l'intervalle des potentiels étudiés dans cette étude. Miao et Cai [75], ont déjà souligné l'importance du potentiel appliqué sur la préparation de films d'oxyde de zinc par EPD, à partir d'une dispersion colloïdale de ZnO. Les auteurs ont notamment montré qu'un potentiel optimal de 250 V est nécessaire pour obtenir un dépôt homogène et dense de ZnO. Réciproquement, pour des potentiels appliqués moindres ou supérieurs, l'uniformité du flux de particules à l'électrode est perturbée et la microstructure finale du film apparaît alors hétérogène et désorganisée.

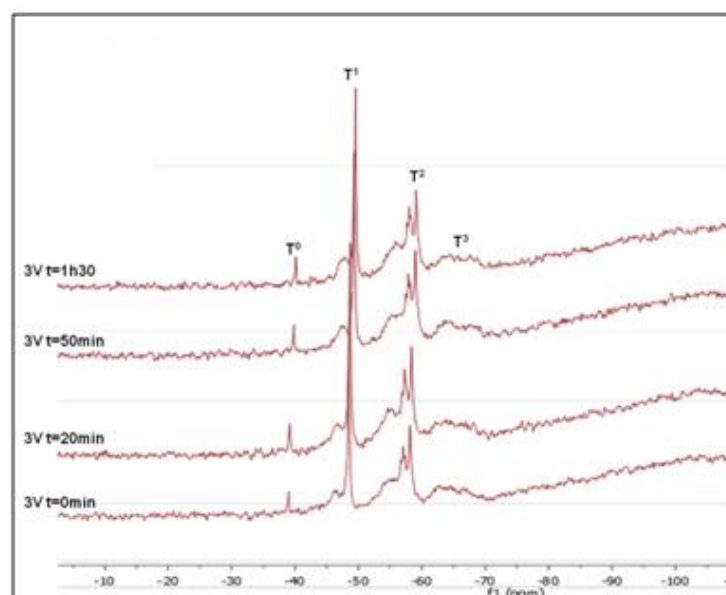
Comme nous venons de le voir, le procédé électrophorétique met en jeu des paramètres à la fois liés au procédé lui-même (temps, potentiel) et au médium (concentrations en NPs). Chacun de ces paramètres joue un rôle majeur dans la cinétique de croissance du revêtement. Néanmoins, les caractéristiques du sol peuvent être modifiées sous champ électrique et les dépôts ainsi obtenus pourraient alors être générés par une augmentation de la viscosité du sol. En effet, un vieillissement du sol sous champ électrique, induisant une augmentation du taux de condensation, pourrait également expliquer les augmentations d'épaisseurs observées. Une étude des propriétés physico-chimiques du sol sous champ électrique a donc été menée pour valider ou non cette hypothèse.

### **III.3 Étude des propriétés physico-chimiques du bain après application d'un champ électrique**

#### **III.3.1 Analyse RMN**

Une étude par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a, dans un premier temps, été réalisée dans un sol ayant subi différents temps d'électrophorèse (Figure III-15 et Tableau III-2). Cette dernière technique permet notamment de déterminer la composition moléculaire et l'agencement microstructural d'un matériau, ce qui est particulièrement intéressant pour suivre la polymérisation (ou taux de condensation) du réseau hybride [125]. Pour cette étude, nous avons travaillé en RMN du Silicium<sup>29</sup> de façon à étudier si un vieillissement du sol (accélération du taux de condensation) pouvait éventuellement se produire sous champ électrique. Parallèlement, les propriétés physico-chimiques du sol (pH, conductivité et viscosité) ont également été évaluées pour compléter cette étude.

La figure III-15 montre les différents spectres RMN obtenus à partir d'un sol (concentration en particules de boehmite de 0,51 mol.L<sup>-1</sup>) ayant subi différents temps d'électrophorèse, compris entre t= 0 minute (aucun champ électrique appliqué) et t= 90 minutes.



*Figure III- 15 : Spectres RMN du Si<sup>29</sup> obtenus pour un sol hybride ayant subi différents temps d'électrophorèse, compris entre 0 (sans champ électrique) et 90 minutes, et sous un potentiel de - 3 V (vs SCE).*

### Chapitre III. Dépôt issu de la transition sol-gel et mis en forme par EPD : étude des paramètres électrophorétiques et des propriétés du sol sous champ électrique

Comme nous pouvons le voir sur la figure III-15, aucune variation des spectres RMN a été constatée et ce, quel que soit le temps d'électrophorèse appliqué au sol ( $t < 90$  minutes). Aussi, chaque pic du spectre RMN ( $T^0$ ,  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$ ) est corrélé à une gamme de déplacement chimique  $\delta$  et représente l'environnement chimique dans lequel l'atome de silicium est impliqué. Autrement dit,  $T^0$ ,  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$  correspondent au nombre de liaisons Si-O-Si dans lequel l'atome de Si est engagé et peuvent donc, ainsi, être corrélés au taux de condensation du réseau organique. Après intégration de l'aire sous les différents pics, le taux de condensation CR (%) peut être calculé en utilisant l'équation III-4 suivante:

$$CR(\%) = \frac{1}{3} \frac{T_1}{T_0+T_1+T_2+T_3} + \frac{2}{3} \frac{T_2}{(T_0+T_1+T_2+T_3)} + \frac{T_3}{T_0+T_1+T_2+T_3} \quad (\text{Eq III-4})$$

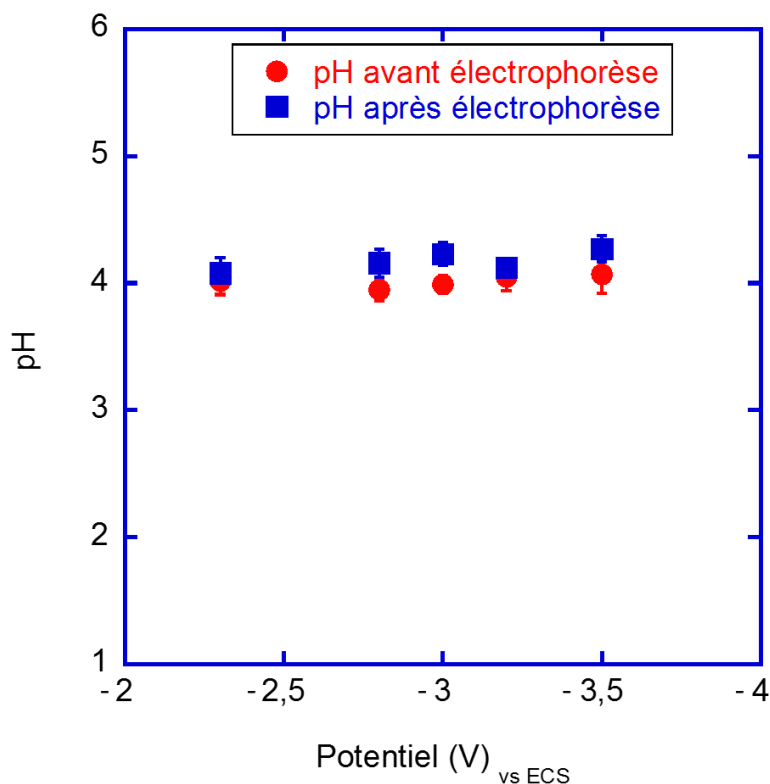
Les valeurs du taux de condensation, ainsi calculées et représentées dans le tableau III-2, sont de l'ordre de 67 %, quelle que soit la durée du procédé électrophorétique. Il apparaît donc ici, qu'il n'y a pas de vieillissement du sol sous champ électrique au cours du procédé électrophorétique.

Paramètres électrophorétiques		Déplacements Chimiques				Taux de Condensation
U (V) vs ECS	t (min)	$\delta$ (ppm)				CR (%)
		$T^0$	$T^1$	$T^2$	$T^3$	
		$\delta = -38/-41$	$\delta = -45/-51$	$\delta = -54/-61$	$\delta = -62/-70$	
<b>0</b>	0	0.1	1.0	1.6	1.3	<b>67.0</b>
<b>-3</b>	20	0.1	1.0	1.7	1.3	<b>67.1</b>
<b>-3</b>	50	0.1	1.0	1.6	1.2	<b>66.8</b>
<b>-3</b>	90	0.1	1.0	1.7	1.2	<b>67.2</b>

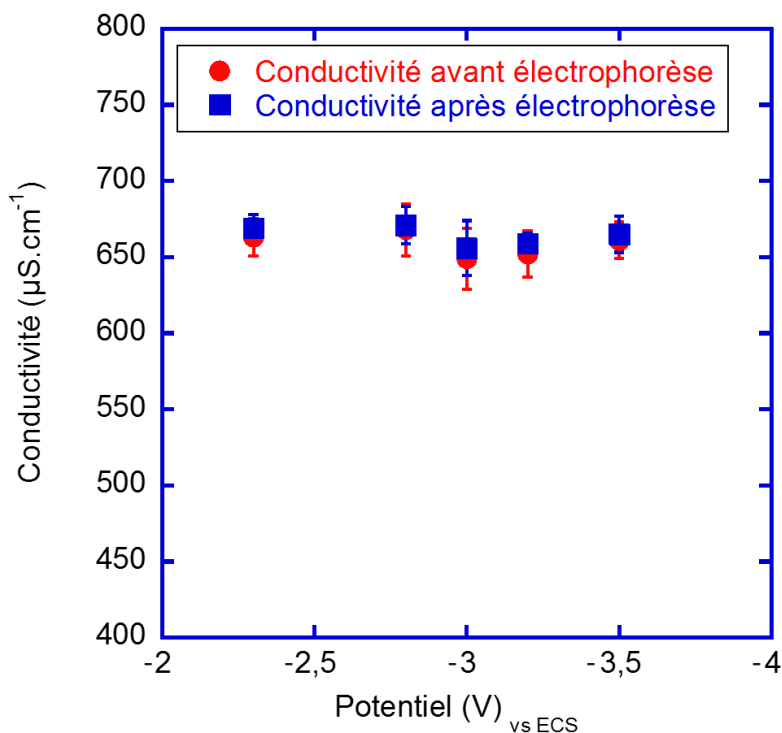
*Tableau III- 2 : Déplacement chimique et taux de condensation obtenus à partir des spectres RMN  $Si^{29}$  pour différents temps d'électrophorèse (0-90 minutes) et sous un potentiel de - 3 V (vs SCE).*

### III.3.2 Étude de la conductivité, du pH et de la viscosité

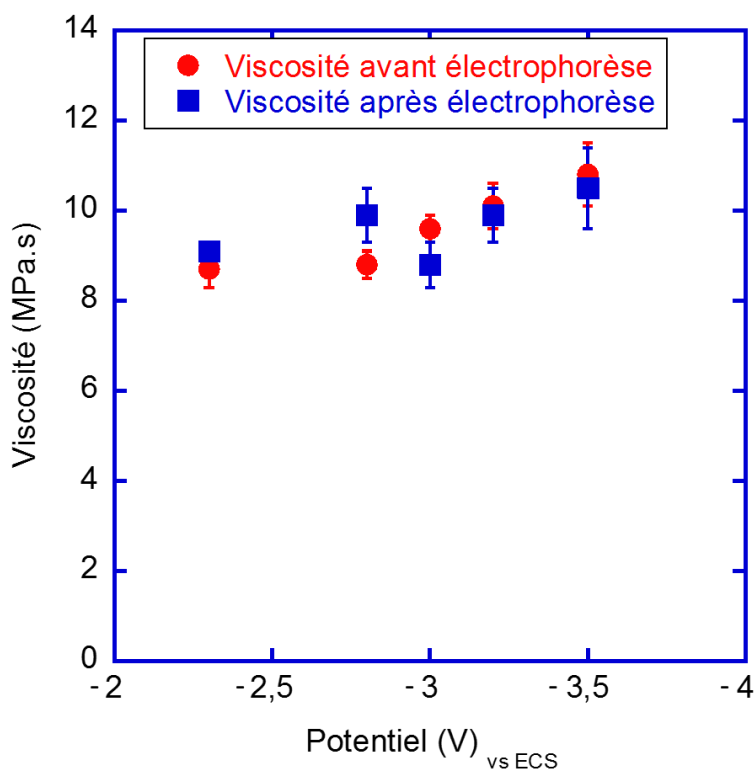
Pour compléter l'étude par RMN, une analyse des propriétés physico-chimiques du sol sous champ électrique a également été réalisée. Pour cette étude, nous avons appliqué dans le sol précurseur ( $[NPs] = 0,51 \text{ mol.L}^{-1}$ ) différents potentiels, compris entre -2,3 V et -3,5 V (vs ECS), pendant 30 minutes. A l'issue de ce laps de temps et dans la gamme de potentiels étudiée, nous avons pu constater que ni le pH, ni la viscosité, ni la conductivité du sol, respectivement de 4 ; 10 mPa.s ;  $650 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , ne sont affectés par le champ électrique (Figures III-16, 17 et 18). Ceci est d'ailleurs en bonne corrélation avec les résultats RMN déjà illustrés plus haut au paragraphe II.3.



*Figure III- 16: Évolution du pH en fonction du potentiel appliqué d'un sol chargé en NPs de boehmite à  $0,51 \text{ mol.L}^{-1}$ , avant (rouge) et après (après) électrophorèse.*



*Figure III- 17* : Évolution de la conductivité en fonction du potentiel appliqué d'un sol chargé en NPs de boehmite à  $0,51\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  avant (rouge) et après (bleue) électrophorèse.



*Figure III- 18* : Évolution de la viscosité en fonction du potentiel appliqué, d'un sol chargé en NPs de boehmite avant (rouge) et après (bleue) électrophorèse.

De façon générale, l'ensemble des résultats montre qu'il n'y a pas de vieillissement du sol sous champ électrique et dans le temps, puisque le calcul du taux de condensation donne une valeur stable de 67 %, quel que soit le temps du procédé électrophorétique. Par ailleurs, les mesures de pH, de conductivité et de viscosité du sol en fonction du potentiel appliqué confirment que les caractéristiques physicochimiques de la dispersion électrophorétique restent stables sous champ électrique.

### **III.4 Conclusions et perspectives**

A l'issue de ces résultats, nous pouvons donc conclure qu'au potentiel de - 3 V (vs ECS), la vitesse de dépôt (et donc l'épaisseur du dépôt en fonction du temps) est parfaitement décrite par la loi de vitesse de Hamaker ; que ce phénomène n'est vraisemblablement pas dû à un vieillissement du sol sous champ électrique mais est le résultat de la migration des particules ainsi que de l'augmentation du pH interfacial (l'électrolyse de l'eau étant présente tout au long du dépôt). A ce potentiel de - 3 V (vs ECS), il est ainsi possible d'obtenir de façon répétable, des dépôts épais, homogènes et d'épaisseurs maîtrisées sur substrat d'alliage d'aluminium par électrophorèse. D'autre part, il a été démontré que les épaisseurs des dépôts augmentent avec la concentration en NPs. A titre d'exemple, des dépôts d'épaisseur trois fois plus importante (de 7,6  $\mu\text{m}$  contre 21  $\mu\text{m}$ ) ont pu être obtenus en doublant uniquement la concentration en NPs vectrices dans le sol de 0,51  $\text{mol.L}^{-1}$  à 0,98  $\text{mol.L}^{-1}$  respectivement. Néanmoins, il semblerait que des potentiels élevés et/ou des temps de dépôt prolongés conduisent à des dépôts d'épaisseur moindre, du fait d'une probable redissolution (partielle) du dépôt. Plusieurs hypothèses peuvent être alors envisagées pour expliquer cette tendance, les plus probables restent celles liées à :

- La production excessive d'hydrogène au cours du dépôt électrophorétique. En effet, en travaillant à partir d'un sol constitué pour plus de moitié d'eau, le phénomène d'électrolyse aux électrodes, à l'origine de ce dégagement gazeux, ne peut être évité et peut alors perturber la croissance du film voire entraîner son décollement. Ce phénomène de redissolution/décollement peut néanmoins être limité en modulant la forme du signal électrique (application d'un potentiel périodique). Le rapport cyclique (RC) du signal, en particulier, semble jouer un rôle clé dans la cinétique de dépôt du



sol hybride en contrôlant, de façon reproductible, les épaisseurs de dépôts. A titre d'exemple, un rapport  $RC = 0,83$  a permis d'obtenir des épaisseurs de dépôt de l'ordre de  $11 \mu\text{m}$ . Toutefois, le régime périodique a montré ses limites puisqu'il n'a pas permis de réduire les irrégularités surfaciques majeures des dépôts obtenus sous potentiel constant.

- Une augmentation importante du pH à l'électrode. En effet, lors de l'électrolyse de l'eau, le dégagement d'hydrogène observé à la cathode s'accompagne d'une production importante d'ion  $\text{OH}^-$  pouvant, à terme, être responsable d'une déstabilisation du sol et/ou des particules à l'interface substrat/sol.

A l'issue de ce chapitre, il semble intéressant d'évaluer les propriétés, en termes de protection à la corrosion, des revêtements hybrides mis en forme par EPD. Les caractérisations associées à ce type d'étude, comme la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), permettront notamment d'évaluer les phénomènes électrochimiques entre les différentes interfaces (celle entre le substrat et l'électrolyte ou encore celle entre les revêtements élaborés par voie sol-gel et l'électrolyte) pour obtenir des informations sur le pouvoir protecteur du film hybride (chargé ou non), lorsque celui-ci est en contact prolongé avec un environnement corrosif. Cette étude fait l'objet du prochain chapitre de ce travail de recherche.

*Références bibliographiques*

- [3] **J B. Cambon, F. Ansart, J P. Bonino**, Progress in Organic Coatings 75 (2012) 486-493.
- [4] **V. Meiffren**, Développement de nouveaux revêtements anti-corrosion sur alliage de zinc par des voies sol-gel en milieu aqueux ou faiblement solvanté (2011) Univ.de Toulouse III.
- [7] **J. Esteban**, Développement par procédé sol-gel de revêtements anticorrosion d'alliages d'aluminium à usage aéronautique (2011) Univ. de Toulouse III.
- [8] **O. Jaubert**, Revêtements hybrides multifonctionnels élaborés par voie sol-gel pour la protection d'alliage d'aluminium pour l'aéronautique (2012) Univ. de Toulouse III.
- [17] **H C. Hamaker**, Transactions of Faraday Society 36 (1940) 279-283.
- [18] **L. Besra, M. Liu** Progress in Materials Science 52 (2007) 1-61.
- [45] **J H. Dickerson, A R. Boccaccini**, Electrophoretic Deposition of Nanomaterials, Springer Science (2012).
- [75] **L. Miao, S. Cai**, Journal of Alloys and Compounds 490 (2010) 422-426.
- [76] **K. Simovic, D. Kicevic**, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 209 (2002) 47-55.
- [77] **B. Ferrari, R. Moreno**, Journal of the European Ceramic Society 17 (1997) 549-556.
- [78] **V O. Kollath, Q. Chen**, Journal of European Ceramic Society 33 (2013) 2715-2721.
- [79] **A. Chavez-Valdez, A. Boccaccini**, Electrochimica Acta 65 (2012) 70-89.
- [80] **L. Besra, T. Uchikoshi, T S. Sukuki**, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 1837-1845.
- [83] **B. Neirinck**, Electrochemical communications 11 (2009) 57-60.
- [84] **T. Yoshioka, A. Chavez-Valdez**, Journal of Colloidal and Interface Science 392 (2013) 167-171.
- [94] **L. Besra, T. Uchikoshi**, Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 1187-1193.
- [99] **A. Marsal, F. Ansart, V. Turq, J P. Bonino**, Surface Coating Technology 237 (2013) 234-240.
- [117] **B E. Yoldas** Journal of. Material Science 10 (1975) 1856-1860.
- [124] **I. Zhitomirsky**, Journal of Material Science 41 (2006) 8186-8195.
- [125] **M J. Juan-Diaz, M. Martinez-Ibanez**, Progress in Organic Coatings 96 (2016) 42-51.



**CHAPITRE IV: CARACTERISATION  
ÉLECTROCHIMIQUE DES REVÊTEMENTS  
ÉLABORÉS PAR VOIE SOL-GEL AVANT  
MISE EN FORME PAR EPD ET  
COMPREHENSION DES MÉCANISMES**



## **IV.1 Caractérisation par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)**

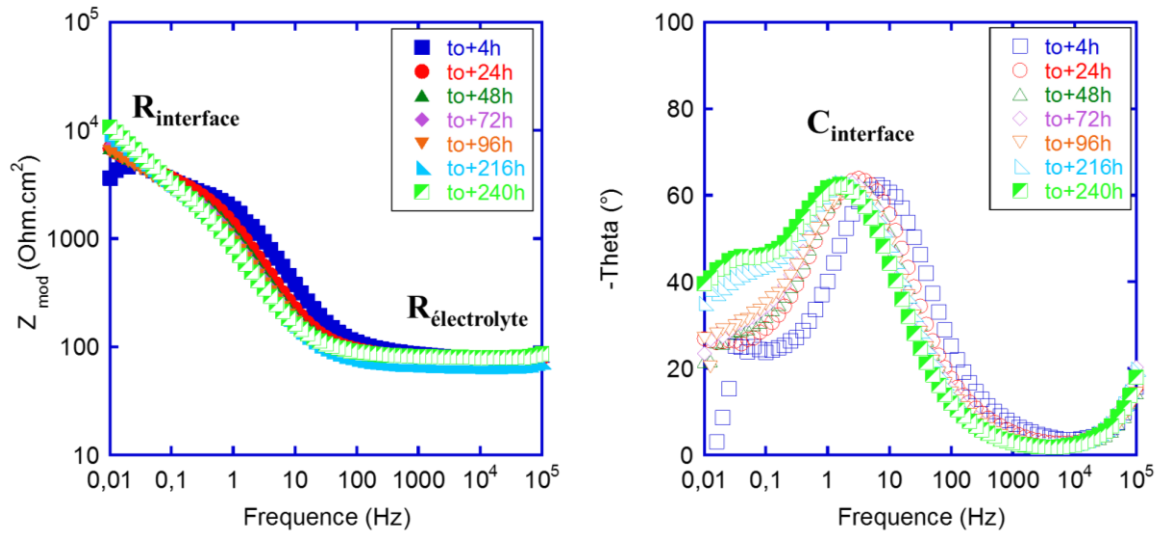
*Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence les paramètres qui permettent de piloter la mise en œuvre des dépôts électrophorétiques et en particulier, leur reproductibilité en termes d'épaisseur et d'homogénéité. Dans cette partie, un des objectifs principaux est d'évaluer leurs performances anti-corrosion par une étude électrochimique approfondie et de corrélérer ensuite ces résultats à la microstructure spécifique des dépôts électrophorétiques. Pour cela, une première évaluation sera réalisée sur le substrat AA 2024-T3 utilisé dans le cadre du consortium avant de se consacrer plus en détails à l'étude du revêtement lui-même et en s'affranchissant donc de l'effet « substrat ». Pour ce faire, une étude parallèle sur substrat Au a été réalisée.*

### **IV.1.1 Sur substrat d'étude AA2024**

#### **IV.1.1.1 Propriétés anti-corrosion des revêtements mis en forme par EPD**

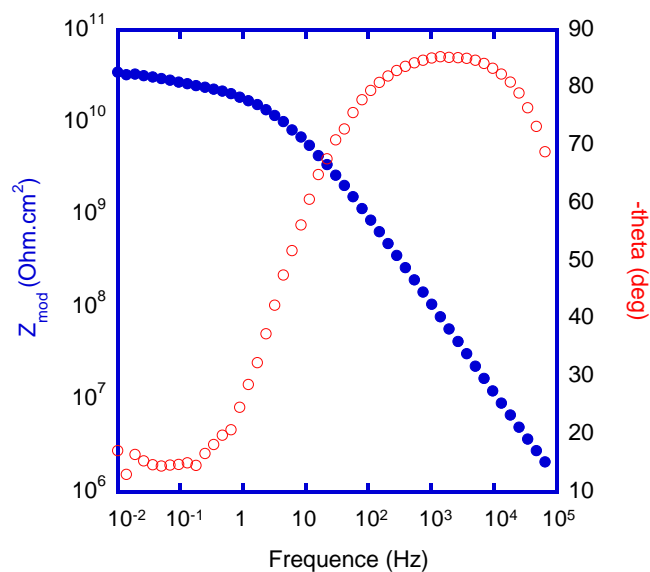
Afin de caractériser électrochimiquement les revêtements mis en forme par EPD et notamment de suivre leur évolution durant une immersion prolongée, des mesures de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) ont été réalisées après plusieurs durées d'immersion dans une solution corrosive de NaCl à 0,05 M.

A titre de comparaison, le substrat d'aluminium nu (non revêtu) a aussi été évalué par SIE après différents temps d'immersion (de  $t_0 + 4$  heures à  $t_0 + 240$  heures) dans le même électrolyte corrosif. Les premiers résultats obtenus après 240 heures d'immersion sont interprétés dans la représentation de Bode de la figure IV-1 ci-dessous. L'étude de ce diagramme révèle une résistance d'interface ( $R_{\text{interface}}$ ) relativement faible de l'ordre de  $10^4$  Ohm.cm<sup>2</sup> ainsi que la présence d'une seule constante de temps visible à moyenne fréquence (10 Hz), pour une phase de  $-60^\circ$ . Dans la littérature, cette constante de temps est attribuée à l'apparition d'une couche d'oxyde passivante à la surface de l'aluminium [126,127]. Pour des temps d'immersion prolongés  $< 216$  heures, on observe l'apparition d'une seconde constante de temps à basse fréquence (0,01 Hz), avec une valeur d'angle de phase de  $-45^\circ$ , associé aux mécanismes de transfert de charge entre le substrat et l'électrolyte, amorçant alors un processus de corrosion [126,128].



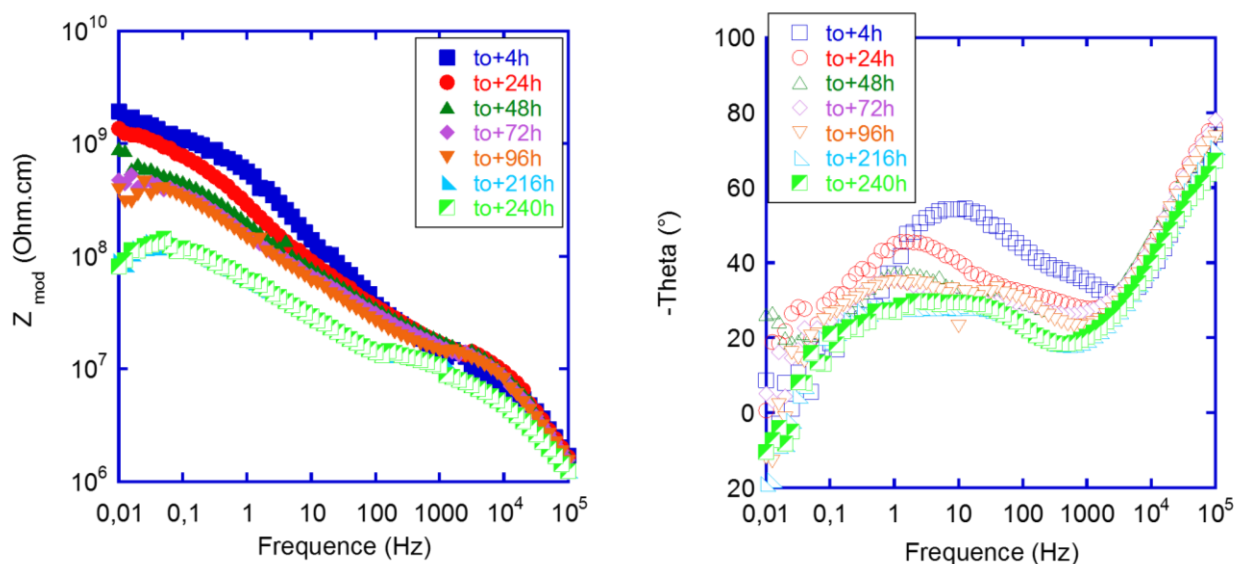
*Figure IV- 1 : Représentation de Bode relative au module d'impédance  $Z$  (à gauche) et au déphasage  $\Theta$  (à droite) d'un substrat d'aluminium non revêtu.*

Dans le cas d'un revêtement protecteur idéal représenté sur la figure IV-2, nous cherchons à obtenir une valeur de module de  $Z$  la plus élevée possible à faible fréquence, associée à un décalage de la constante de temps à haute fréquence. Par ailleurs, le système de protection doit être suffisamment barrière pour faire disparaître ou retarder les constantes de temps à basse et moyenne fréquence, lesquelles sont relatives à la réactivité du substrat dans l'électrolyte corrosif.



*Figure IV- 2 : Représentation de Bode du module de l'impédance  $Z$  et du déphasage ( $\Theta$ ) d'un revêtement protecteur idéal.*

A l'issue de ces premières considérations, les revêtements obtenus par EPD ont ensuite été évalués à l'aide de la SIE après différents temps d'immersion compris entre  $t_0 + 4$  heures et  $t_0 + 240$  heures dans l'électrolyte corrosif (mêmes conditions que pour l'aluminium nu). Comme nous l'avons souligné dans le chapitre III, l'application des différents paramètres électrophorétiques, relatifs à l'équation de Hamaker, permet d'obtenir des systèmes microstructuralement très variés. Nous avons donc essentiellement focalisé notre étude sur l'un de ces paramètres, en l'occurrence la concentration en NPs dans le sol précurseur, pour suivre la réponse électrochimique des revêtements ainsi obtenus. Pour ce faire, trois systèmes ont été étudiés ; le premier est relatif à un dépôt obtenu à partir d'un sol non chargé (Figure IV-3). Le second et le dernier système sont relatifs à des revêtements obtenus à partir de sols moyennement ( $[NPs]=0,51 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (Figure IV-4) et hautement chargés en NPs ( $[NPs]=0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (Figure IV-5) respectivement. De façon à s'affranchir du paramètre épaisseur et ne raisonner que sur les performances de la couche à iso-épaisseur, toutes les représentations SIE des films seront à présent ramenées en Ohm.cm et nous discuterons dorénavant en résistivité notée  $\rho$ .



*Figure IV- 3 : Représentation de Bode du module de l'impédance  $Z$  et du déphasage ( $\Theta$ ) d'un revêtement hybride obtenu par EPD à partir d'un sol non chargé en particules de boehmite.*



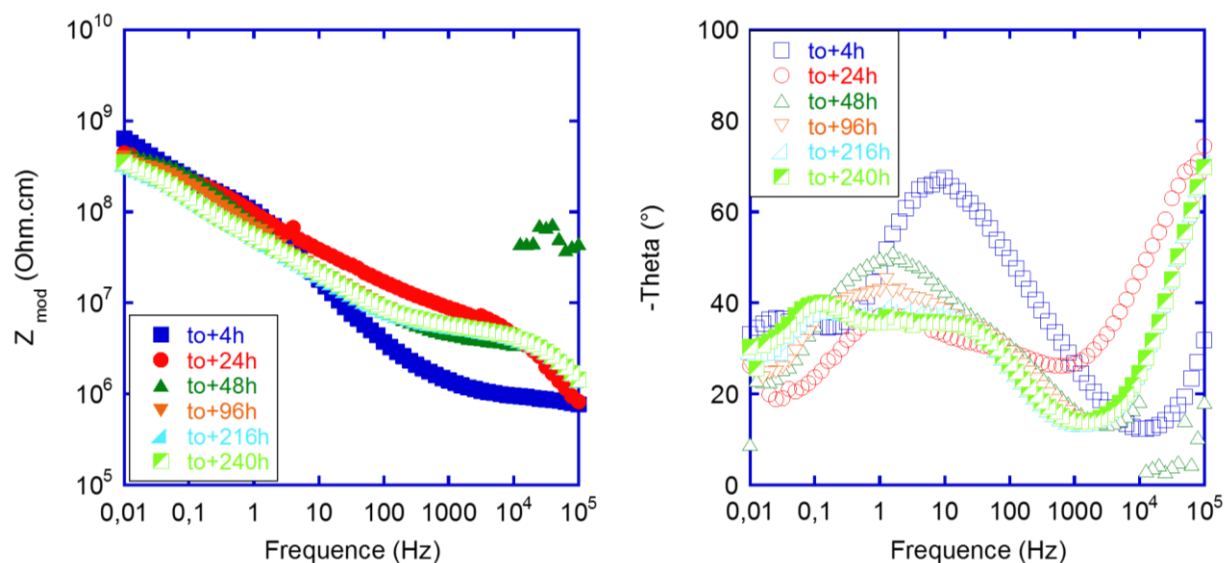


Figure IV- 4 : Représentation de Bode du module de l'impédance  $Z$  et du déphasage ( $\Theta$ ) d'un revêtement obtenu par EPD sur AA à partir d'un sol chargé à  $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$  en particules de boehmite.

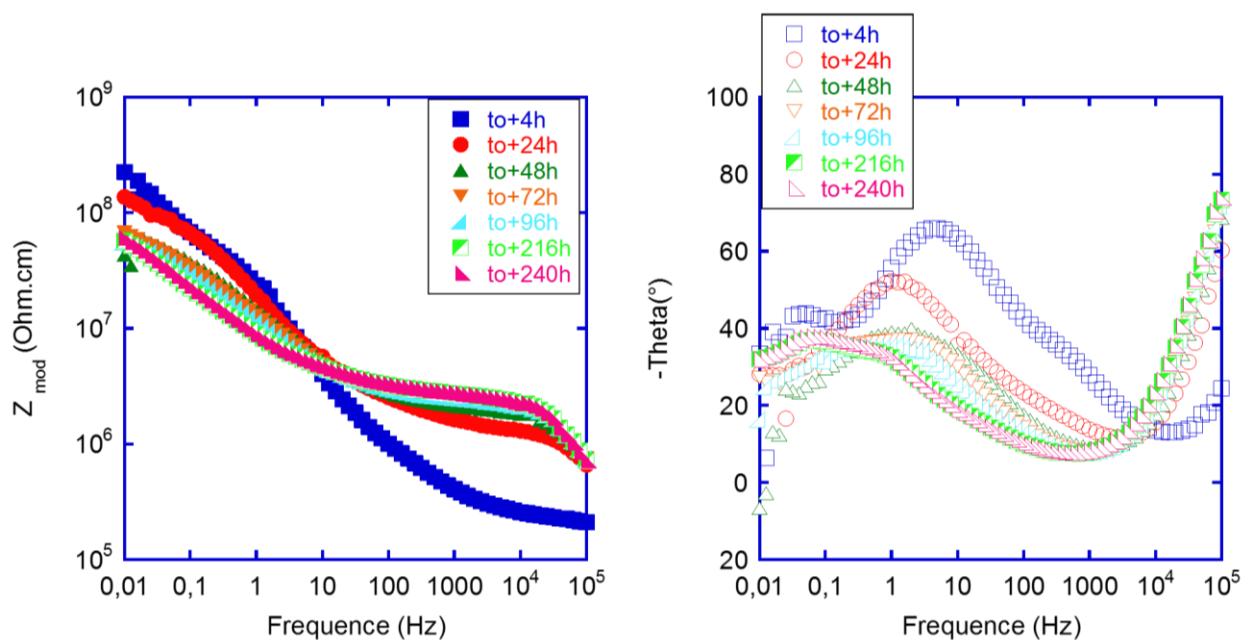


Figure IV- 5 : Représentation de Bode du module de l'impédance  $Z$  et du déphasage ( $\Theta$ ) d'un revêtement hybride obtenu par EPD sur AA à partir d'un sol chargé à  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$  en particules de boehmite.

De façon générale, les diagrammes obtenus en représentation de Bode (Figures IV-3, IV-4 et IV-5) mettent en évidence, quel que soit le système étudié, une augmentation de la valeur du module d'impédance  $Z$  à basse fréquence (0,01Hz) par rapport à celle de l'aluminium nu (Figure IV-1). Les films hybrides ainsi mis en forme constituent donc, pour le substrat d'aluminium, une interface protectrice vis-à-vis de l'électrolyte corrosif. Néanmoins, dès 4 heures d'immersion, est observée une dégradation rapide du système de protection, caractérisée par la chute d'une décade du module de l'impédance  $Z$  à basse fréquence. Les systèmes non chargés et hautement chargés en NPs par exemple, passent notamment de  $2 \cdot 10^9$  Ohm.cm et  $4 \cdot 10^8$  Ohm.cm à  $t_0 + 4$  heures, à  $10^8$  Ohm.cm et  $6 \cdot 10^7$  Ohm.cm après 240 heures d'immersion respectivement. Pour le système moyennement chargé en NPs, les valeurs du module de l'impédance  $Z$  se maintiennent autour de  $6 \cdot 10^8$  Ohm.cm, même après des immersions prolongées ( $> 240$  heures). Aussi, au vu des représentations de Bode, cette chute peut être attribuée à une certaine perméabilité du revêtement hybride dans le temps et à la formation, à l'interface, d'une couche de faible résistivité. Effectivement pour chacun des systèmes, si nous observons la représentation de Bode relative au déphasage, nous constatons, dès 4 heures d'immersion, la présence d'une constante de temps à moyenne fréquence (10 Hz) traduisant un faible effet barrière du revêtement avec la formation, à l'interface substrat-dépôt, d'une couche non passivante. En effet, l'angle de déphasage associé à cette constante de temps se déplace vers les basses fréquences (1 Hz) avec le temps d'immersion. Parallèlement à ce déplacement, est associée une diminution de la valeur de l'angle de phase de  $-55^\circ$  à  $-20^\circ$  à  $-65^\circ$  à  $-40^\circ$  pour le système sans particules et pour les systèmes chargés respectivement. Enfin, à basse fréquence (0,01 Hz), l'apparition d'une troisième constante de temps pour les durées d'immersions prolongées ( $> 216$  h), est associée à la boucle capacitive de l'interface substrat/revêtement [129]. L'ensemble des derniers points évoqués tend à indiquer qu'il n'existe plus de couche (hybride ou passivante) capable de s'opposer au processus de corrosion, qui semble d'ores et déjà s'amorcer [126,128,130].

En conclusion, l'évolution des représentations de Bode, associée aux systèmes « Al nu » et « Al + revêtement hybride » montre, dès les premières heures d'immersion, une dégradation rapide des propriétés barrières de chaque système. Les chutes du module d'impédance  $Z$  à basse fréquence et l'apparition de constantes de temps, relatives à la réactivité de surface du substrat à électrolyte corrosive, confirment bien la perméabilité du système de protection [131] mis en forme par EPD. Cette perméabilité semble d'autant plus

importante pour les systèmes non chargés et hautement chargés en NPs. Pour un système moyennement chargé cette perméabilité est existante mais moins élevée. Il semblerait donc qu'il existe une concentration optimale en NPs qui soit capable de retarder l'attaque du système en milieu agressif. En effet, dans la littérature [129,132], il est reporté que la concentration optimale en particules inorganiques incorporées au sein d'une structure sol-gel est approximativement de 20 % massique. A cette concentration optimale, les particules colloïdales n'affectent pas les propriétés barrières du film, allant même jusqu'à les améliorer. Au-delà, le revêtement sol-gel est susceptible de former une structure poreuse.

Toutefois, une cartographie EDX des systèmes (AA+ revêtement hybride chargé ou non), couplée à des images de microscopie électronique en transmission à haute résolution (ARM), a montré une présence accrue du Cu à l'interface substrat/revêtement (Figure IV-6), pouvant aussi expliquer la faible tenue en corrosion de ces dépôts. Une étude complémentaire menée sur des substrats d'aluminium décapés (ayant subi uniquement le traitement de surface décrit au chapitre II.I.2) a révélé l'accumulation de précipités intermétalliques de cuivre de type  $\text{AlCu}$  et  $\text{AlCuMnFe}$  à leur surface (Figure IV-7). Il semblerait donc qu'au cours de la préparation de surface, ces précipités soient déchaussés puis déplacés et soient responsables, à terme, d'une dégradation du système de protection (corrosion localisée par piqûres) (Figure IV-8).

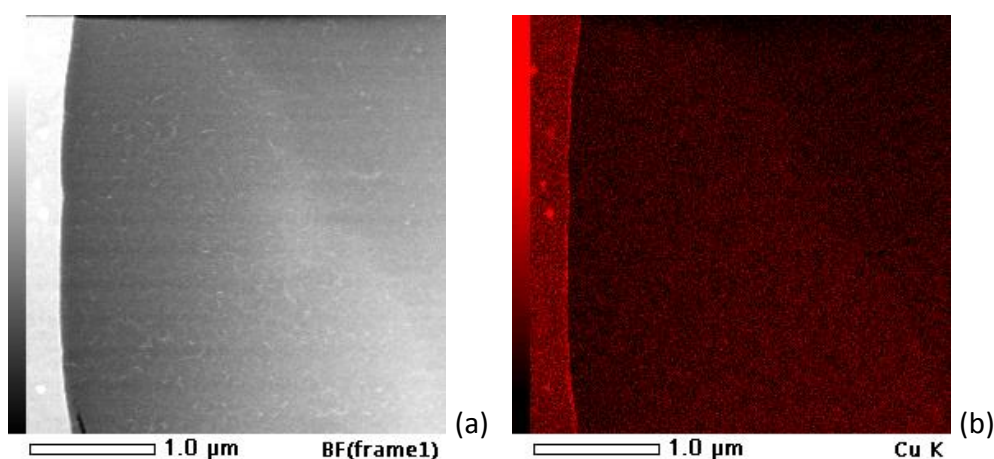


Figure IV- 6 : (a) Clichés de microscopie électronique en transmission à haute résolution d'un revêtement hybride obtenu par EPD à partir d'un sol chargé en particules de boehmite ( $[\text{NPs}] = 0,51 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et (b) son analyse EDX complémentaire révélant la présence de cuivre à l'interface substrat/revêtement.

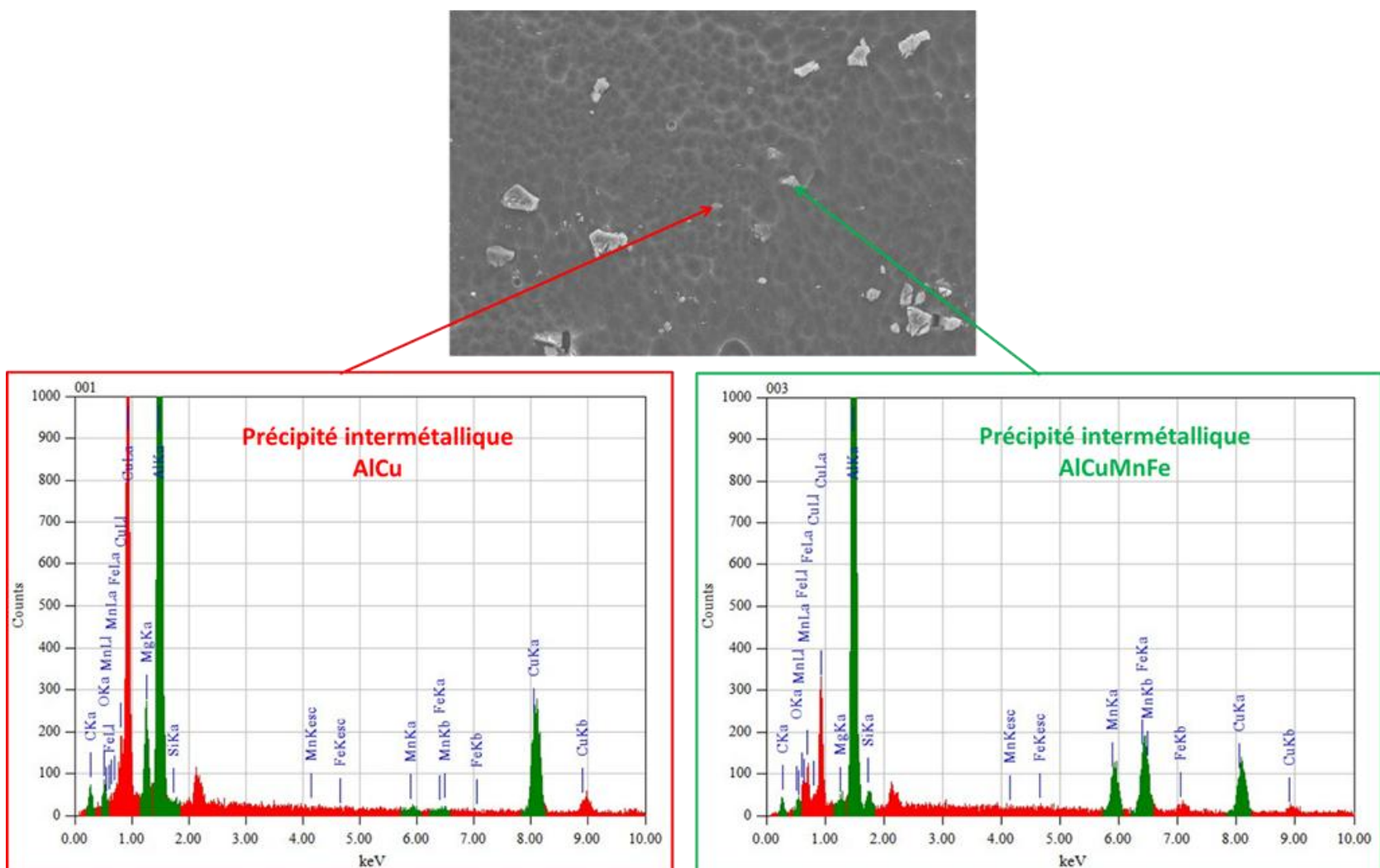
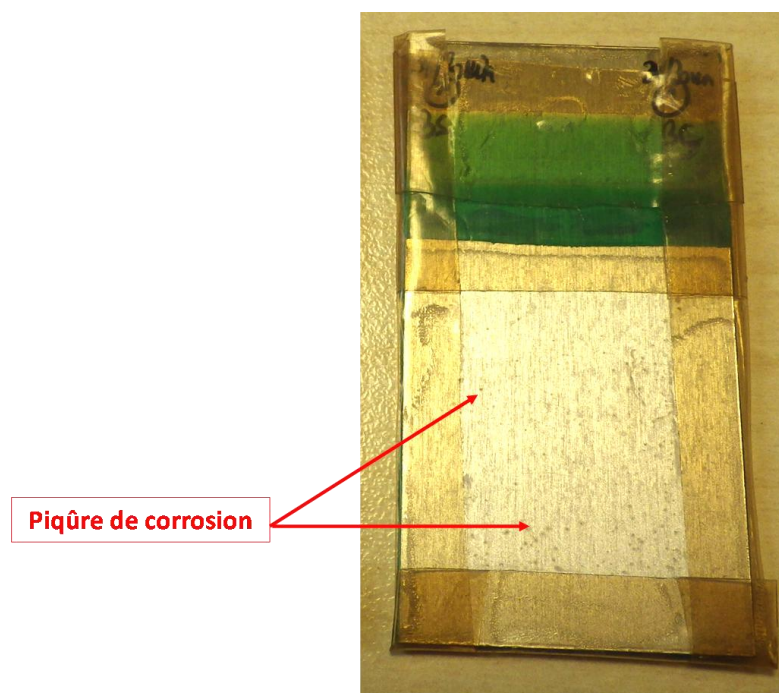


Figure IV-7: Analyse EDX de la surface d'un alliage d'aluminium décapé (ayant uniquement subi un traitement de surface)



*Figure IV- 8 : Photographie d'un revêtement hybride mis en forme par EPD, sous une tension de -3V (vs ECS), pendant 30 minutes, dans un sol concentré à 0,89 mol.L<sup>-1</sup> en particules de boehmite et ayant été exposé pendant 72h au brouillard salin.*

Il convient donc, pour la suite de notre étude, de s'affranchir du substrat d'aluminium et de s'orienter vers un système moins réactif afin que l'on puisse réellement isoler et mettre en évidence, ou non, cette perméabilité de couche.

#### **IV.1.1.2 Limite du système (AA2024 + revêtement hybride) : vers un substrat inerte**

Tout laisse à penser que les revêtements mis en forme par EPD présentent une certaine perméabilité à l'électrolyte et qu'une concentration optimale en particules est nécessaire au système pour retarder ce phénomène. Néanmoins, comme nous venons de le voir sur substrat d'alliage d'aluminium AA2024, la réponse électrochimique du système (AA+ revêtement) est relative non seulement au film, mais aussi au substrat par :

- La présence d'une interface réactive (due aux précipités intermétalliques de type AlCu, Al<sub>2</sub>Cu, Mg<sub>2</sub>Si etc... pouvant être, à terme, des sites préférentiels de corrosion) [133,134,135]).
- La diffusion des produits de corrosion, éventuellement formés, à travers ce film.
- La présence d'une couche d'oxyde d'alumine, naturellement formée à la surface de l'alliage.

L'objectif du travail qui suit est de caractériser les propriétés « barrières » intrinsèques du film déposé par différentes techniques : spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), voltammétrie cyclique sur électrode tournante, nanoindentation. **Pour ce faire, cette étude a été réalisée sur substrat d'or présentant l'avantage, par rapport à l'aluminium, d'être électrochimiquement stable.** Le substrat d'or consiste en une couche d'or déposée par pulvérisation sur une lame de verre. Cette opération est effectuée en deux étapes : une première de dégraissage et décapage de la lame de verre ; une seconde relative au dépôt parler.

## IV.1.2 Sur substrat modèle Au

### IV.1.2.1 Préparation des « substrats »

#### IV.1.2.1.1 Dégraissage et décapage des lames de verre

Les lames de verres sont, dans un premier temps, plongées dans un bain d'eau contenant du DECON 90 (détergent) à 5% en volume et mises sous ultrasons pendant 30 minutes. Les lames de verre sont ensuite rincées à l'eau ultra pure (UP) déminéralisée pendant 30 secondes. Elles sont ensuite immergées dans un mélange d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (1 : 1 en volume) pendant 20 minutes. Finalement, les lames de verre sont à nouveau rincées à l'eau ultra pure pendant 30 secondes et enfin, séchées sous azote comprimé.

#### IV.1.2.1.2 Dépôt d'or sur lames de verre

Les dépôts d'or ont été obtenus par PVD (Physical Vapor Deposition ou dépôt physique en phase vapeur) à partir d'un Cressington Sputter Coater 108 Auto (contrôleur d'épaisseur MTM 20). Le temps de métallisation a été fixé à 150 secondes, ce qui correspond à une épaisseur d'or de l'ordre de 150 nm (vitesse de dépôt de 1 nm/ s).

### **IV.1.2.2 Mise en forme des revêtements : influence de la concentration en NPs**

#### IV.1.2.2.1 Montage

Un montage à 3 électrodes, relié à un potentiostat/galvanostat (EC-LAB BIOLOGIC potentiostat), est utilisé pour mettre en forme les revêtements par EPD. Ce montage comprend :

- Une électrode de travail ( $E_{we}$ ) constituée d'une lame de verre dépolie et préalablement métallisée à l'or par PVD. La surface de dépôt est de  $300 \text{ mm}^2$  (15 mm x 20 mm).
- Une contre électrode ( $E_{ce}$ ) en platine de  $1650 \text{ mm}^2$ .

Les deux électrodes sont placées parallèlement l'une à l'autre et sont séparées par une distance de 1,5 cm.

- Une électrode au calomel saturé (ECS) servant d'électrode de référence est ensuite placée à proximité de l'électrode de travail (potentiel vs ECS).

Les dépôts obtenus par EPD ont été réalisés en mode chronoampérométrie, soit à un potentiel constant de -3 V (vs ECS) durant 30 minutes.

Des dépôts ont été réalisés pour différentes concentrations en particules de boehmite, comprises entre 0 et  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le retrait du substrat de la solution est effectué à une vitesse constante de 6,5 mm/min.

Enfin, après chaque dépôt électrophorétique, les échantillons subissent un traitement thermique incluant une étape de séchage de 1 heure à  $50^\circ\text{C}$  suivie d'une étape de densification de 4 heures à  $110^\circ\text{C}$ .

#### IV.1.2.2.2 Dénomination des différents systèmes étudiés

Comme pour l'aluminium (paragraphe IV.1.1 de ce chapitre), cette étude a été menée pour différentes concentrations en NPs de boehmite :  $0 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ . Afin de déterminer l'influence du champ électrique, pour chaque concentration en NPs, il a été réalisé des dépôts sans et avec champ électrique. Dans le premier cas, il s'agit donc d'un simple dépôt par trempage-retrait (TR). Par souci de clarté, il est reporté dans le tableau IV-1 la dénomination des échantillons selon les conditions opératoires appliquées.

	sans NPs	[NPs]= $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$	[NPs]= $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$
<b>Dépôt par Trempage-Retrait (TR)</b>	<b>TR-0</b>	<b>TR-0,63</b>	<b>TR-0,89</b>
<b>Dépôt par Electrophorèse (EPD)</b>	<b>EPD-0</b>	<b>EPD-0,63</b>	<b>EPD-0,89</b>

*Tableau IV- 1 : Tableau Récapitulatif des essais réalisés sur substrat d'or*

Enfin, l'échantillon de référence – il s'agit d'un substrat d'or sans dépôt – est référencé sous la dénomination Au-Ref.

#### IV.1.2.3 Discussions

##### IV.1.2.3.1 Caractérisations morphologiques et topographiques des revêtements mis en forme sur substrat d'Au à partir des différents sols chargés

Sur la figure IV-9 (a), nous pouvons voir, comme dans le cas d'un revêtement obtenu sur substrat d'aluminium, que la charge en NPs dans le sol de dépôt influence fortement l'épaisseur des revêtements lorsque ces derniers sont mis en forme par EPD. En effet, des dépôts de  $21,7 \mu\text{m}$  ( $\pm 0,5 \mu\text{m}$ ) ont ainsi pu être obtenus à partir d'un sol contenant une concentration en boehmite de  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$  (essais EPD-0,89) contre seulement  $6,3 \mu\text{m}$  ( $\pm 1,0 \mu\text{m}$ ) dans le cas d'un sol contenant une concentration en NPs= $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$  (essais EPD-0,63) et  $1,6 \mu\text{m}$  ( $\pm 0,6 \mu\text{m}$ ) en l'absence de NPs (essais EPD-0). En revanche, les dépôts obtenus par simple trempage-retrait (TR) conservent des épaisseurs relativement similaires,

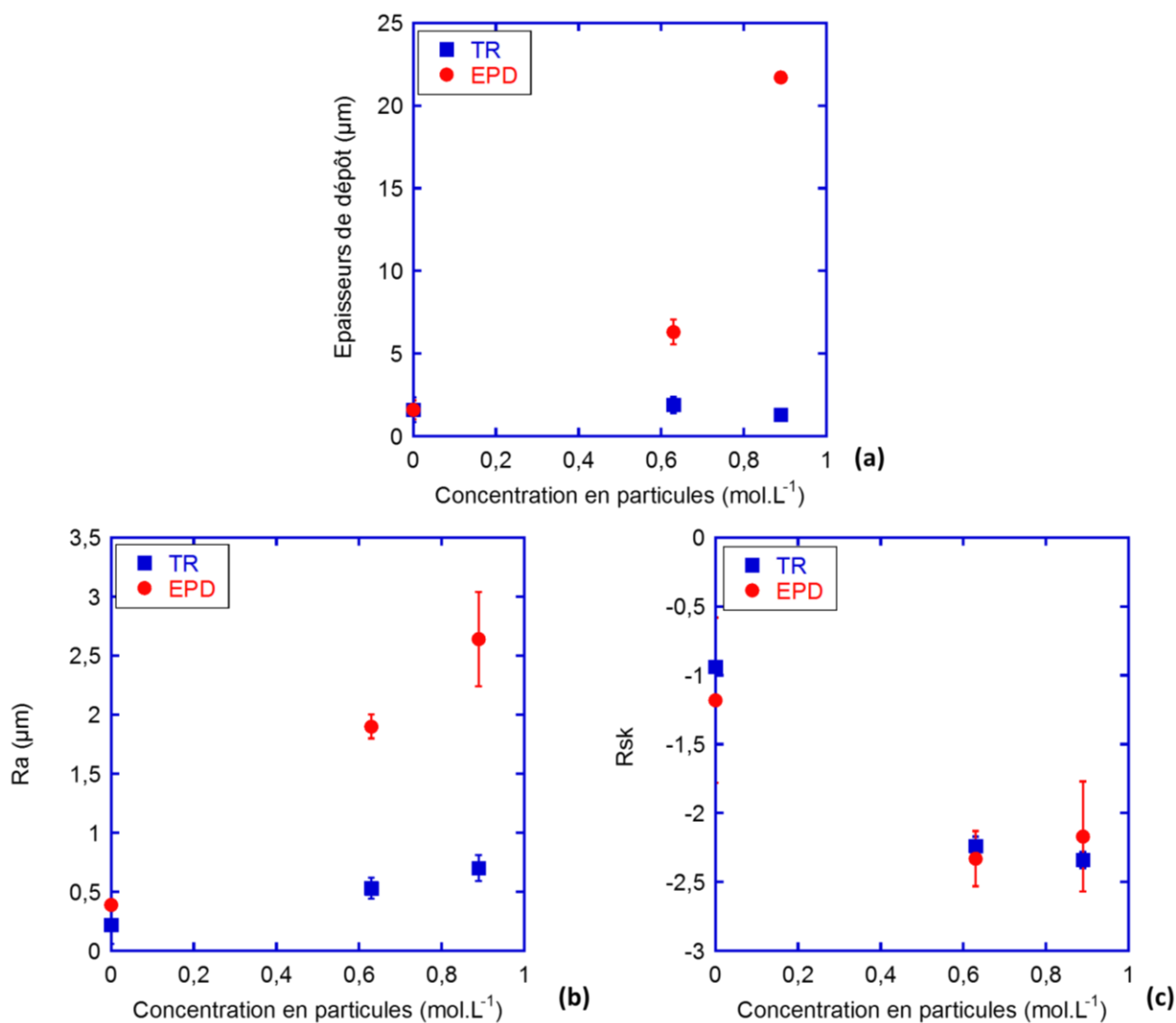


comprises entre 1 et 2  $\mu\text{m}$  ( $\pm 0,5 \mu\text{m}$ ), et ce, quelle que soit la concentration en boehmite dans le sol de départ. Il semblerait donc que la technique de mise en forme par EPD constitue, une fois encore, un moyen de réaliser des revêtements plus épais lorsque ceux-ci sont déposés à partir de sol chargé en NPs vectrices. Aussi, de façon à caractériser la surface des revêtements ainsi mis en forme, des observations complémentaires ont été menées à l'aide d'un microscope optique 3D et d'un profilomètre interférométrique 3D. A titre de comparaison, cette étude a également été menée sur l'échantillon de référence Au-Ref (substrat d'or sans dépôt) recouvert d'une épaisseur d'or de 159  $\mu\text{m}$  ( $\pm 13 \mu\text{m}$ ). Les résultats obtenus pour ce dernier échantillon ont montré une rugosité ( $R_a$ ) moyenne de 0,74  $\mu\text{m}$  ( $\pm 0,2 \mu\text{m}$ ) et une asymétrie de profil ( $R_{sk}$ ) de -2,43 ( $\pm 0,5$ ).

Aussi, pour l'ensemble des essais du tableau IV-1, les observations morphologiques au Microscope Optique 3D ont révélé la présence d'irrégularités de surface importantes, en particulier pour les revêtements mis en forme par EPD (présence de fissures) (Annexe IV-1 colonne du milieu). Ces irrégularités avaient d'ailleurs déjà été observées pour les revêtements mis en forme sur AA (partie I.3 du chapitre III) par cette même technique de dépôt, ce qui souligne bien qu'elles sont intrinsèques au procédé électrophorétique. Néanmoins, ces irrégularités ne concernent que l'extrême surface du revêtement (quelques nanomètres à quelques microns) puisque les analyses en coupe de l'échantillon montrent des dépôts uniformes et homogènes sur toute leur épaisseur (Annexe IV-1 colonne de gauche).

L'étude par interférométrie a ensuite permis d'extraire les paramètres géométriques et statistiques de la surface analysée, tels que  $R_a$  (Rugosité moyenne) (Figure IV-9 (b)) et  $R_{sk}$  (asymétrie de la distribution des hauteurs) (Figure IV-9 (c)). L'étude de la rugosité arithmétique moyenne ( $R_a$ ) révèle que la surface des dépôts mis en forme par trempage-retrait (Essais TR-0 à TR-0,89) a une rugosité comparable à celle de l'or seul ( $R_a$  compris entre 0,38 et 0,66  $\mu\text{m}$  contre 0,74  $\mu\text{m}$  pour Au), ce qui illustre bien que le revêtement mis en forme, via cette technique, épouse parfaitement la topographie (surface rugueuse) du substrat sous-jacent. Les rugosités des revêtements mis en forme par EPD sont, quant à elles, trois à cinq fois plus élevées que celles obtenues par TR, en particulier pour les systèmes chargés en NPs. Dans le cas des systèmes non chargés, cette différence de rugosité entre les deux techniques de dépôt, n'est pas appréciable et peut notamment s'expliquer par les épaisseurs de dépôt relativement proches. Finalement, les valeurs de  $R_{sk}$  associées, soulignent que ces

irrégularités de surface correspondraient majoritairement à des creux ( $R_{sk}$  négatif). Dans le cas des revêtements mis en forme par TR, ces creux sont associés aux faibles épaisseurs des films, lesquels épousent parfaitement la topographie du substrat sous-jacent. Dans le cas des films mis en forme par EPD, les dépôts obtenus sont plus épais et les creux observés proviennent alors des fissures, uniquement présentes à l'extrême surface des films.



*Figure IV-9 : Evolution (a) de l'épaisseur de dépôt ; (b) de la rugosité  $R_a$  et (c) du paramètre  $R_{sk}$  en fonction de la concentration en particules dans le sol précurseur pour des revêtements obtenus par TR (en bleu) et EPD (en rouge).*

Cette étude optique et topographique des revêtements hybrides sur Au révèle des irrégularités de surface importantes, d'autant plus grandes que le système est chargé en particules,

notamment pour les revêtements mis en forme par EPD. Les origines de cette rugosité surfacique sont nombreuses et trouvent une première explication dans l'évaporation du solvant au cours du séchage. Sarkar et al. [136] ont déjà évoqué cette idée, dans leurs travaux pour l'obtention de films céramiques à haute performance (piles à combustible à oxyde solide par exemple) par EPD, en expliquant notamment que l'apparition de cette rugosité après séchage serait due aux forces de capillarité du solvant et au taux d'évaporation de ce dernier. En effet, lorsqu'un revêtement obtenu par voie humide est soumis à un gradient de températures, le départ du solvant crée des contraintes internes dans le film d'autant plus importantes que le solvant possède une forte tension de surface et un fort taux d'évaporation, pouvant ainsi provoquer l'apparition de fissures. De plus, l'épaisseur du film participe également à ces irrégularités surfaciques, puisque les contraintes internes développées au sein d'un revêtement sont d'autant plus grandes que ce dernier est épais, ce qui est particulièrement vrai pour les dépôts électrophorétiques dans notre cas (épaisseurs des dépôts 3 à 10 fois plus importantes que ceux obtenus par TR).

A l'issue de ces premières constatations, nous avons ensuite cherché, comme pour l'aluminium (paragraphe IV.1.1 de ce chapitre), à évaluer les propriétés barrières des films réalisés à partir de solutions de boehmite de différentes concentrations. Il est important de noter ici qu'évaluer les propriétés barrières des films réalisés revient en quelque sorte à mesurer leur perméabilité. Pour cela, une étude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) a d'abord été menée.

#### IV.1.2.3.2 Réponses électrochimiques des différents systèmes étudiés

##### *IV.1.2.3.2.1 Réponse électrochimique de l'Au nu*

Sur la figure IV-10, est présentée la variation de l'impédance en représentation de Nyquist, entre 100 kHz et 10 mHz, du substrat de référence (Au-Ref.), en fonction du temps d'immersion dans une solution aqueuse de NaCl à 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

Dans le domaine de fréquences étudié et pour des temps d'immersion compris entre  $t_0 + 4$  heures et  $t_0 + 72$  heures, le comportement de Au-Ref est parfaitement modélisé (Figure IV-

10, lignes en pointillées) en utilisant le modèle classique de Randles de l'interface électrochimique, sans limitation diffusionnelle [137] (Figure IV-11).

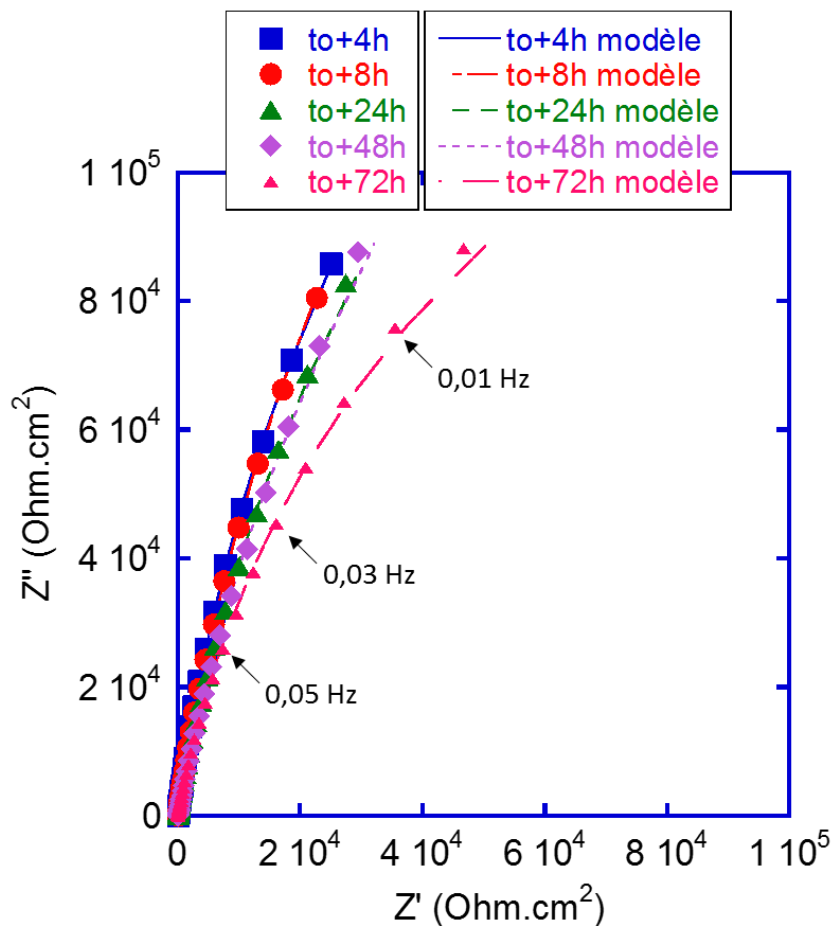


Figure IV- 10 : Représentation de Nyquist du système et du modèle (traits pointillés) de Au-Ref, pour différents temps d'immersion.

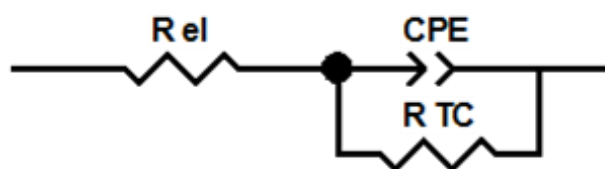


Figure IV- 11 : Représentation schématique du circuit électrique équivalent (CEE) associé aux interfaces électrochimiques.

Où :

- $R_{el}$ , correspond à la résistance de l'électrolyte exprimée en  $\Omega$ .
- CPE (Constant Phase Element) est une composante du CEE caractérisée par une valeur de  $Q$  ( $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$ ) et de  $n$  (sans unité) et servant à modéliser une capacité (diélectrique) imparfaite. L'impédance d'une CPE est définie par la relation suivante  $Z_{CPE} = 1/Q \cdot (j\omega)^n$  (avec,  $j = \sqrt{-1}$  l'unité imaginaire et  $\omega = 2\pi f$  la fréquence angulaire) [138].

Dans ce dernier cas, cette capacité correspond à celle de la double couche électrochimique formée à l'interface entre l'or et l'électrolyte corrosif. Cette interface, électriquement perturbée, n'étant pas parfaitement lisse et homogène (lame de verre rugueuse) est considérée comme non-idéale. Une CPE est alors utilisée en spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour modéliser l'écart à l'idéalité de ce diélectrique par rapport à une capacité parfaite (notée  $C$ ).

Il est ensuite possible de passer de l'une à l'autre par l'équation IV-1 suivante [139] :

$$C = Q^{1/n} R^{(1-n/n)} \quad (\text{Eq. IV-1})$$

- $R_{TC}$ , correspond à la résistance de transfert de charge exprimée en  $\Omega$ .

Finalement, les résultats du modèle associé à cet essai (annexe IV-4), permettent d'extraire une valeur de résistance de transfert de charge de  $200 \text{ kOhm} \cdot \text{cm}^2$ , pour des temps d'immersion inférieurs à 72 heures, ainsi qu'une valeur de capacité de double couche ( $C_{dc}$ ) de  $41,5 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Cette dernière valeur est d'ailleurs comparable à celle rencontrée dans la littérature pour ce type d'électrolyte ( $10\text{-}60 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) [140,141].

La même étude électrochimique a été réalisée sur substrat d'or recouvert d'un dépôt issu du sol (Essais TR-0 à EPD-0,89 voir tableau IV-1), après des temps d'immersion allant jusqu'à 72 heures. Pour chacun de ces systèmes, deux types d'études ont été menés :

- Une étude sur l'influence de la méthode de mise en forme (TR et EPD),
- Une étude sur l'influence de la concentration en NPs dans le film.

IV.1.2.3.2.2 Réponse électrochimique des systèmes revêtus

a) Influence de la méthode de mise en forme

Deux méthodes de mise en forme seront étudiées ici : respectivement le trempage-retrait en partie i) et l'électrophorèse dans la partie ii).

i) Par Trempage –Retrait (TR)

Sur les figures IV-12, IV-13 et IV-14 (gauche), sont présentés les diagrammes de Nyquist obtenus respectivement pour les échantillons TR-0, TR-0,63 et TR-0,89 obtenus par simple trempage-retrait (TR) ; sur ces mêmes figures (encadré jaune à droite), un zoom de la partie haute fréquence est présenté.

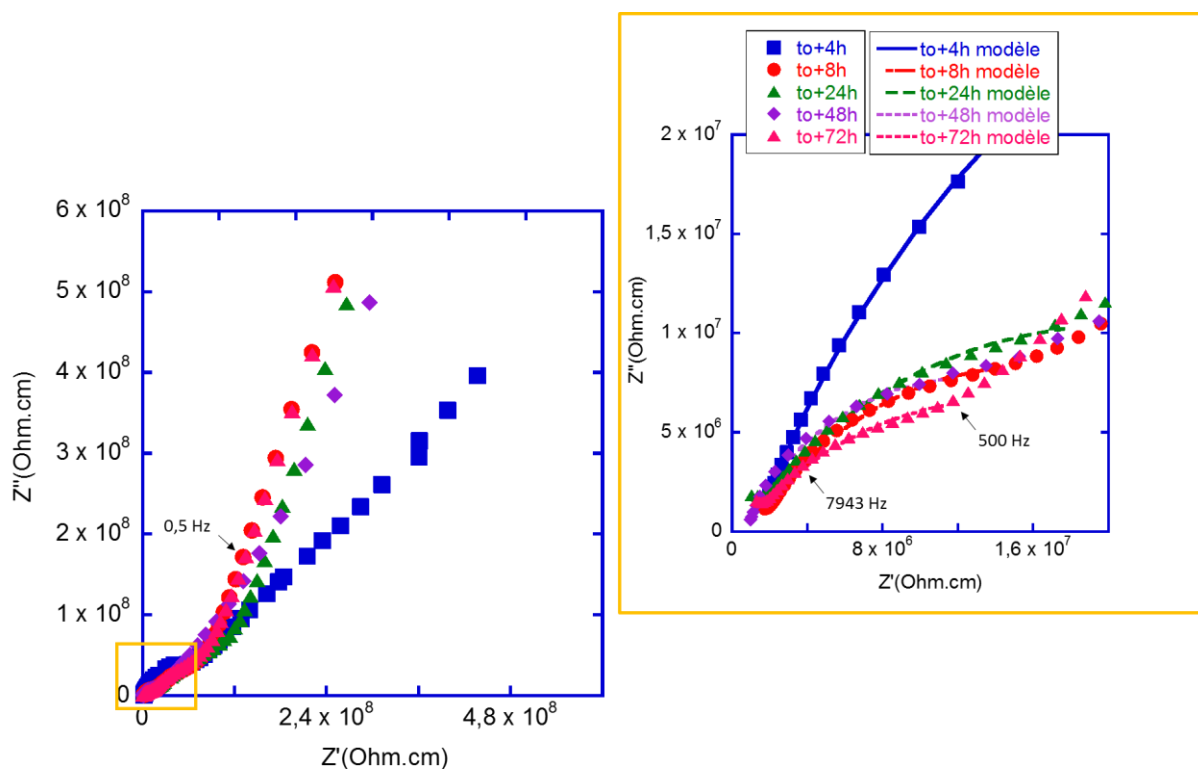


Figure IV- 12 : Représentation de Nyquist de l'essai TR-0 et du modèle (traits en pointillés de l'encadré jaune), pour différents temps d'immersion.

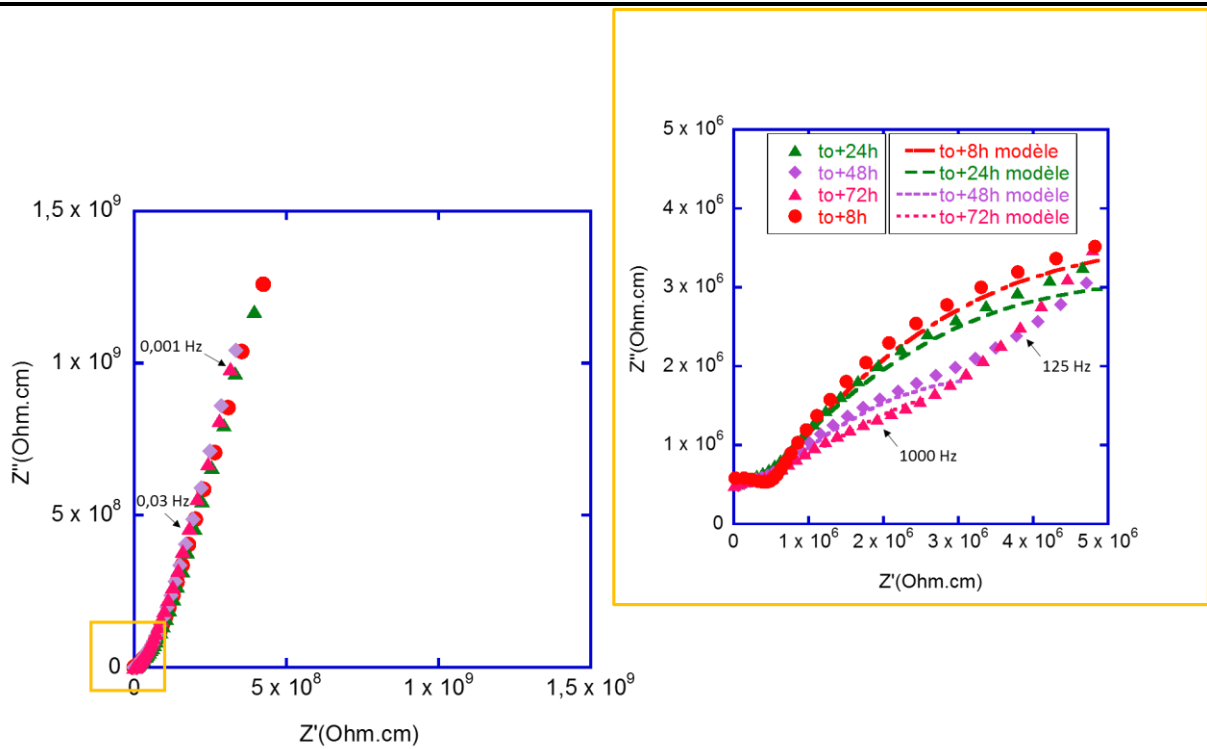


Figure IV- 13 : Représentation de Nyquist de l'essai TR-0,63 et du modèle (traits en pointillés de l'encadré jaune), pour différents temps d'immersions.

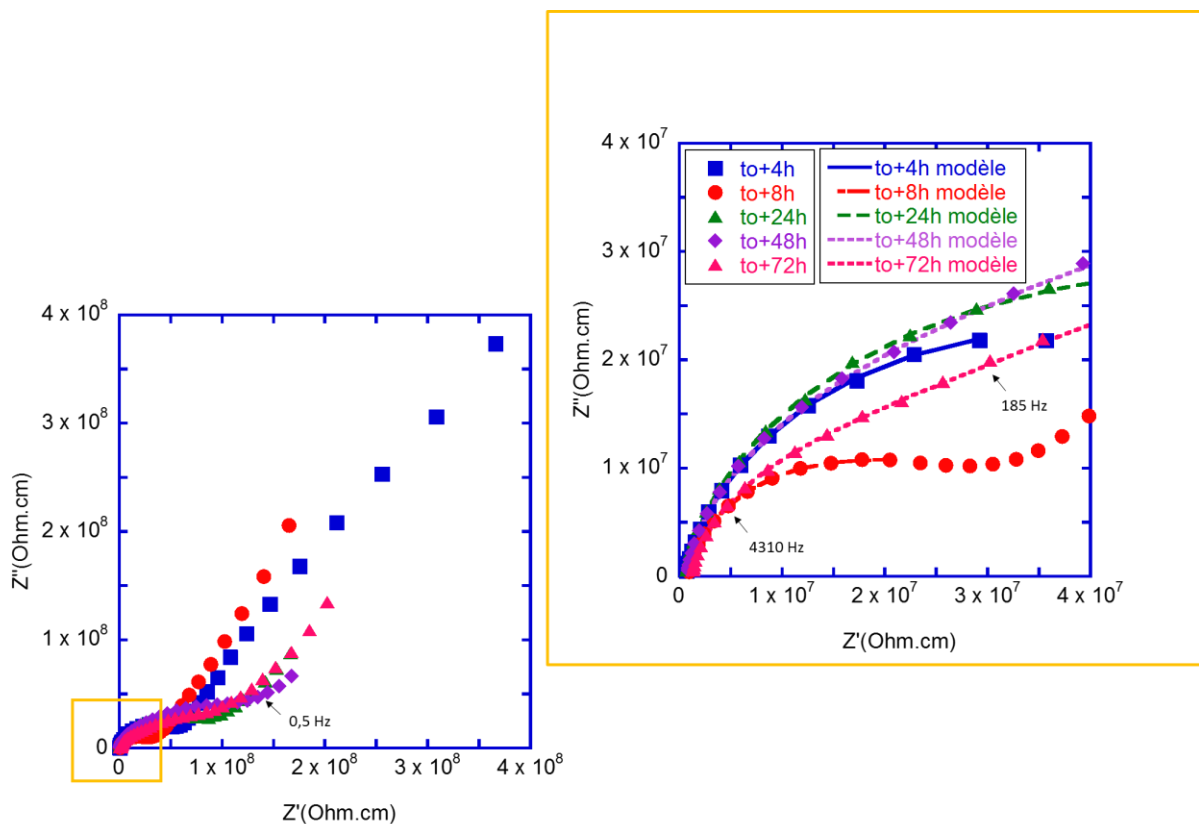


Figure IV- 14 : Représentation de Nyquist de l'essai TR-0,89 et du modèle (traits en pointillés de l'encadré jaune), pour différents temps d'immersions.

Aussi, comme il est possible de le voir sur la figure IV-15, représentant la variation de l'angle de phase en fonction de la fréquence (représentations de Bode) pour les systèmes mis en forme par TR après 8 heures d'immersion (les autres temps d'immersion sont présentés en annexe IV-2), la présence de deux constantes de temps est constatée :

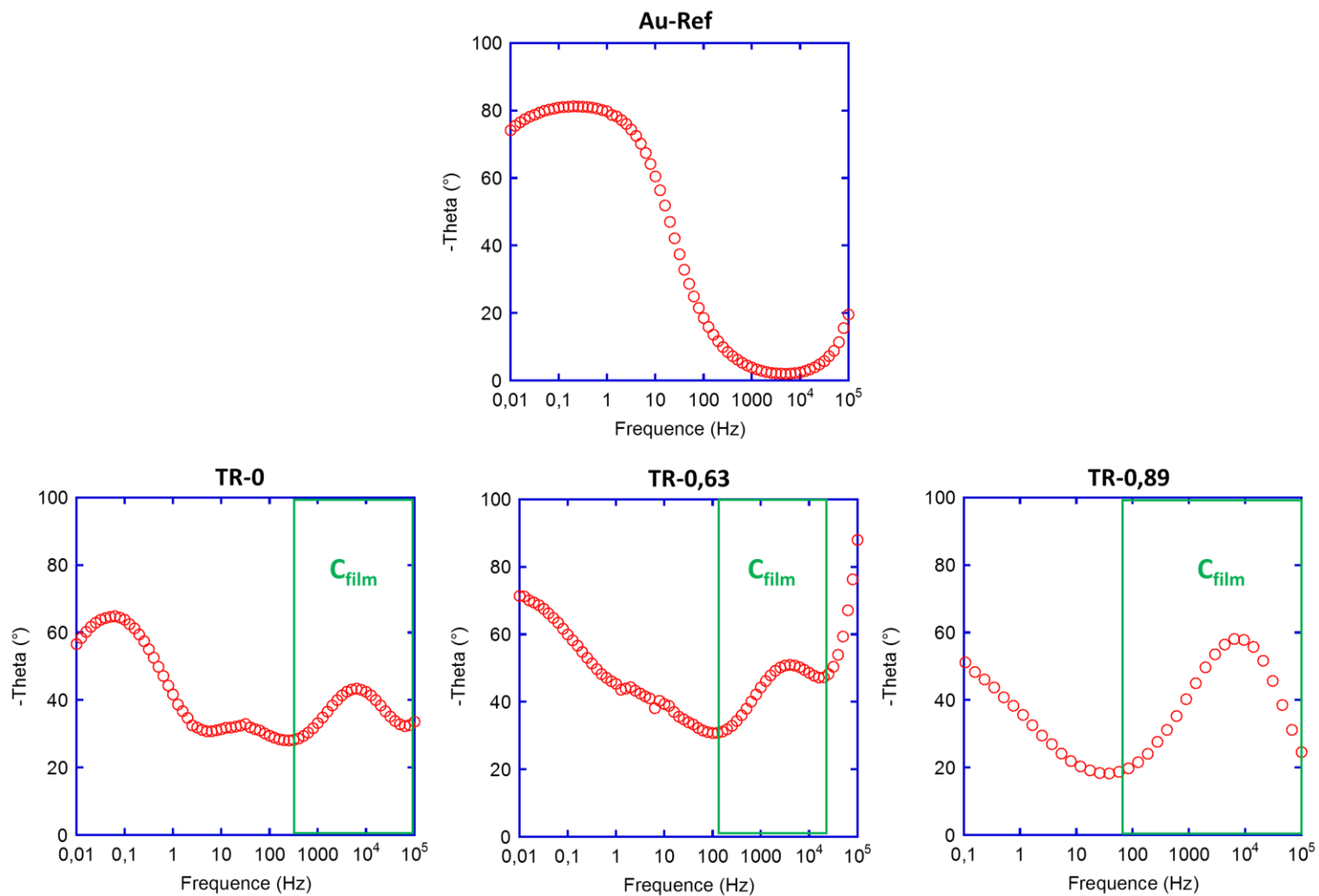
- La première est observée à haute fréquence ( $10^3 - 10^4$  Hz) et est associée au film déposé, avec une constante de temps associée  $R_{\text{film}} C_{\text{film}}$ .

$R_{\text{film}}$  et  $C_{\text{film}}$  étant respectivement la résistance et la capacité du film déposé.

- La seconde, à basse fréquence (autour de 0,01 Hz), est attribuable à l'interface substrat/film-électrolyte — si des fissures existent dans les films déposés, il faut également considérer un contact direct avec l'électrolyte.

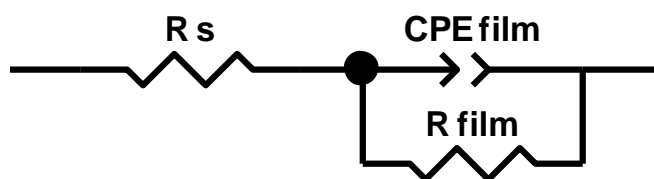
La première constante de temps est absente des spectres mesurés pour le substrat nu (Au-Ref) (Figure IV-10), ce qui permet d'affirmer que celle-ci est réellement associée au film déposé. Ainsi, le demi-cercle observé à haute fréquence sur les figures IV-12, IV-13 et IV-14 (encadré jaune à droite) est bien rattaché au film déposé sur le substrat.





*Figure IV- 15: Représentation de Bode associée au déphasage  $\Theta$  des systèmes mis en forme par TR, après 8h d'immersion dans l'électrolyte corrosif.*

Pour la suite de l'étude, nous avons uniquement cherché à modéliser à l'aide de l'utilisation de circuits électriques équivalents (CEE) la réponse électrochimique relative au film, dans la gamme de fréquences correspondante ( $10^3$ - $10^4$  Hz). Dans la littérature [119-122], les CEE de systèmes de protection à base de revêtements élaborés par voie sol-gel sont très souvent représentés sous la forme d'une résistance ( $R_{\text{film}}$ ) couplée en parallèle avec une capacité ( $C_{\text{film}}$ ), auxquelles s'ajoute une résistance série ( $R_s$ ), généralement de valeur faible (de l'ordre de 10 à 60  $\text{Ohm.cm}^2$ ) [142], et dont la contribution principale est le plus souvent l'électrolyte (Figure IV-16). Dans cette étude, cette résistance série peut s'avérer plus élevée car la contribution du film à l'impédance dans la gamme de fréquences qui a été étudiée n'est pas négligeable, générant, dans certains cas, l'apparition d'une troisième constante de temps à très hautes fréquences ( $10^5$  Hz) (Figure IV-15 TR-0,63). Ce phénomène pourrait notamment être associé aux irrégularités surfaciques formées au cours du séchage (évoquées au IV.1.2.3.1 de ce chapitre) ou encore à la présence d'une couche d'extrême surface gélifiée.



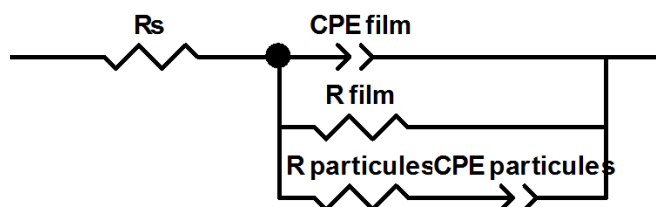
*Figure IV- 16 : Représentation schématique du circuit électrique équivalent associé à un revêtement sol-gel.*

Où :

- $R_s$ , correspond à la résistance série (incluant la résistance de l'électrolyte et éventuellement celle d'autres phénomènes, dont nous n'avons pas accès dans la gamme de fréquences étudiée).
- $CPE_{\text{film}}$ , est associée à la capacité (diélectrique) imparfaite du film, caractérisée par une valeur de  $Q_{\text{film}}$  ( $\text{Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{s}^n$ ) et de  $n_{\text{film}}$  (sans unité). Il est possible de passer à  $C_{\text{film}}$  (capacité parfaite) avec l'équation IV-1, déjà évoquée plus haut.
- $R_{\text{film}}$ , correspond à la résistance du film obtenu lors de la transition sol-gel.

Dans le cas des essais mis en forme par TR, ce CEE est suffisant pour décrire le comportement en impédance du film déposé sans nanoparticules (TR-0). La figure IV-12 précédente (traits pointillés dans l'encadré jaune) montre notamment, dans la gamme de fréquences associée à la réponse du film ( $10^3$  à  $10^4$  Hz), le parfait ajustement entre les points expérimentaux et ceux issus du modèle.

Toutefois, le CEE de la figure IV-16 n'est pas suffisant pour modéliser la réponse électrochimique des films à partir de solutions contenant des NPs de boehmite. La présence de particules au sein du revêtement hybride peut être à l'origine d'un chemin de conduction supplémentaire. Le CEE proposé est présenté en figure IV-17.



*Figure IV- 17: Représentation schématique du circuit électrique équivalent associé à un revêtement sol-gel chargé en NPs.*

De la même façon que précédemment, on retrouve les éléments du circuit précédent auxquels vient s'ajouter la contribution des NPs sous la forme d'un couple  $R_{particules} C_{particules}$ . La présence de ces deux dernières constantes de temps n'est pas sans rappeler celles associées aux chemins de conduction de l'électrolyte dans les céramiques, chemin préférentiellement choisi à travers les grains ou aux joints de grains selon la fréquence de perturbation utilisée [143,144]. Finalement, toujours dans la gamme de fréquences associée au film ( $10^3$  à  $10^4$  Hz), un très bon ajustement des données expérimentales a pu être observé, pour le système TR-0,63 et TR-0,89. (Figure IV-13 et Figure IV-14 précédentes respectivement). Les valeurs issues du modèle sont notamment regroupées dans les annexes IV-5, IV-6 et IV-7 de ce chapitre.

ii) Par EPD

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour les essais par EPD, essais EPD-0, EPD-0,63 et EPD-0,89, sont représentés sur les figures IV-18, IV-19 et IV-20, respectivement.

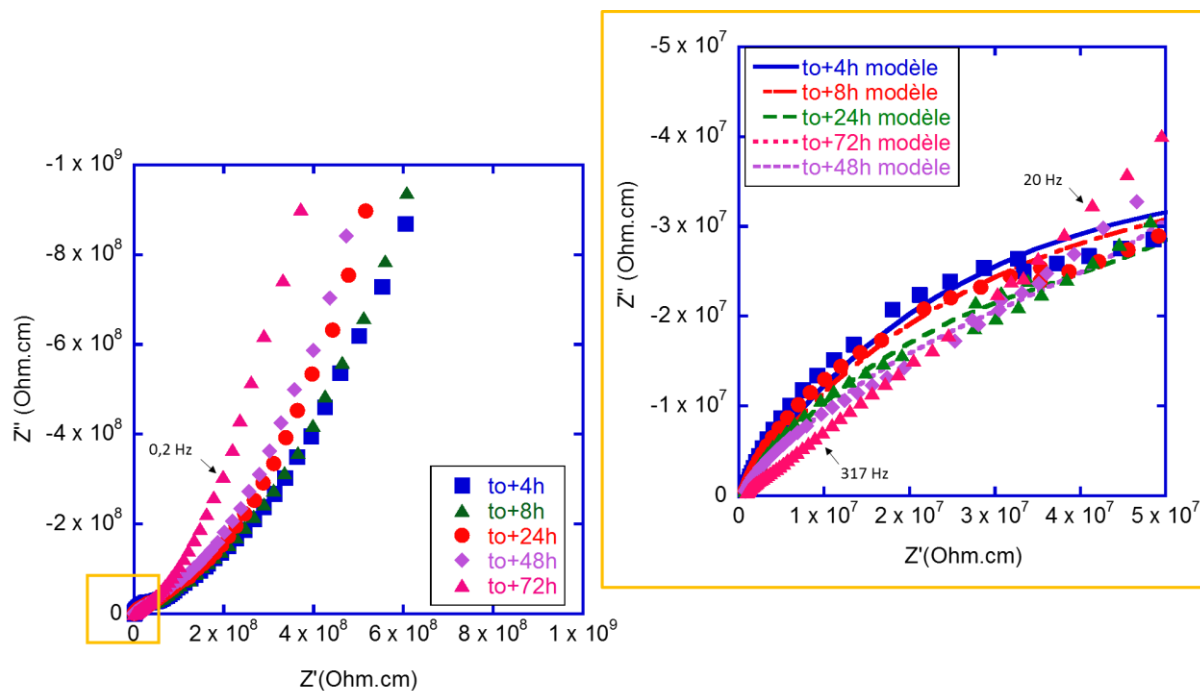


Figure IV- 18: Représentation de Nyquist de l'essai EPD-0 et du modèle (traits en pointillés de l'encadré jaune), pour différents temps d'immersions.

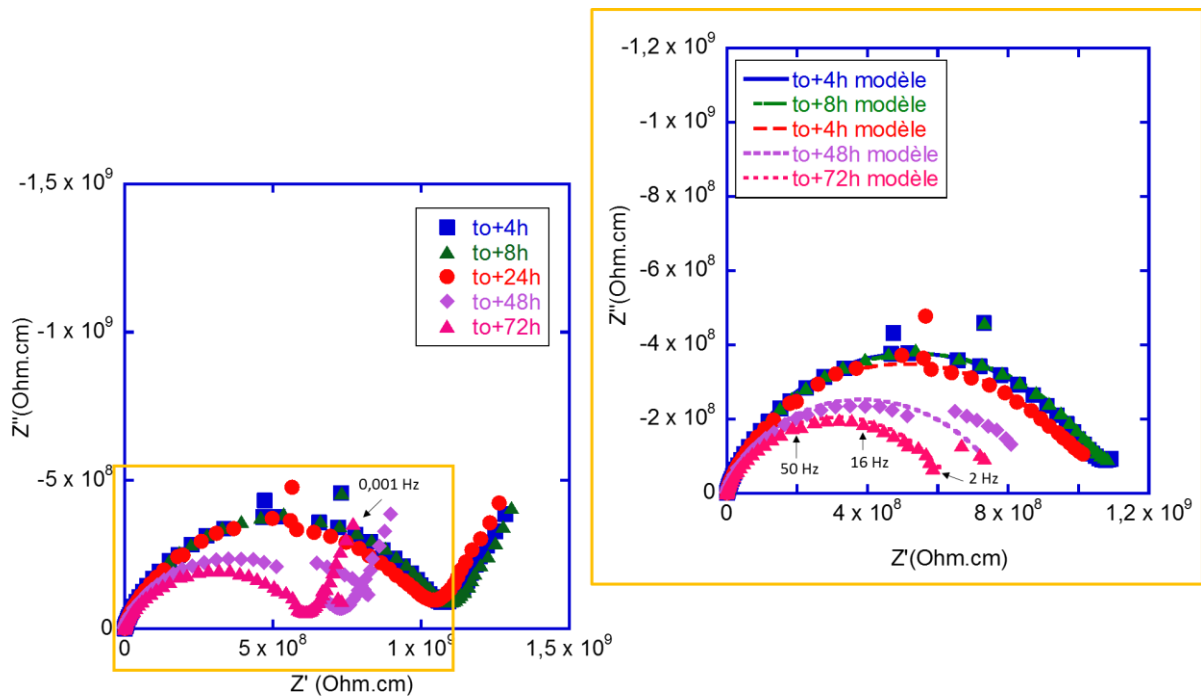


Figure IV- 19 : Représentation de Nyquist de l'essai EPD-0,63 et du modèle (traits en pointillés de l'encadré jaune), pour différents temps d'immersions.

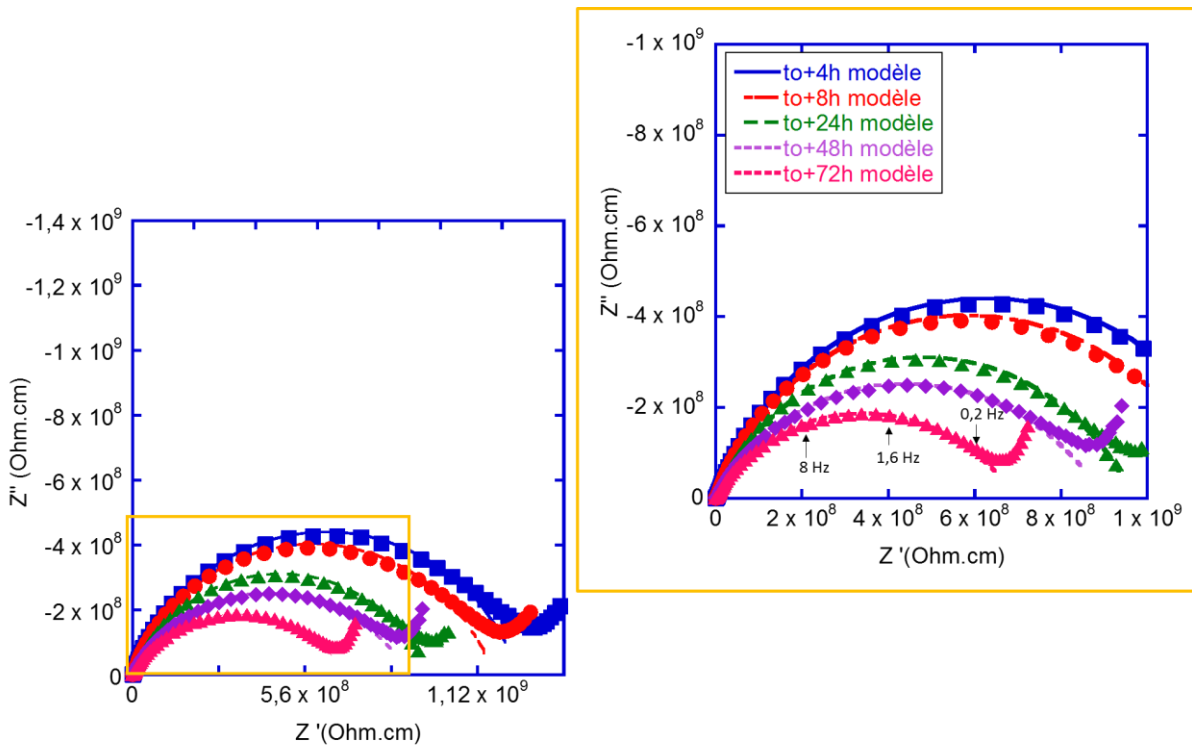


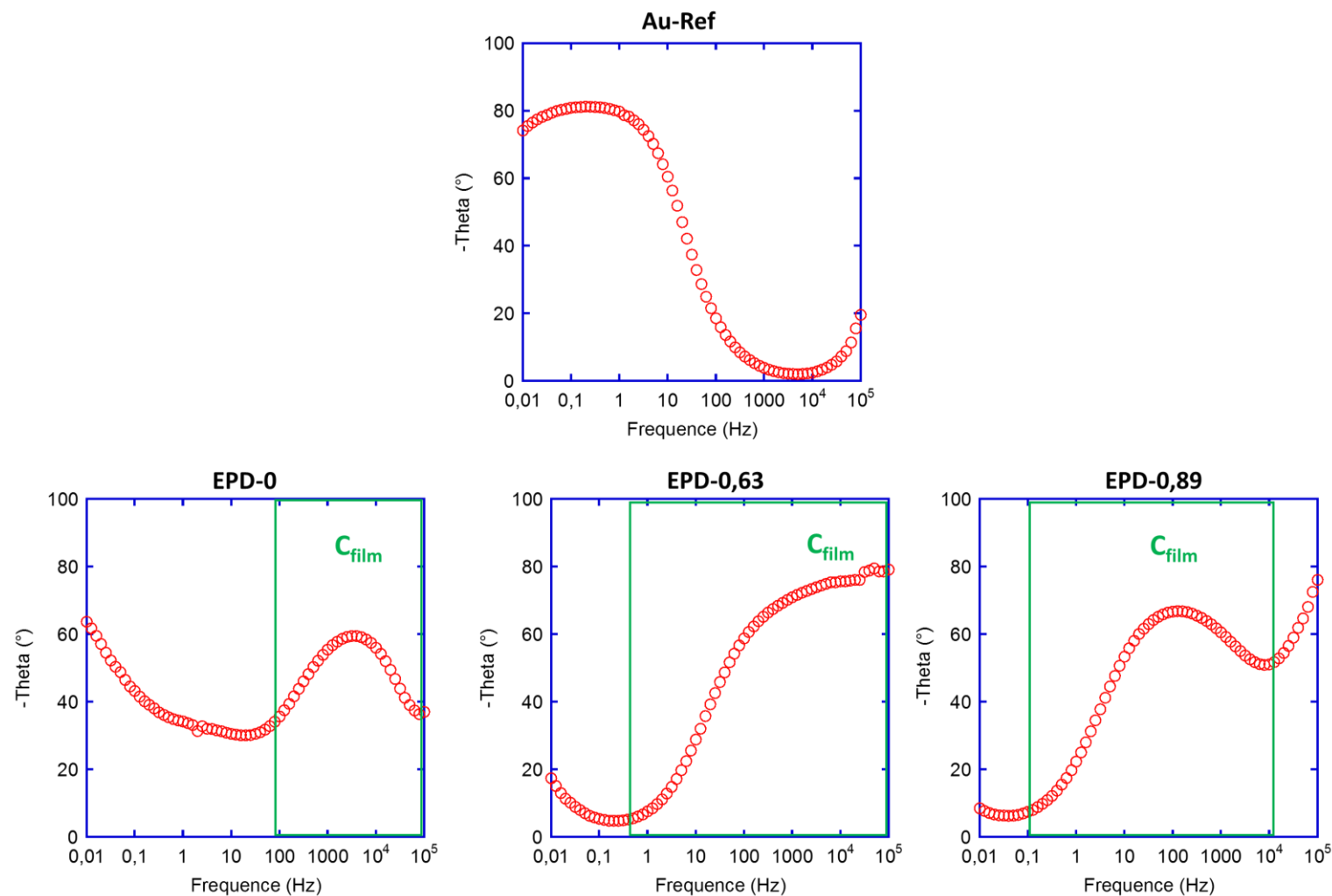
Figure IV- 20 : Représentation de Nyquist de l'essai EPD-0,89 et du modèle (traits en pointillés de l'encadré jaune), pour différents temps d'immersions.

Sur les figures IV-18, IV-19 et IV-20, il peut être constaté que pour un même film hybride, les représentations de Nyquist présentent des allures similaires et ce quel que soit le temps d'immersion dans l'électrolyte corrosif. Néanmoins, pour chacun de ces systèmes, une diminution importante de leurs résistivités avec le temps d'immersion est observée. Les valeurs pour les systèmes EPD-0,63 et EPD-0,89 passent notamment de  $1,2 \cdot 10^9$  Ohm.cm à  $t_0$  à  $6 \cdot 10^8$  Ohm.cm à  $t_0 + 72$  heures, autrement dit les propriétés barrières du revêtement chutent d'une décade après seulement 3 jours d'immersion. Pour l'essai EPD-0, les valeurs de résistivités du film restent stables même après 72 heures d'immersion autour de  $6 \cdot 10^7$  Ohm.cm. Aussi, les dépôts mis en forme par EPD à partir d'un sol sans NPs n'ont pas permis d'accroître les épaisseurs de dépôt (dépôts de  $1,3 \mu\text{m}$  comparables à ceux obtenus par TR) contrairement à ceux mis en forme à partir de sol chargé.

Les représentations de Bode, relatives au déphasage des systèmes mis en forme par EPD après 8 heures d'immersion, sont présentées sur la figure IV-21 et nous ont permis, une fois de plus, de discriminer la gamme de fréquences associée à la réponse du film. Comme pour les systèmes mis en forme par TR, nous y observons la présence de deux constantes de temps :

- La première, toujours observée à haute fréquence ( $10^3 / 10^4$  Hz), est associée à la capacité du film ( $C_{\text{film}}$ ).
- La seconde, à basse fréquence (0,01 Hz), est associée à la capacité de la double couche électrique ( $C_{\text{dc}}$ ).

Pour le système EPD-0,89, nous observons aussi l'apparition d'une troisième constante de temps, à très haute fréquence ( $10^5$  Hz), mais qui n'est pas accessible dans la gamme de fréquences étudiée.



*Figure IV- 21 : Représentation de Bode associée au déphasage  $\Theta$  des systèmes mis en forme par EPD, après 8h d'immersion dans l'électrolyte corrosif.*

Comme pour les revêtements obtenus par TR, le comportement électrochimique des films mis en forme par EPD a aussi pu être modélisé par le circuit électrique équivalent présenté sur la figure IV-16, pour les films réalisés sans NPs, et sur la figure IV-17 pour ceux avec NPs. De la même façon, un très bon accord entre les valeurs expérimentales et les modèles proposés a pu être établi pour chaque système et est notamment illustré dans les encadrés jaunes des figures IV-18, IV-19 et IV-20 précédentes (correspondance entre les points (expérimentaux) et les traits pointillés (modèles)). Les valeurs issues du modèle sont notamment regroupées dans les annexes IV-8, IV-9 et IV-10 de ce chapitre.

Finalement, il semblerait que la méthode de mise en forme du revêtement influence les résistivités globales du système, avec des valeurs de résistivité 10 à 100 fois supérieures lorsque le revêtement est mis en forme par EPD. Parallèlement, la présence de NPs au sein du revêtement hybride semble influencer les propriétés barrières de ce dernier.

#### b) Influence de la concentration en NPs

Dans le cas des systèmes mis en forme par EPD, les réponses électrochimiques deviennent différentes lorsque l'on passe d'un film obtenu sans NPs (essais EPD-0) à un film avec NPs (essais EPD-0,63 et EPD-0,89), tout autre paramètre restant constant par ailleurs. En effet, dans le cas d'un revêtement électrophorétique sans NPs (Figure IV-18), le diagramme de Nyquist associé est proche de celui obtenu par TR : à haute fréquence, la présence d'un demi-cercle révèle une couche de résistivité de  $2 \cdot 10^7$  Ohm.cm suivi, à basse fréquence, d'un phénomène diffusif. Dans le cas de revêtements électrophorétiques chargés en particules (Figures IV-19 et IV-20), la présence d'un demi-cercle est également observée, mais avec des valeurs de résistivité proches de  $1,2 \cdot 10^9$  Ohm.cm, soit plus élevées que sans particules. Ces valeurs de résistivité restent néanmoins comparables quelle que soit la concentration en NPs de boehmite dans le sol (moyennement ou hautement chargé).

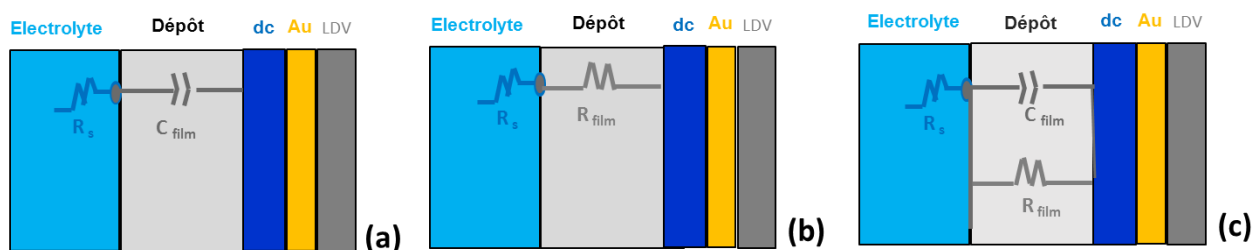


#### IV.1.2.3.3 Conclusions

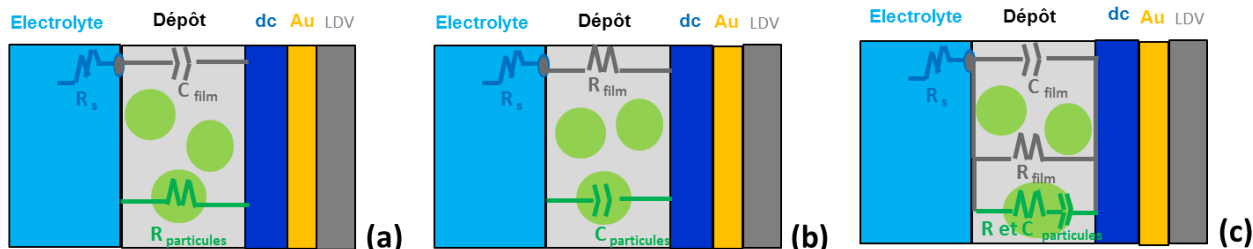
Comme nous venons de le voir, le comportement électrochimique des différents systèmes étudiés peut être modélisé grâce à deux circuits électriques équivalents (CEE présentés sur les figures IV-16 et IV-17). La réponse électrochimique d'un film sans NPs ne présente qu'une seule constante de temps (un seul couple  $R_{\text{film}}C_{\text{film}}$ ) alors qu'il en existe deux pour modéliser la réponse électrochimique d'un film contenant des NPs. La présence de particules au sein du film semble créer — comme proposé sur la figure IV-23 (a) — un chemin de conduction haute fréquence à l'origine. Ce chemin de conduction peut être néanmoins dissocié de celui du film sans NPs (matrice) à basse fréquence. En effet, si nous faisons l'analogie avec les travaux réalisés par certains auteurs [143, 144] en spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), sur l'étude des propriétés électriques de matériaux céramiques divers (YSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Sr}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$  par exemple), il existe deux mécanismes de conduction associés à la fois aux grains (boucle RC visible à haute fréquence) et aux joints de grains (boucle RC visible à basse fréquence). On pourrait donc, de la même façon, assimiler la réponse obtenue à haute fréquence par les grains à celle des NPs de boehmite et, réciproquement, la réponse obtenue à basse fréquence par les joints de grains à celle de la matrice hybride. Ainsi, en fonction de la seule fréquence de perturbation appliquée au système, il nous serait possible d'accéder aux chemins de conduction préférentiels de l'électrolyte à travers le film (chargé ou non). Nous pouvons alors supposer que :

- A Haute Fréquence (HF), le comportement du film peut être modélisé à l'aide de deux circuits électriques équivalents simplifiés selon qu'il est formé sans (figure IV-22 (a)) ou avec particules (figure IV-23 (a)). Dans le premier cas, le film se comporte comme un diélectrique associant la résistance série ( $R_S$ ) et la capacité du film ( $C_{\text{film}}$ ) ; dans le second cas (avec NPs), les NPs sont à l'origine d'un chemin de conduction parallèle à haute fréquence ( $R_{\text{particules}}$ ) (Figure IV-23 (a)).
- A Basse Fréquence (BF), le signal électrique passe au travers de l'électrolyte, et du film déposé (Figure IV-22 (b)). En revanche, les particules étant isolantes, seule la matrice hybride — partie du film exempte de NPs — participe à la résistance du film (Figure IV-23 (b)).

Finalement, dans l'ensemble de la gamme de fréquences étudiée ( $10^{-2}$  à  $10^5$  Hz), le comportement électrique du film déposé peut être modélisé par les circuits électriques équivalents présentés sur les figures IV-22 et IV-23 (c)), respectivement dans le cas du film contenant ou non des NPs, et déjà illustré plus haut (Figures IV-16 et IV-17).



*Figure IV- 22 : Représentation schématique du comportement électrique des films hybrides non chargés en NPs (rectangle gris clair) à (a) Haute Fréquence (HF), (b) Basse Fréquence (BF) et (c) dans l'ensemble de la gamme de fréquences étudiée. La représentation schématique de la double couche électrique (dc), du dépôt d'or (Au) et de la lame de verre (LDV) est illustrée par les rectangles bleu foncé; jaune et gris foncé respectivement.*



*Figure IV- 23 : Représentation schématique du comportement électrique des films hybrides chargés en NPs (rectangle gris clair) à (a) Haute Fréquence (HF), (b) Basse Fréquence (BF) et (c) dans l'ensemble de la gamme de fréquences étudiée. La représentation schématique de la double couche électrique (dc), du dépôt d'or (Au) et de la lame de verre (LDV) est illustrée par les rectangles bleu foncé; jaune et gris foncé respectivement.*

A partir de ces deux modèles (figures IV-22 (c) et IV-23 (c)), il est possible d'extraire les résistivités (en  $\Omega \text{ cm}$ ) et les permittivités (en  $\text{F cm}^{-1}$ ) des films en fonction des conditions d'élaboration — l'ensemble des données issues du modèle est reporté dans les annexes IV-5 à 10 de ce chapitre. Ces valeurs sont d'ailleurs tracées en fonction du temps d'immersion sur les figures IV-24 et IV-25 ci-dessous.

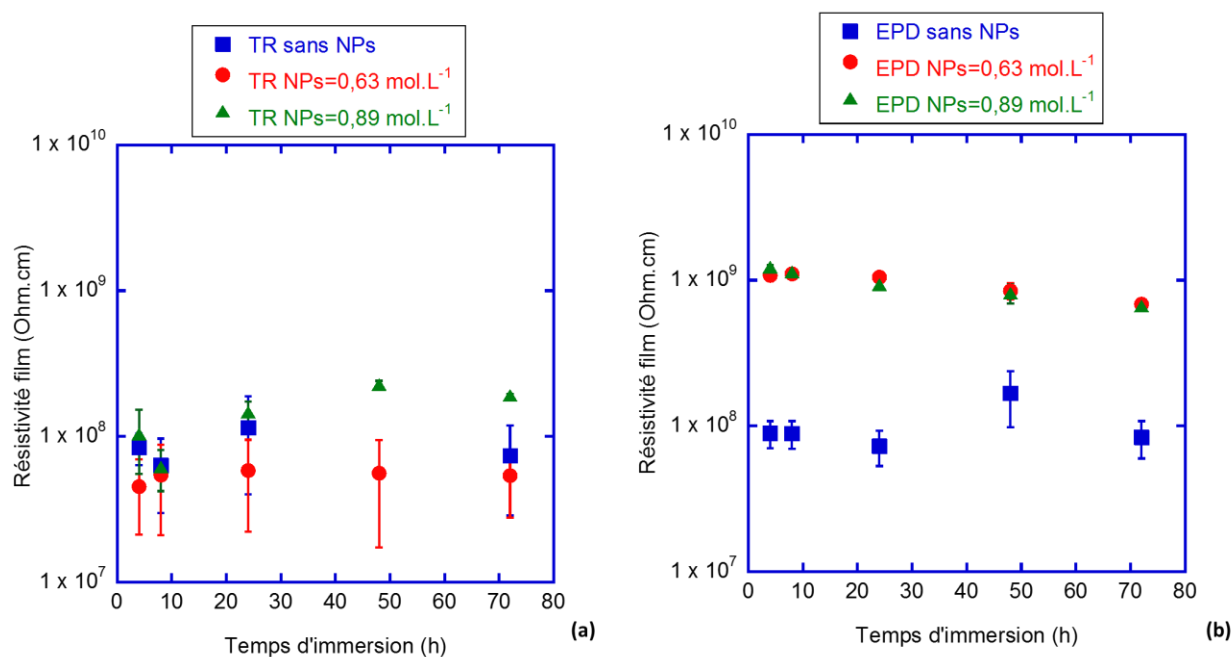


Figure IV- 24: Évolution de la résistivité globale des systèmes mis en forme par (a) TR et (b) EPD, en fonction du temps d'immersion.

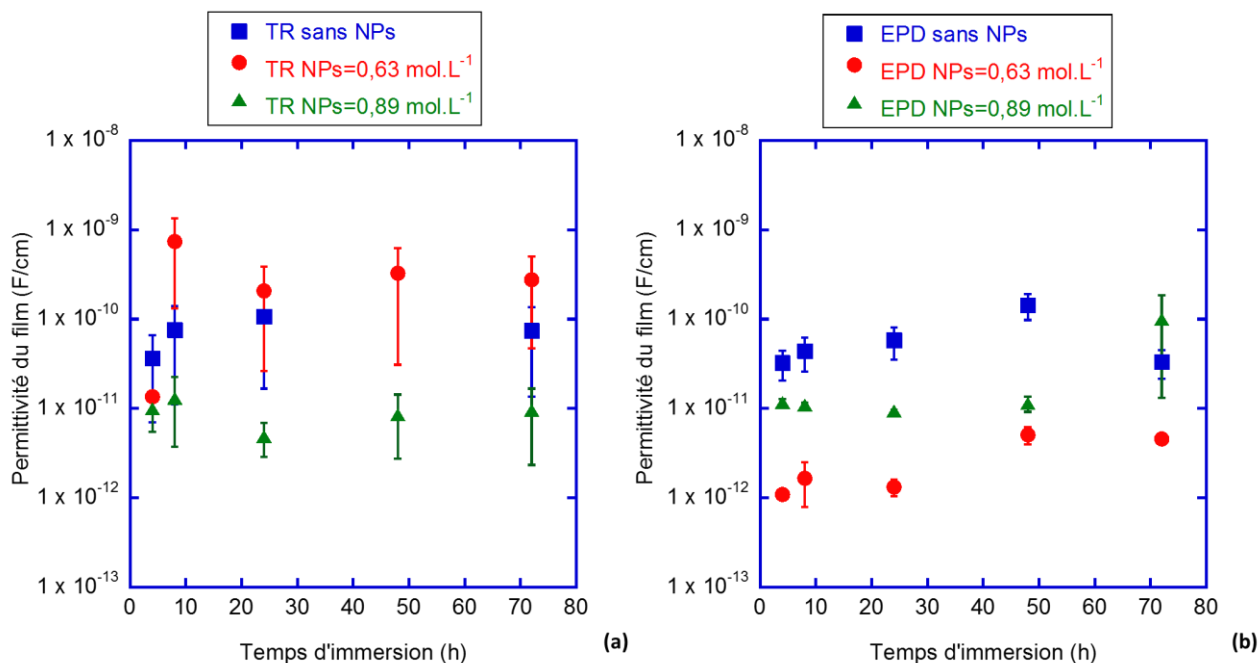


Figure IV- 25 : Évolution de la permittivité globale des systèmes mis en forme par (a) TR et (b) EPD, en fonction du temps d'immersion.

- Pour les revêtements mis en forme par EPD, la présence de NPs au sein du revêtement crée un effet barrière supplémentaire, confirmé par les valeurs de résistivités supérieures d'une décade par rapport à celles obtenues pour un revêtement sans particules (Figure IV-24 (b)). En ce qui concerne leur permittivité globale (figure IV-25 (b)), elle évolue dans le sens inverse : plus faible pour les systèmes chargés en particules (comprise entre  $1 \cdot 10^{-11}$  et  $1 \cdot 10^{-12}$  F/cm pour les systèmes chargés à 0,89 mol.L<sup>-1</sup> et 0,63 mol.L<sup>-1</sup> respectivement), et plus élevée pour les systèmes sans particules (de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-12}$  F/cm). Aussi, si nous observons maintenant l'évolution de la résistivité et de la permittivité des films en fonction du temps d'immersion, il apparaît clairement une diminution de la résistivité pour les revêtements chargés en particules alors que cette diminution est nettement moins prononcée (voir même non apparente) pour les revêtements sans particules. Réciproquement, nous observons également une légère augmentation de la permittivité des films (chargés ou non) avec le temps d'immersion.
- Pour les revêtements mis en forme par TR, les valeurs de résistivités et les permittivités globales, de l'ordre respectivement de  $10^8$  Ohm.cm et  $10^{-11}$  -  $10^{-09}$  F/cm, évoluent peu entre un système chargé ou non en NPs, bien que ces valeurs soient plus dispersées que celles des systèmes mis en forme par EPD (Figure IV-24 et IV-25 (a)). Il en est de même pour l'évolution de la résistivité et de la permittivité avec le temps d'immersion, les résistivités restent notamment élevées même après 72h d'immersion (autour de  $10^8$  Ohm.cm), et ceux quelle que soit la concentration en particules dans le système.

De façon générale, l'ensemble de ces résultats laisse donc suggérer que, pour les systèmes mis en forme par EPD, l'abondance de NPs crée un effet barrière supplémentaire, confirmé par des valeurs de résistivité plus élevées et de permittivité plus faibles par rapport à un système sans NPs. Néanmoins, il est observé sur la figure IV-24 (b), une tendance à la diminution de la résistivité des films chargés avec le temps d'immersion, alors que celle des films non chargés se maintient. Les propriétés barrières des revêtements chargés semblent donc se dégrader davantage dans le temps, laissant ainsi entrevoir le caractère perméable de la matrice, de par la présence de particules, à l'électrolyte corrosif. En revanche, pour les

revêtements mis en forme par TR, la présence de NPs ne semble pas particulièrement affecter les propriétés barrières du film, puisque les valeurs de résistivité et de permittivité restent comparables entre un système chargé ou non.

La présence de NPs au sein du film pouvant engendrer une forte perméabilité de ce dernier à long terme, il apparaît intéressant de connaître la fraction d'électrolyte aqueux présent dans chaque cas au cours du temps d'immersion.

La pénétration de l'eau au sein d'un film pourra alors être calculée à partir de l'équation de Brasher-Kingsbury [145,146], qui suppose que le transport d'eau à travers le film est contrôlé par un mécanisme purement diffusionnel (loi de Fick) selon l'équation IV-2:

$$\Phi_{\text{eau}} = \log (C_t/C_0)/\log \epsilon_{\text{eau}} \quad (\text{Eq. IV-2})$$

Avec,  $\Phi_{\text{eau}}$  la fraction volumique d'eau dans le revêtement polymère,  $C_t$  la capacitance du film au temps d'immersion  $t$ ,  $C_0$  la capacitance du film à sec — avant immersion dans l'électrolyte — et  $\epsilon_{\text{eau}}$  la constante diélectrique de l'eau.

Dans notre cas, nous raisonnerons plutôt en permittivité ( $P$ ) et non en capacitance, puisque pour rappel, tout au long de l'étude les capacitances ont été normalisées par rapport à l'épaisseur, permettant de ramener l'étude aux propriétés intrinsèques du film déposé. L'équation IV-2 devient alors :

$$\Phi_{\text{eau}} = \log (P_t/P_0)/\log \epsilon_{\text{eau}} \quad (\text{Eq. IV-3})$$

Les permittivités des revêtements, au temps  $t_0$  jusqu'à au temps  $t_0 + 72$  heures ( $P_t$ ) sont déjà connues (Figure IV-24 et IV-25), et ont été calculées grâce aux valeurs numériques obtenues au cours de la modélisation des spectres impédance expérimentaux en CEE (annexes IV-5 à 10). La permittivité à sec ( $P_0$ ) des revêtements, quant à elle, peut être calculée à partir d'un système de contact par pointe, en intercalant la couche hybride, isolante, entre deux surfaces conductrices. A l'issue de ces expérimentations,  $P_0$  n'a pu être mesurable que sur les systèmes les plus épais, autrement dit sur les essais EPD-0,63 et EPD-0,89. L'étude qui suit ne sera donc menée que sur ces deux derniers systèmes.

Les valeurs des permittivités à sec  $P_0$  de chacun des deux essais sont indiquées dans le tableau IV-2 (a) et (b). Elles ont été calculées à partir des valeurs numériques (reportées dans le

tableau également) obtenues après simulations (Figure IV-26). Comme pour toutes les simulations déjà présentées, nous avons de nouveau opté ici pour une CPE plutôt qu'une capacité parfaite (C), puisque pour rappel, nous travaillons à partir de revêtements hybrides dont les surfaces ne sont pas parfaitement lisses et homogènes (étude profilométrique paragraphe I.2.3.1 de ce chapitre), l'utilisation d'une CPE est donc une fois encore préférable pour traduire l'écart à l'idéalité de nos systèmes. Comme déjà évoqué au paragraphe IV.1.2.3.2.1 de ce chapitre, il est néanmoins possible de passer à C avec l'équation IV-1, puis d'obtenir la permittivité P avec la relation IV-4 suivante :

$$P = \frac{C \times \delta}{S} \quad (\text{Eq IV-4})$$

Avec, C la capacité mesurée en F,  $\delta$  l'épaisseur de la couche en cm et S la surface étudiée de l'échantillon en  $\text{cm}^2$ .

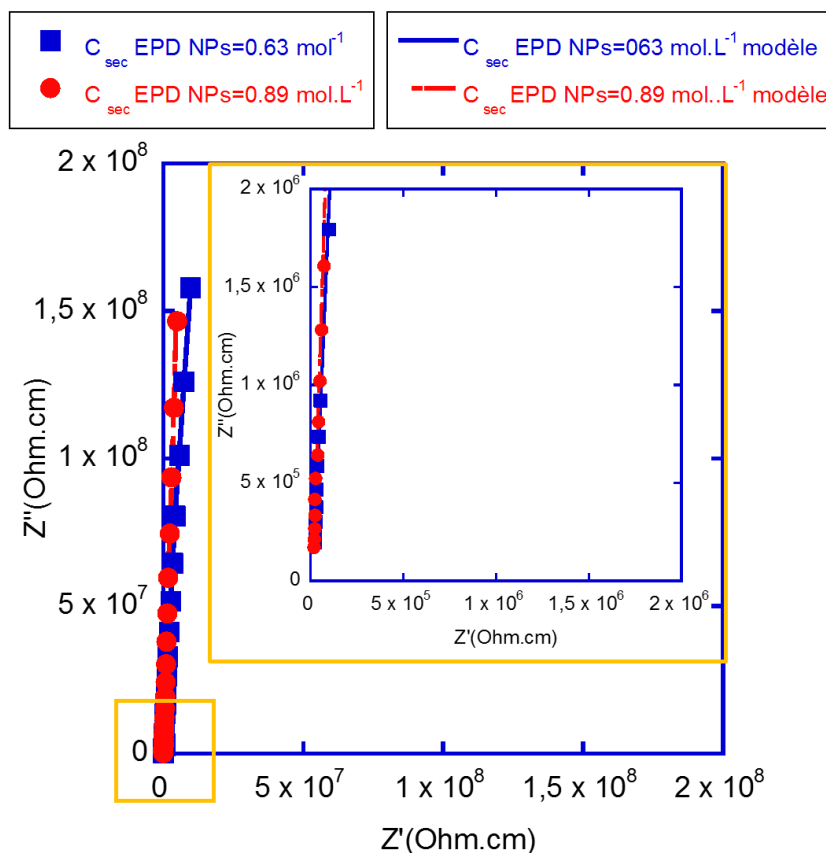


Figure IV- 26 : Représentation de Nyquist de l'essai EPD-0,63 (en bleu) et EPD-0,89 (en rouge) et de leurs modèles (traits en pointillés de l'encadré jaune) à sec.

Essais EPD-0,63 (a)			
CPE ( $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^n$ )	n	R (Ohm.cm)	Permittivité à sec (F/cm)
1,29E-12	0,97	9,50E+09	1,12581E-12

Essais EPD-0,89 (b)			
CPE ( $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^n$ )	n	R (Ohm.cm)	Permittivité à sec (F/cm)
1,31E-12	0,98	1,32E+12	1,32472E-12

*Tableau IV- 2 : Valeurs issues de la simulation et permittivité à sec correspondante à : (a) l'essai EPD-0,63 et (b) l'essai EPD-0,89.*

On peut dorénavant connaître la fraction volumique d'eau présente dans la couche, au cours du temps d'immersion, avec l'équation IV-3 présentée plus haut. La figure IV-27 montre ainsi l'évolution de la fraction d'eau dans le film en fonction de la racine carrée du temps d'immersion et met clairement en évidence la contribution des particules à la perméabilité de la couche. En effet, durant les premières heures d'immersion la fraction d'eau pénétrant à l'intérieur du film, moyennement chargé en particules, suit une évolution progressive en fonction de la racine carrée du temps, jusqu'à atteindre un "speudo-plateau" de saturation à  $t = 48$  heures, correspondant à une fraction volumique d'eau de l'ordre de 0,4. En revanche, lorsque le film est fortement chargé en particules, la couche sature en eau très rapidement autour d'une fraction volumique de 0,5 dès  $t = 30$  minutes. Il semblerait donc que le revêtement s'imprègne d'eau plus rapidement lorsque ce dernier est fortement chargé en NPs. Ces dernières constatations confirment l'hypothèse, déjà évoquée plus haut dans cette étude, que plus un système est chargé en NPs plus ce dernier est perméable.

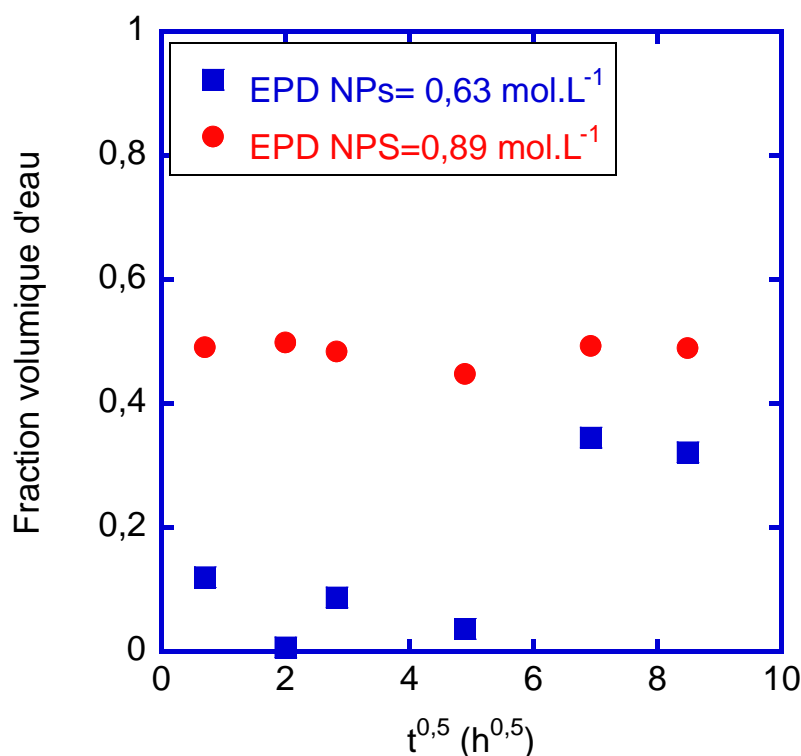


Figure IV- 27 : Évolution de la fraction d'eau en fonction de la racine carrée du temps d'immersion, pour les systèmes EPD-0,63 (bleu) et EPD-0,89 (rouge).

Néanmoins, et contrairement à ce qu'avaient montré Zhang et Jaworowski [147], nous n'avons pas pu remonter au coefficient de diffusion D de l'électrolyte à travers les revêtements chargés, en utilisant l'équation IV-5 proposée ci-après, puisque aucune dépendance linéaire entre le temps et la fraction d'eau dans les revêtements n'a été constatée.

$$\frac{\ln(Ct) - \ln(C_0)}{\ln(C_{inf}) - \ln(C_0)} = \frac{2 \times D^{0,5}}{L \times \pi^{0,5}} t^{0,5} \quad (\text{Eq. IV-5})$$

Ct étant la capacitance au temps t d'immersion, C<sub>inf</sub> la capacitance du dépôt lorsque ce dernier est saturé en électrolyte, C la capacitance à sec et L l'épaisseur du dépôt.

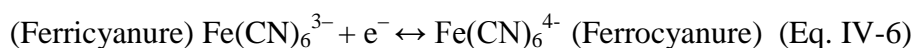
La méthode utilisée ici bien qu'utile, ne permet pas d'obtenir des valeurs avec une très grande précision. Aussi, afin d'aller plus loin dans cette étude et notamment d'évaluer la perméabilité des films électrophorétiques (chargés ou non en NPs), les propriétés de ces derniers ont été étudiées en utilisant un dispositif de type électrode à disque tournant (EDT). Ce type de montage expérimental est largement utilisé [123,148] par différents auteurs afin d'évaluer la perméabilité d'espèces électroactives au travers de membranes.



## **IV.2 Caractérisation de la perméabilité des films par électrode à disque tournant (EDT)**

### IV.2.1 Choix des espèces électroactives et du sel support

Pour l'étude, le choix de l'espèce électro-active s'est porté sur le couple redox Ferri/Ferrocyanure ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) de potassium. Ce couple présente l'avantage de posséder une constante de cinétique de transfert de charge (notée  $k$ ) élevée et comprise entre 2 et  $7 \cdot 10^2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  [149]. Les réactions d'oxydo-réduction de l'ion complexe cyanuré du fer  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  mettent ici en jeu un seul électron selon la réaction suivante : (équation IV-6)

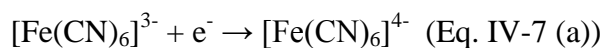


Le choix du sel support, quant à lui, s'est porté sur le nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) de façon à conserver le même cation en solution et ainsi limiter les réactions pouvant être occasionnées par l'ajout d'autres espèces cationiques. De plus, l'ajout de sel  $\text{KNO}_3$ , de par la concentration élevée, va permettre de négliger les courants de migration. Ainsi, l'ensemble de ces précautions expérimentales permet de réduire notre étude à une problématique de transport de masse par diffusion.

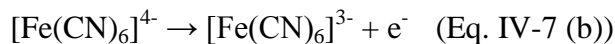
Dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser la réponse électrochimique du disque d'or nu. Cette étude réalisée à titre de comparaison, nous permettra aussi d'accéder au coefficient de diffusion des ions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  et  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Des voltammétries ont ainsi été réalisées, sous une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et dans une gamme de potentiels comprise entre -400 et 300 mV (vs CO (Circuit Ouvert)). On constate sur la figure IV-28 que l'intensité du courant est nulle lorsque  $E = 200 \text{ mV}$  (vs ECS) ce qui correspond au potentiel d'équilibre du couple ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) [150]. Ce potentiel correspond aussi au potentiel standard d'oxydoréduction ( $E^\circ_{\text{red/ox}}$ ) du couple puisque les ions ferri/ferrocyanure ont été introduits à iso-concentration.

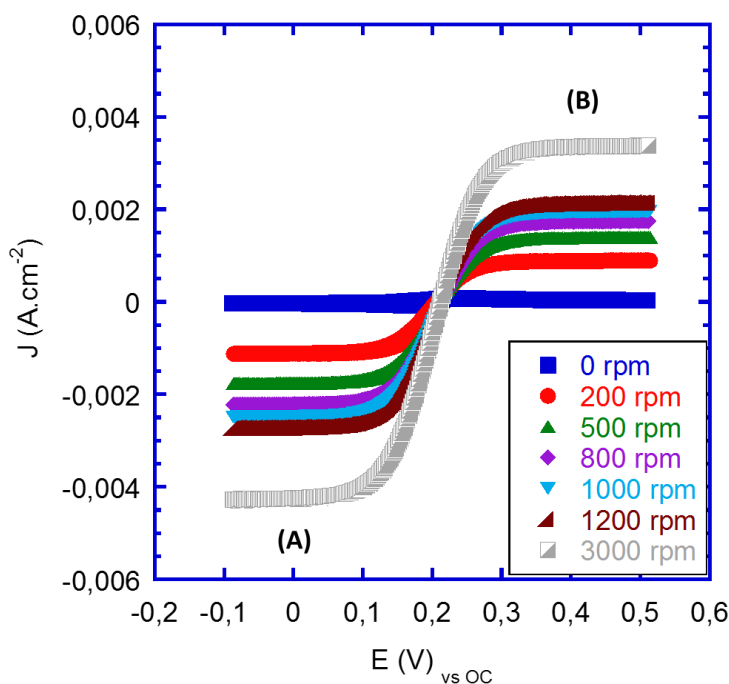
Lorsque l'on applique un potentiel négatif, il se produit, à l'électrode de travail, la réduction des espèces électroactives selon la réaction IV-7 (a) suivante :



Réciproquement, lorsque le potentiel est positif, c'est l'oxydation des ions ferricyanure qui se produit à l'électrode selon la réaction IV-7 (b) inverse :



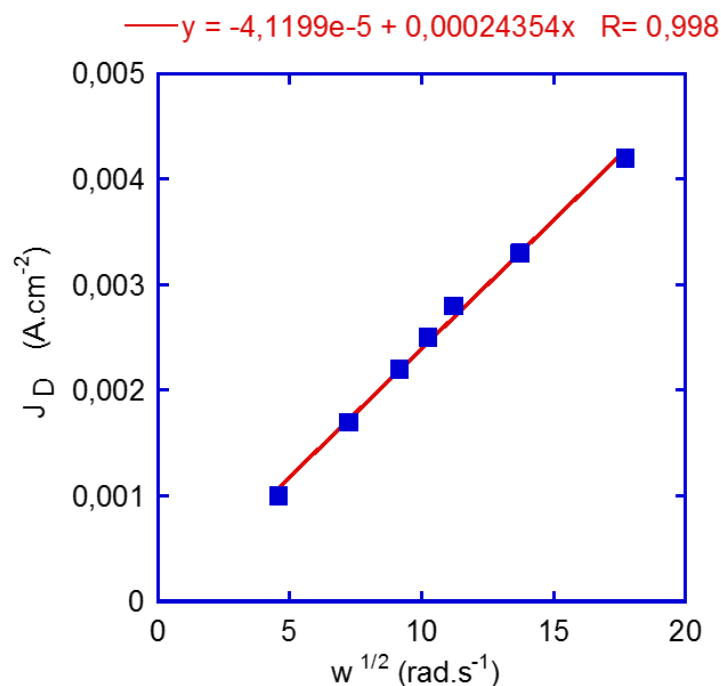
La figure IV-28 illustre notamment l'allure du voltamogramme obtenu, à différentes vitesses de rotation, pour le couple ferri/ferro cyanure. De façon générale, aussi bien en réduction (A) qu'en oxydation (B), nous constatons l'apparition d'un palier correspondant au courant limite de diffusion ( $J_D$ ) ; plus on augmente le potentiel, plus les réactions qui se produisent aux électrodes deviennent rapides et l'environnement à proximité de celles-ci finit par s'appauvrir en réactif  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (en réduction) ou  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (en oxydation), devenant ainsi le facteur limitant aux réactions d'électrodes. Par ailleurs, le courant limite (palier) est d'autant plus important que la vitesse de rotation du disque tournant est grande. Ceci s'explique par la diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion avec la vitesse de rotation [151].



*Figure IV. 28 : Voltamogramme de réduction et d'oxydation du couple redox ferro/ferricyanure sur une électrode à disque en or tournant, à différentes vitesses de rotation et sous une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ .*

D'après l'équation de Levich (Eq. II-12), déjà évoquée au chapitre II paragraphe II.4.6, il est possible de remonter au coefficient de diffusion  $D_{\text{ref}}$  des ions électro-actifs, en traçant

l'évolution de la densité de courant limite  $J_D$  en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation  $\omega^{1/2}$ . La figure IV-29 illustre la droite ainsi obtenue, à partir de laquelle il peut être extrait  $D_{ref}$  grâce à la pente.



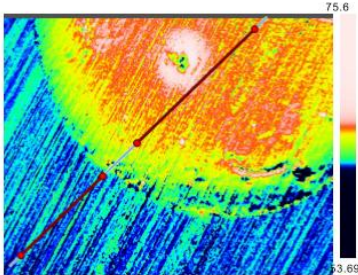
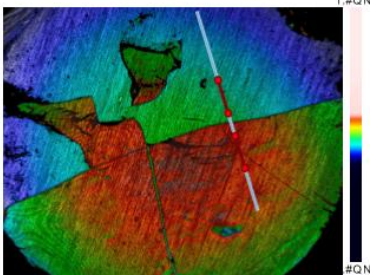

*Figure IV- 29* : Évolution de la densité de courant limite en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire pour une électrode à disque tournant en or dans un électrolyte contenant du ferri/ferrocyanure à  $10^{-3}$  M et du  $KNO_3$  à 0,1 M.

Après calcul, le coefficient de diffusion  $D_{ref}$  des ions ferri/ferrocyanures à travers la couche de diffusion vaut  $D_{ref} = 4,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur est d'ailleurs en accord avec celle rencontrée dans la littérature pour un même couple électrode/électrolyte [152,153].

#### IV.2.2 Les différents systèmes étudiés

Pour mettre en évidence la perméabilité des couches associées à la présence de particules, nous nous sommes, une fois encore, intéressés aux trois systèmes déjà étudiés précédemment, à savoir, un système non chargé en particules, un système moyennement chargé en NPs ( $[NPs] = 0,63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et enfin un système hautement chargé en NPs

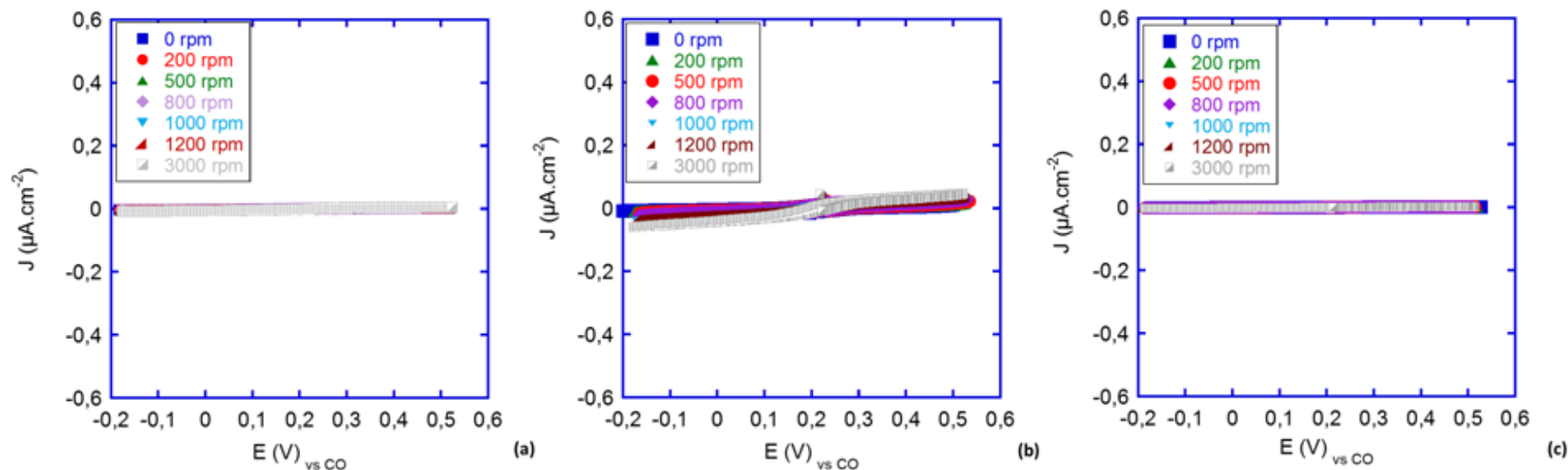
([NPs]=0,89 mol.L<sup>-1</sup>). Les dépôts électrophorétiques ont été ensuite réalisés en mode chronoampérométrie à partir de ces différents sols précurseurs. De façon à s'affranchir du facteur « épaisseur » sur la résistivité globale des films obtenus par EPD sur EDT, nous avons cherché à travailler à iso-épaisseurs. Ainsi, les paramètres électrophorétiques associés au temps (t) ont été ajustés pour chacun des systèmes. Le potentiel (U) a été, quant à lui, fixé au potentiel optimal de -3 V (vs ECS). Les épaisseurs de dépôts obtenus sont regroupées dans le tableau IV-3 ci-dessous.

Systèmes étudiés	Sans NPs (t = 1100 secondes) U= -3 V vs ECS	[NPs]= 0.63 mol.L <sup>-1</sup> (t =500 secondes) U= -3 V vs ECS	[NPs]= 0.89 mol.L <sup>-1</sup> (t = 200 secondes) U= -3 V vs ECS
Epaisseurs	 $\Delta Z= 12,6 \mu\text{m}$	 $\Delta Z= 16,5 \mu\text{m}$	 $\Delta Z= 16,7 \mu\text{m}$

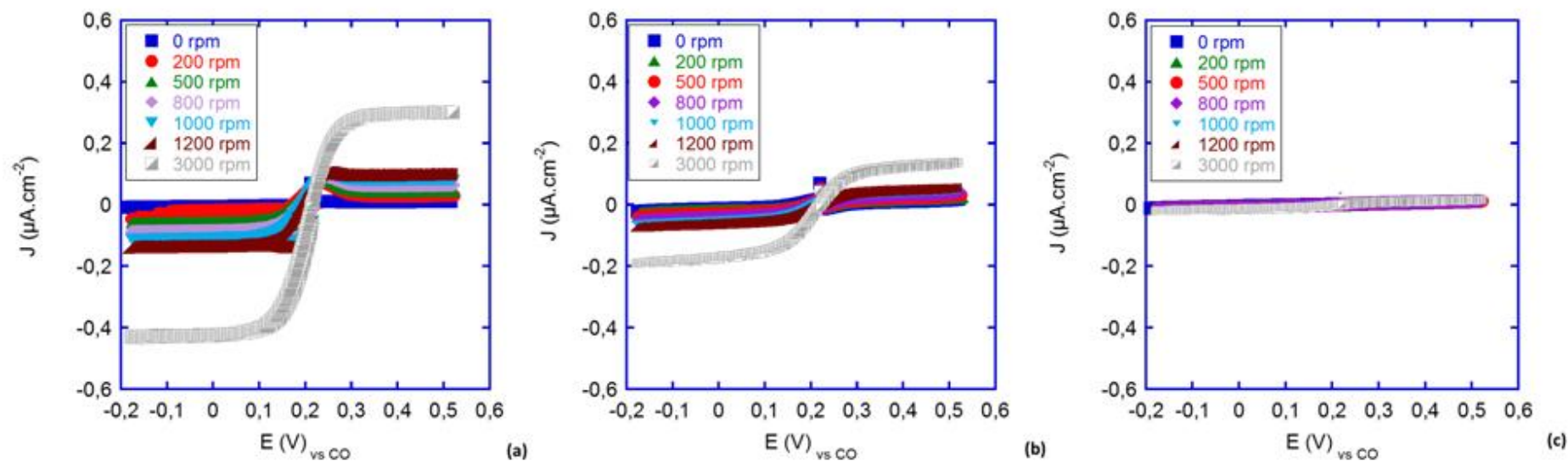
*Tableau IV- 3 : Evolution des épaisseurs de dépôts obtenus par EPD sur une électrode à disque tournant en or pour chacun des systèmes étudiés, en appliquant un potentiel de -3 V (vs ECS) et pour différents temps de dépôts.*

### IV.2.3 Principaux résultats et Discussions

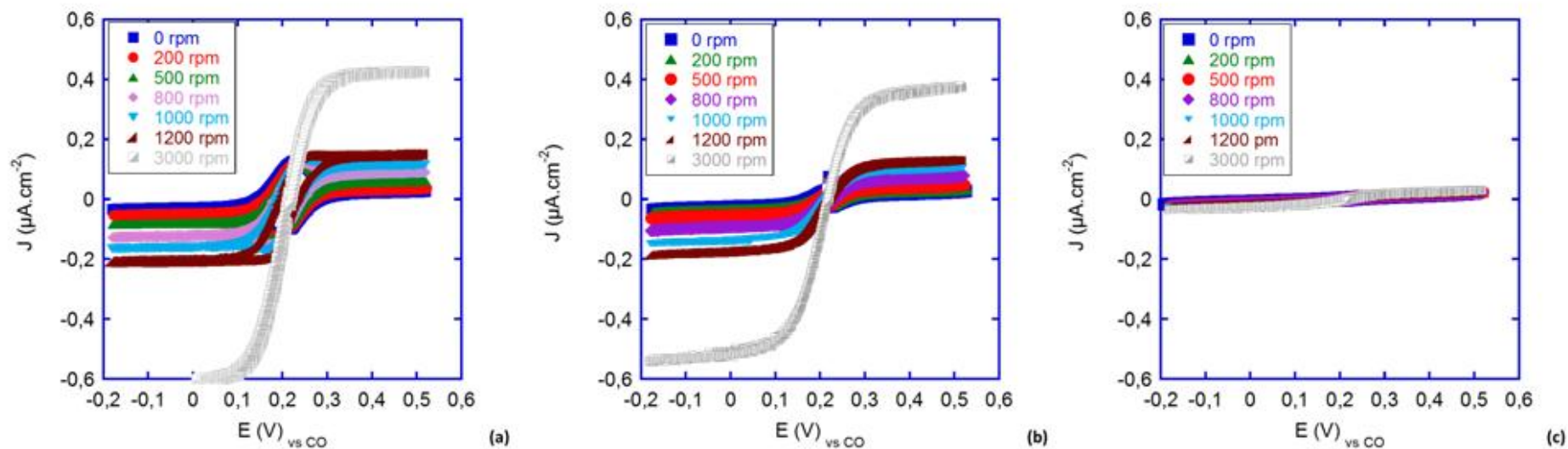
Des voltammétries par électrode à disque tournant ont donc été réalisées, à différentes vitesses de rotation du disque et pour différents temps d'immersion, sur les trois dépôts électrophorétiques obtenus à partir des sols précurseurs contenant une concentration variable en NPs de boehmite de 0 ; 0,63 et 0,89 mol.L<sup>-1</sup>. Les voltamogrammes ainsi obtenus sont représentés sur les figures IV-30, IV-31 et IV-32 (a) ; (b) et (c) respectivement.



*Figure IV- 30: Voltamogramme de réduction et d'oxydation du couple rédox ferro/ferricyanure sur une électrode à disque tournant en or recouvert d'un film hybride mis en forme par EPD à partir de sol chargé en NPs de boehmite à (a)  $0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $0,63 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et (c)  $0,89 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , aux premiers instants d'immersion dans l'électrolyte, à différentes vitesses de rotation et sous une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .*

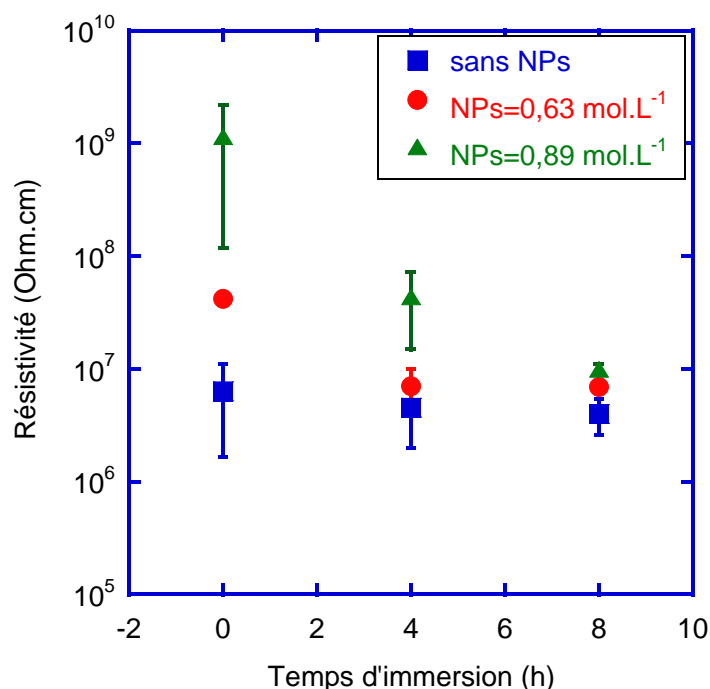


*Figure IV- 31 : Voltamogramme de réduction et d'oxydation du couple rédox ferro/ferricyanure sur une électrode à disque tournant en or recouvert d'un film hybride mis en forme par EPD à partir de sol chargé en NPs de boehmite à (a)  $0 \text{ mol.L}^{-1}$ , (b)  $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$  et (c)  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ , après 4h d'immersion dans l'électrolyte, à différentes vitesses de rotation et sous une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ .*



*Figure IV- 32 : Voltamogramme de réduction et d'oxydation du couple rédox ferro/ferricyanure sur une électrode à disque tournant en or recouvert d'un film hybride mis en forme par EPD à partir de sol chargé en NPs de boehmite à (a)  $0 \text{ mol.L}^{-1}$ , (b)  $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$  et (c)  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ , après 8h d'immersion dans l'électrolyte, à différentes vitesses de rotation et sous une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ .*

En exploitant les voltammogrammes ci-dessus (figures IV-30, IV-31 et IV-32), il est possible de connaître non seulement le coefficient de diffusion des espèces électro-actives à travers le film mais aussi les résistivités de chacun des revêtements — le système électrochimique choisi permet de négliger la résistance de transfert de charge devant celle du film. Dans ce dernier cas, il suffit d'exploiter les valeurs de la pente à l'origine pour une vitesse de rotation donnée (j'ai opté pour 500 rpm). L'inverse de la pente permet alors de calculer la résistance ensuite normalisée par l'épaisseur de la couche. Les valeurs de résistivités obtenues sont regroupées sur la figure IV-33 ci-dessous.



*Figure IV- 33 : Évolution de la résistivité des dépôts électrophorétiques obtenus sur électrode à disque tournant à partir des différents sols précurseurs, en fonction du temps d'immersion.*

Il est possible de constater, même si ces valeurs sont 10 fois moins élevées que celles obtenues précédemment via l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique des revêtements mis en forme sur film d'or (préalablement déposé sur lame de verre, partie IV.1.2 de ce chapitre), que les résistivités évoluent avec le temps d'immersion et ce, pour tous les systèmes. En effet, la présence de particules au sein du revêtement hybride crée un effet barrière supplémentaire, confirmé par des valeurs de résistivités 10 à 100 supérieures par



rapport à celles obtenues pour un revêtement sans particules ( $\sim 10^9 - 10^8$  contre  $10^7$  Ohm.cm respectivement). Néanmoins, cet effet ne dure pas et la présence de particules au sein du film induit une chute des résistivités des systèmes chargés à  $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ , certainement due à la perméabilité du film, alors que la résistivité des films obtenus à partir de sol non chargé reste stable ( $\sim 10^7$  Ohm.cm). Une fois encore, ces résultats avaient déjà été constatés sur lame de verre, via la modélisation en circuit électrique équivalent (CEE) des spectres d'impédance : une diminution relative de résistivité avec le temps d'immersion plus importante lorsque la concentration en NPs augmente. Ainsi, l'hypothèse qu'un système fortement chargé en particules serait plus perméable à l'électrolyte, de par les nombreux chemins de conduction entre les NPs jusqu'à l'électrode, semble donc se confirmer.

L'étude qui suit sur l'obtention des coefficients de diffusion  $D_f$  des espèces électro-actives à travers le film en est notamment la preuve. En effet, toujours à partir de ces voltamogrammes, il a été calculé le coefficient de diffusion ( $D_f$ ) des ions ferri/ferrocyanure cyanure à travers le film. Pour cela, il a suffi de se reporter aux équations II-13 et II-14 déjà évoquées au chapitre II paragraphe II.4.6, puis de tracer l'inverse du courant limite de diffusion en fonction ( $J_{\text{lim}}$ ) de l'inverse de la racine carrée de la vitesse angulaire pour chacun des temps d'immersions ( $t_0$ ,  $t_0 + 4$  heures et  $t_0 + 8$  heures). A partir des droites obtenues, il est facile de remonter au produit  $D_f C_f$  en extrapolant cette droite jusqu'à l'axe des ordonnées (ordonnée à l'origine) (figures IV-34, IV-35 et IV-36). En effet,  $D_f$  ne pourra pas être estimé seul, puisqu'il n'est pas possible d'avoir accès à la concentration en espèces électro-actives au sein du film ( $C_f$ ). On s'intéressera alors uniquement au produit  $D_f C_f$ , correspondant à la perméabilité du film à pression atmosphérique, qui sera nommée  $k_f$  (en  $\text{mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

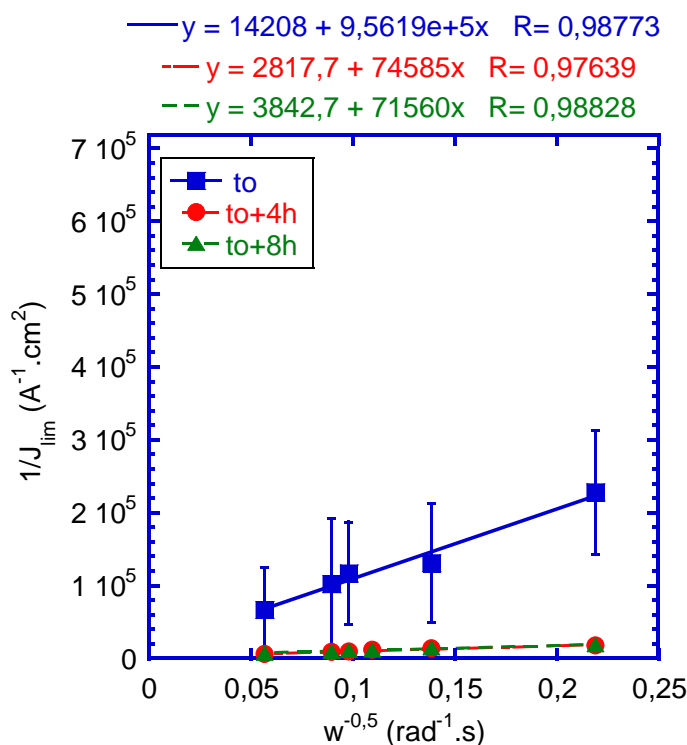


Figure IV- 34: Évolution de l'inverse de la densité de courant limite en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse angulaire pour un revêtement obtenu à partir d'un sol non chargé en NPs et mis en forme par EPD.

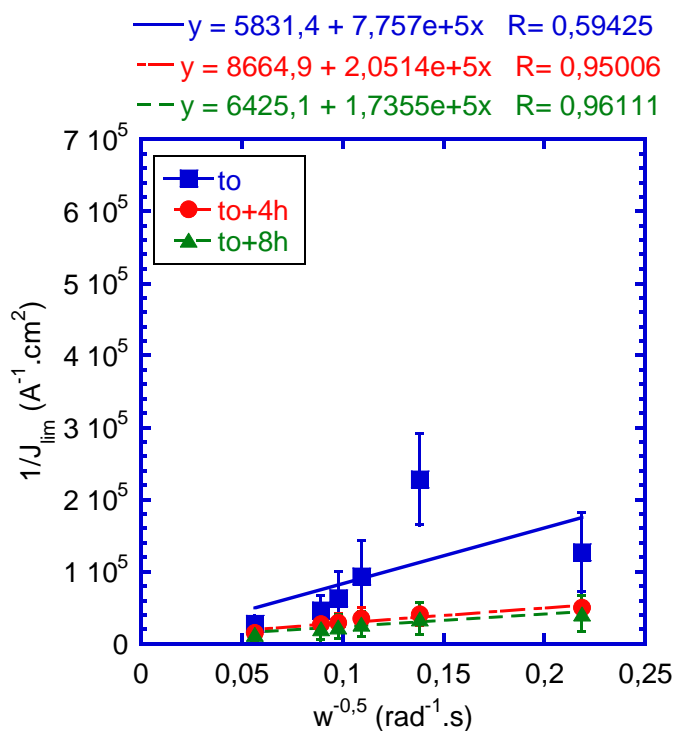


Figure IV- 35 : Évolution de l'inverse de la densité de courant limite en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse angulaire pour un revêtement obtenu à partir d'un sol chargé à  $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$  en NPs et mis en forme par EPD.

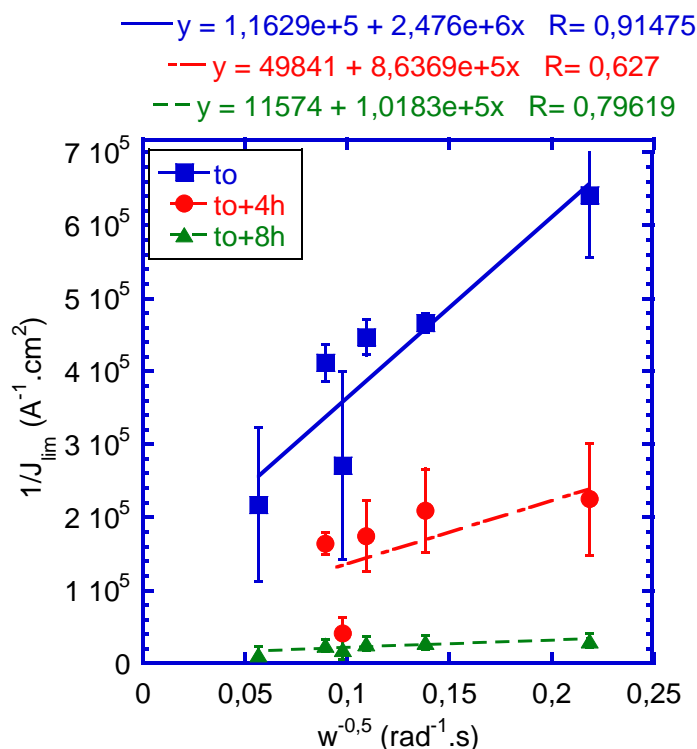


Figure IV- 36: Évolution de l'inverse de la densité de courant limite en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse angulaire pour un revêtement obtenu à partir d'un sol chargé à 0,89 mol.L<sup>-1</sup> en NPs et mis en forme par EPD.

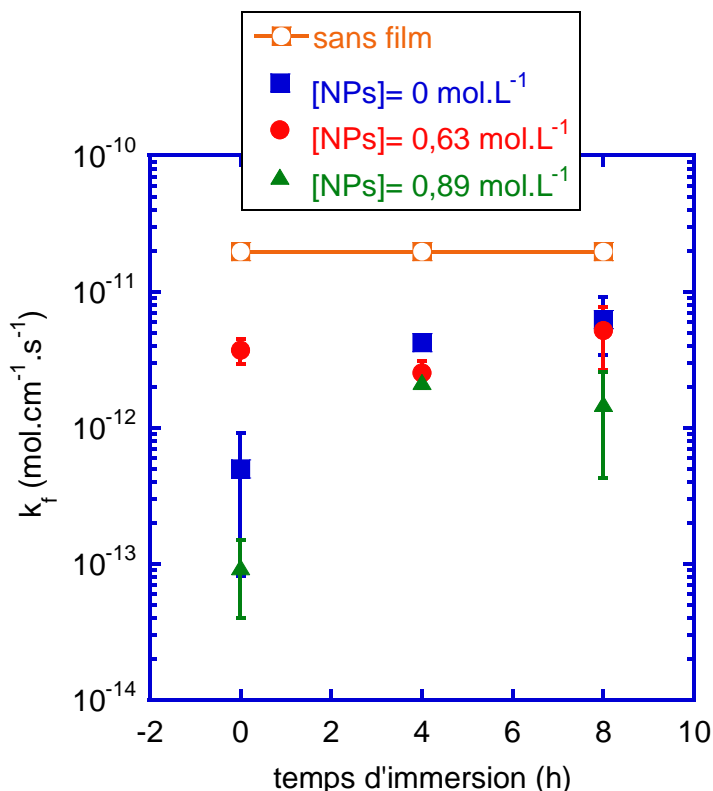
Avec ces droites, on obtient alors  $C_f D_f$  de la façon suivante :

$$\frac{1}{J_{lim}} = \frac{\delta_{film}}{ne D_f C_f F} + \frac{1}{B} \omega^{-1/2} \quad (\text{Eq. II-14})$$

Avec,  $B = 0.62 neFD^{2/3} v^{-1/6} C$ , la pente de la droite et  $\frac{\zeta_f}{neFD C_f}$ , l'ordonnée à l'origine de la droite.

$\delta_{film}$  étant l'épaisseur du film (cf tableau IV-3),  $D_f$  le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive à travers le film (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)  $C_f$  la concentration de l'espèce électroactive dans le film (mol.cm<sup>-3</sup>).

Les résultats obtenus pour les systèmes chargés en NPs sont présentés sur la figure IV-37 ci-dessous.



*Figure IV- 37: Évolution du coefficient de perméabilité  $k_f$  d'une électrode à disque tournant en or recouverte d'un dépôt électrophorétique obtenu à partir d'un sol non chargé (en bleu), chargé à  $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$  (en rouge) et  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$  (en vert), en fonction du temps d'immersion. A titre de comparaison est reportée la valeur de perméabilité équivalente de l'électrode d'or sans film (ligne orange).*

Dans un premier temps, on constate que le coefficient de perméabilité  $k_f$  présente des valeurs plus faibles pour les systèmes chargés à  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $k_f \sim 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) que pour les systèmes chargés à  $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $k_f \sim 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) et non chargés ( $k_f \sim 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ), lorsque les temps d'immersion sont inférieurs à 8 heures, ce qui est en accord avec les résistivités plus élevées obtenues pour ces mêmes systèmes. Si nous comparons maintenant la valeur de ces coefficients à celle obtenue sur l'électrode d'or sans film (perméabilité équivalente  $D_{\text{ref}}C_{\text{ref}}$  des ions ferri/ferrocyanures à travers la double couche électrique), cette dernière est beaucoup plus élevée ( $D_{\text{ref}}C_{\text{ref}} = 2,0 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ), ce qui souligne bien l'effet barrière du film électrophorétique vis-à-vis des ions électro-actifs. Néanmoins, pour les systèmes chargés à  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$  et les systèmes non chargés, nous constatons que ce coefficient de perméabilité  $k_f$  augmente rapidement avec le temps, dès les premières heures d'immersion, passant de  $7,1 \times 10^{-14}$  à  $1,5 \times 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et  $4,0 \times 10^{-13}$  à  $4,7 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , entre  $t_0$  et  $t_0 + 8$  heures respectivement. En ce qui concerne le système chargé à  $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$

en NPs, le coefficient  $k_f$  évolue très peu durant les 8 premières heures d'immersion et conserve une valeur stable autour de  $k_f = 3 \times 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Ces résultats suggèrent donc que, dès les premières heures d'immersion, la perméabilité des films électrophorétiques à l'électrolyte augmente d'autant plus que le système est fortement chargé en NPs. Néanmoins, la perméabilité des films non chargés augmente elle aussi fortement avec le temps d'immersion. Ces résultats montrent donc, si nous nous focalisons uniquement sur l'évolution du coefficient de perméabilité ( $k_f$ ) avec le temps d'immersion ( $< 8$  heures), qu'une concentration intermédiaire en NPs ( $[\text{NPs}] = 0,63 \text{ mol.L}^{-1}$ ) contribue à rendre le revêtement hybride moins sensible à la pénétration de l'électrolyte. Il serait intéressant, par la suite, de suivre l'évolution de ce coefficient au-delà de 8 heures d'immersion, de façon à estimer cette perméabilité dans le temps. Néanmoins, pour étayer cette dernière remarque et ainsi montrer que cette perméabilité n'est pas associée à la présence de fissures au sein des films hybrides (chargés ou non), nous avons mené une étude complémentaire consistant à suivre l'évolution du courant en fonction du temps de dépôt pour chacun des systèmes. Cette étude bien connue dans la littérature, permettra d'obtenir des informations sur la structure des films ainsi mis en forme (Figure IV-38).

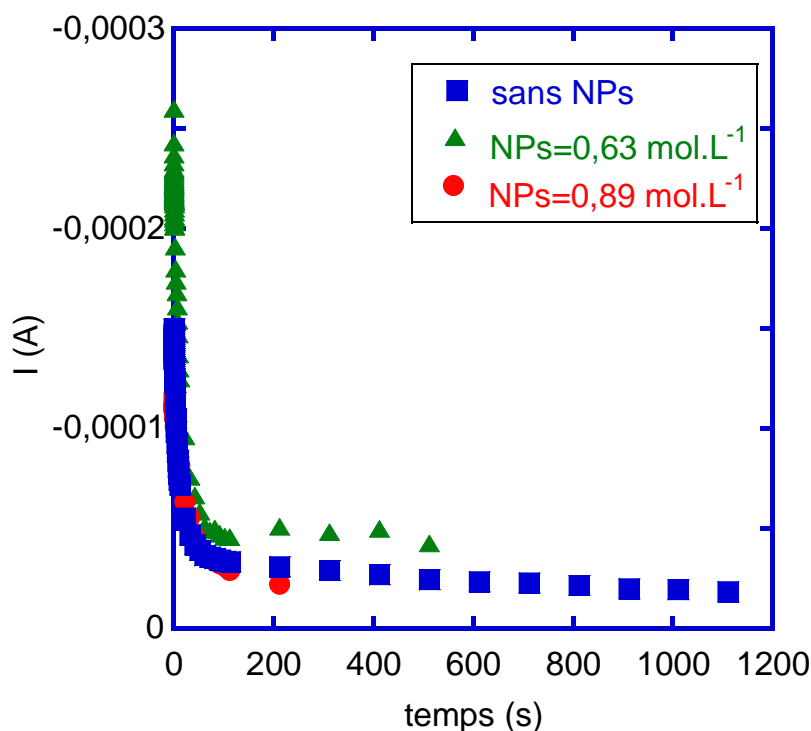


Figure IV- 38: Évolution du courant en fonction du temps pour les dépôts électrophorétiques réalisés dans les sols précurseurs chargés ou non.

En effet, dans la littérature il est rapporté qu'une analyse quantitative du courant transitant dans la cellule, au cours du processus électrophorétique, pourrait être un outil utile pour caractériser la structure du dépôt (dense ou poreux) durant sa formation. Ghannadi et Abdizadesh [69] ont notamment montré, pour l'obtention de dépôt électrophorétique de particules de  $\text{TiO}_2$  en milieu eau-éthanol, qu'une évolution parfaitement linéaire de l'inverse de la densité de courant en fonction du temps de dépôt conduit, expérimentalement, à l'obtention de dépôt poreux au cours de l'électrophorèse. Réciproquement, Baldisserri et al [97] ont quant à eux montré, toujours à partir d'une suspension éthanoïque de  $\text{TiO}_2$ , qu'une évolution linéaire de l'inverse du courant au carré en fonction du temps de dépôt, donne des revêtements parfaitement denses au cours des dépôts électrophorétiques. Dans ces deux derniers cas, la croissance de la couche est alors contrôlée par un mécanisme purement résistif. La figure IV-39 montre notamment ces évolutions pour chacun des systèmes étudiés.

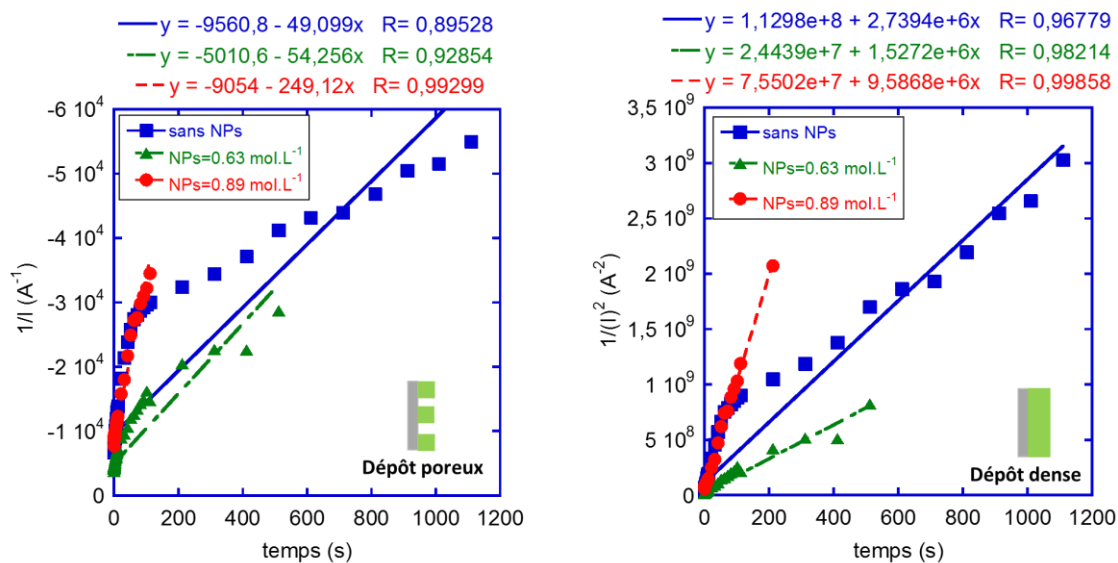


Figure IV- 39: Évolution de l'inverse du courant en fonction du temps de dépôt (à gauche) et évolution de l'inverse du courant élevé au carré en fonction du temps de dépôt (à droite) pour les revêtements électrophorétiques obtenus à partir de sols non chargés et chargés.

En s'appuyant sur la figure IV-39 et d'après les études évoquées plus haut, il semblerait que les dépôts obtenus par EPD à partir des différents sols précurseurs présentent, quelle que soit la concentration du sol en NPs (chargé ou non), une structure dense (coefficients de

corrélation  $R > 0.97$  (figure de droite) contre  $R > 0.89$  dans le cas où les films présenteraient une structure poreuse (figure de gauche)). On peut donc attester ici que la perméabilité des couches, démontrée par EDT précédemment, est bien propre à la microstructure du film électrophorétique (notamment de par l'abondance de particules) et non à la présence d'éventuelles fissures traversantes au travers de la couche.

Afin d'essayer d'aller plus loin sur la compréhension de l'origine de la plus forte perméabilité des films déposés en fonction du taux de particules, il a également été mené une étude des propriétés mécaniques par nano indentation.

### **IV.3 Propriétés mécaniques des revêtements mis en forme par TR et EPD**

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques des revêtements, des essais en nanoindentation ont été effectués. La nanoindentation permet d'accéder aux propriétés mécaniques de surface d'un matériau et notamment d'un revêtement (Module élastique  $E^*$ , dureté HIT etc). Cette technique consiste à enfoncer la pointe dure d'un indenteur (de géométrie bien définie) dans un matériau plan, afin de suivre l'évolution de la profondeur de pénétration ( $h_{\max}$  en nm) en fonction de la force normale ( $F_n$  en mN) appliquée. Plus de détails sur la technique sont disponibles au chapitre II.4.4.

Dans notre étude, les tests de nanoindentation ont été réalisés avec un indenteur Berkovich modifié (géométrie pyramidale à base triangulaire) sous une charge maximale de 0,15 mN et en appliquant une vitesse de charge de  $0,30 \text{ mN} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le temps de pause, avant la décharge, a été fixé à 60 secondes. Chaque mesure de nanoindentation a ensuite été répétée cinq fois sur chacun des échantillons afin d'en tirer une valeur moyenne représentative. Les figures IV-40, IV-41 et IV-42 montrent notamment trois des cinq courbes d'indentation obtenues pour les différents systèmes étudiés.

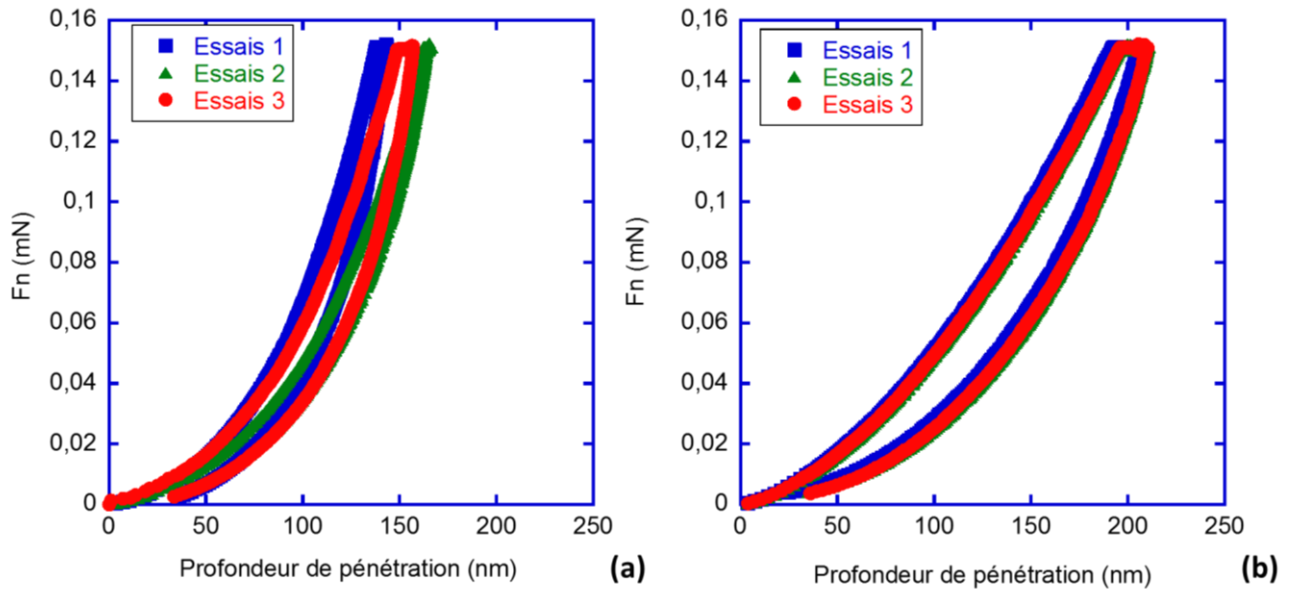


Figure IV- 40: Courbe d'indentation obtenue au cours de la charge-décharge d'un échantillon obtenu par (a) TR et (b) EPD dans un sol non chargé en particules de boehmite (Essais TR-0 et EPD-0 respectivement).

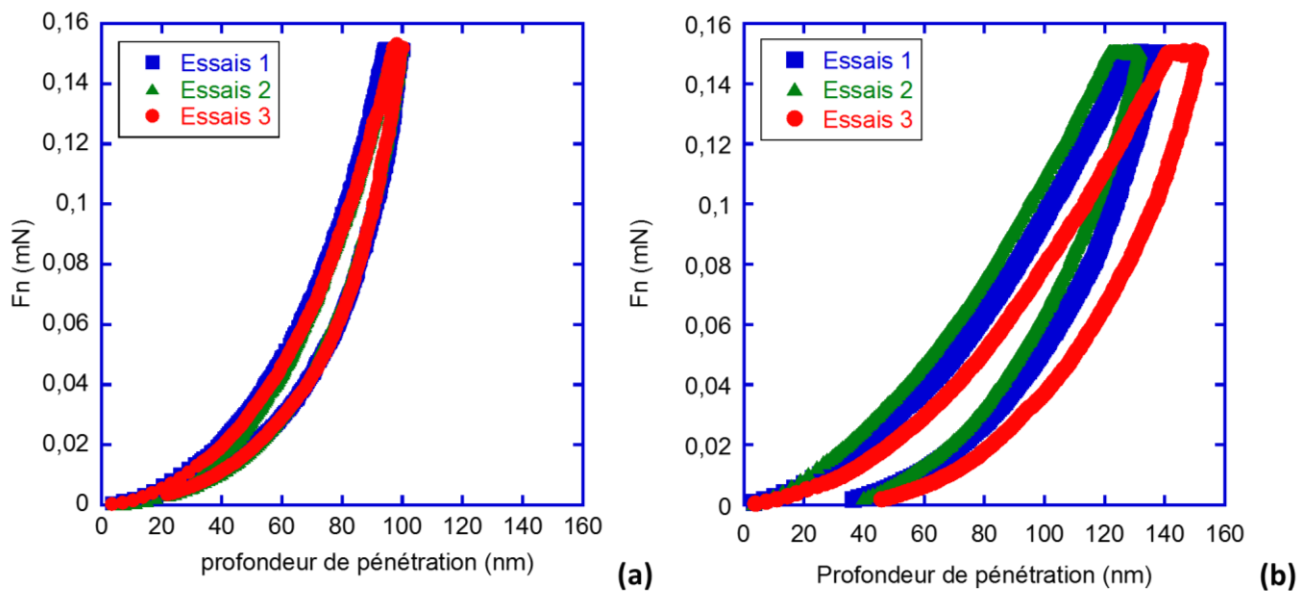
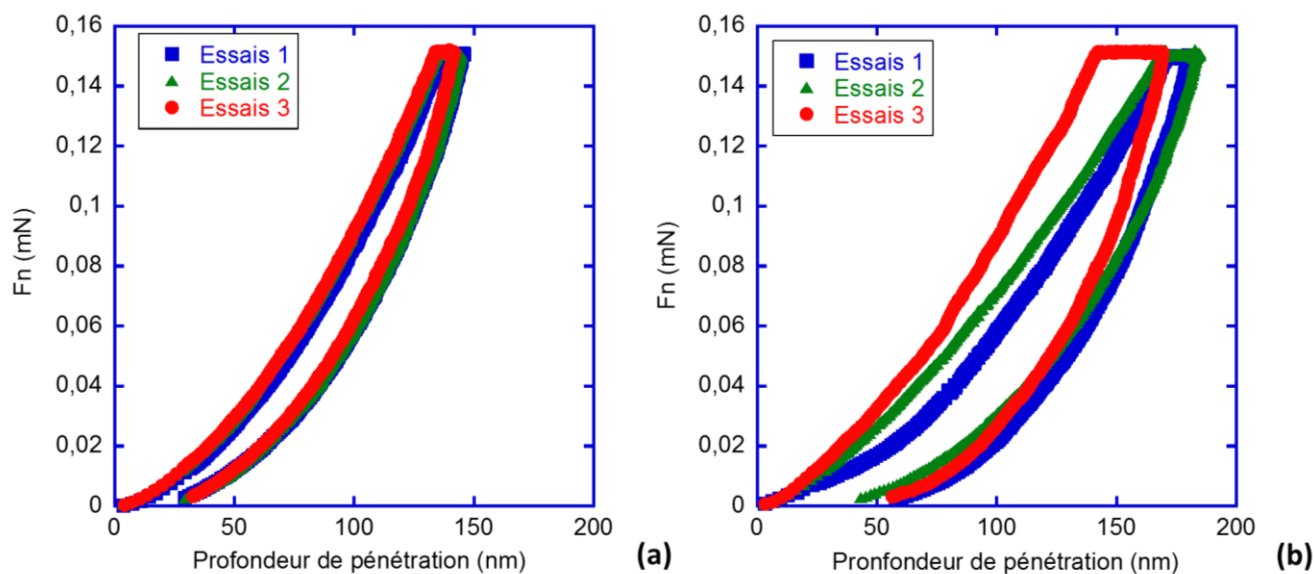


Figure IV- 41: Courbe d'indentation obtenue au cours de la charge-décharge d'un échantillon obtenu par (a) TR et (b) EPD dans un sol chargé en particules de boehmite à  $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$  (Essais TR-0,63 et EPD-0,63 respectivement).





*Figure IV- 42: Courbe d'indentation obtenue au cours de la charge-décharge d'un échantillon obtenu par (a) TR et (b) EPD dans un sol chargé en particules de boehmite à  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$  (Essais TR-0,89 et EPD-0,89 respectivement).*

Les résultats ainsi obtenus pour chaque essai sont représentés sur les figures IV-43 (a) et (b) et IV-44 (a), (b), (c) et (d). Nous constatons, dans un premier temps, une bonne répétabilité des essais au sein d'un même système, en revanche, nous observons des différences notables lorsque ce système est mis en forme par TR (figures IV-40, IV-41 et IV-42 courbe (a)) ou par EPD (courbe (b)). Globalement tous les systèmes présentent un comportement visco-élastoplastique [154], nous constatons néanmoins que la profondeur de pénétration maximale  $h_{\max}$  de l'indenteur est nettement plus importante pour les systèmes mis en forme par EPD. En effet, ces profondeurs de pénétration n'excèdent pas 150 nm (+/- 10 nm) pour les systèmes mis en forme par TR contre 200 nm (+/- 30 nm) par EPD (figure IV-44 (a)). Aussi, cette augmentation de profondeur de pénétration pour les dépôts obtenus par EPD est associée à des duretés (figure IV-44 (d)) et des modules élastiques  $E^*$  plus faibles (figure IV-44 (c)). Nous constatons également que le fluage, visible lors de l'étape de pause et représentant de façon générale le comportement visqueux du matériau, est lui aussi nettement plus marqué pour les systèmes mis en forme par EPD (figure IV-44 (b)). Ces derniers points évoqués pourraient alors rendre les dépôts électrophorétiques plus sensibles aux sollicitations mécaniques que ceux obtenus par trempage-retrait, et ainsi limiter leurs performances et a

fortiori leur tenue en corrosion. En effet, Ramezanzadeh et al [155] avaient déjà corrélé les propriétés mécaniques et les performances anti-corrosion de revêtements époxy-polyamide chargés de particules de ZnO. Ils avaient notamment montré qu'une faible valeur de dureté du revêtement associée à une profondeur de pénétration élevée de l'indenteur, aboutissait à des revêtements ayant une plus faible tenue en corrosion.

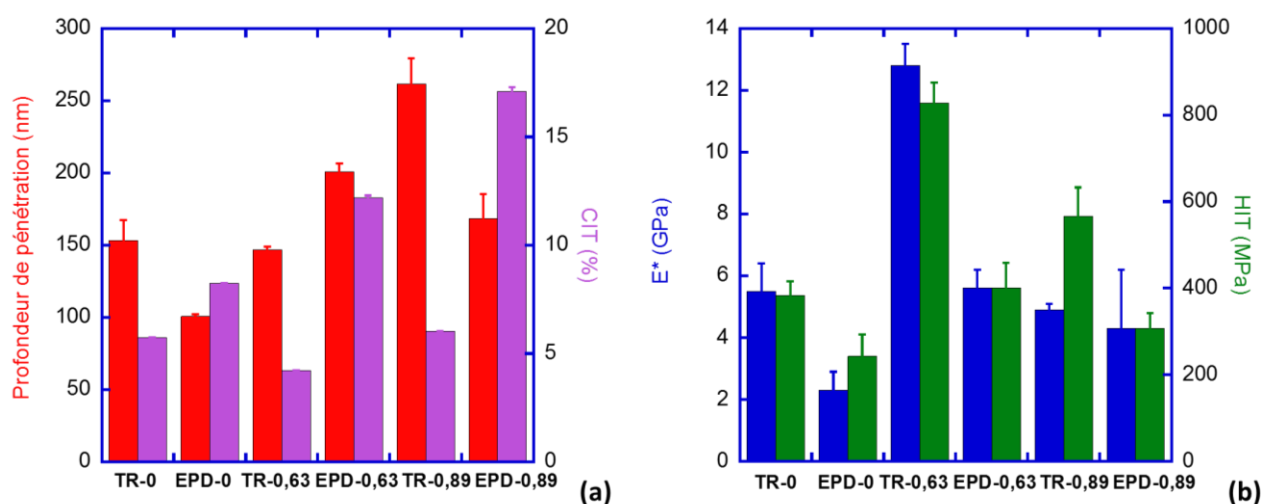


Figure IV- 43: Histogramme représentant l'évolution (a) de la profondeur de pénétration de l'indenteur et du comportement visqueux (pourcentage de fluage CIT), (b) du module élastique  $E^*$  et de la nano-dureté HIT, pour les systèmes mis en forme par TR (bleu) et EPD (rouge) en fonction de la concentration en particules.

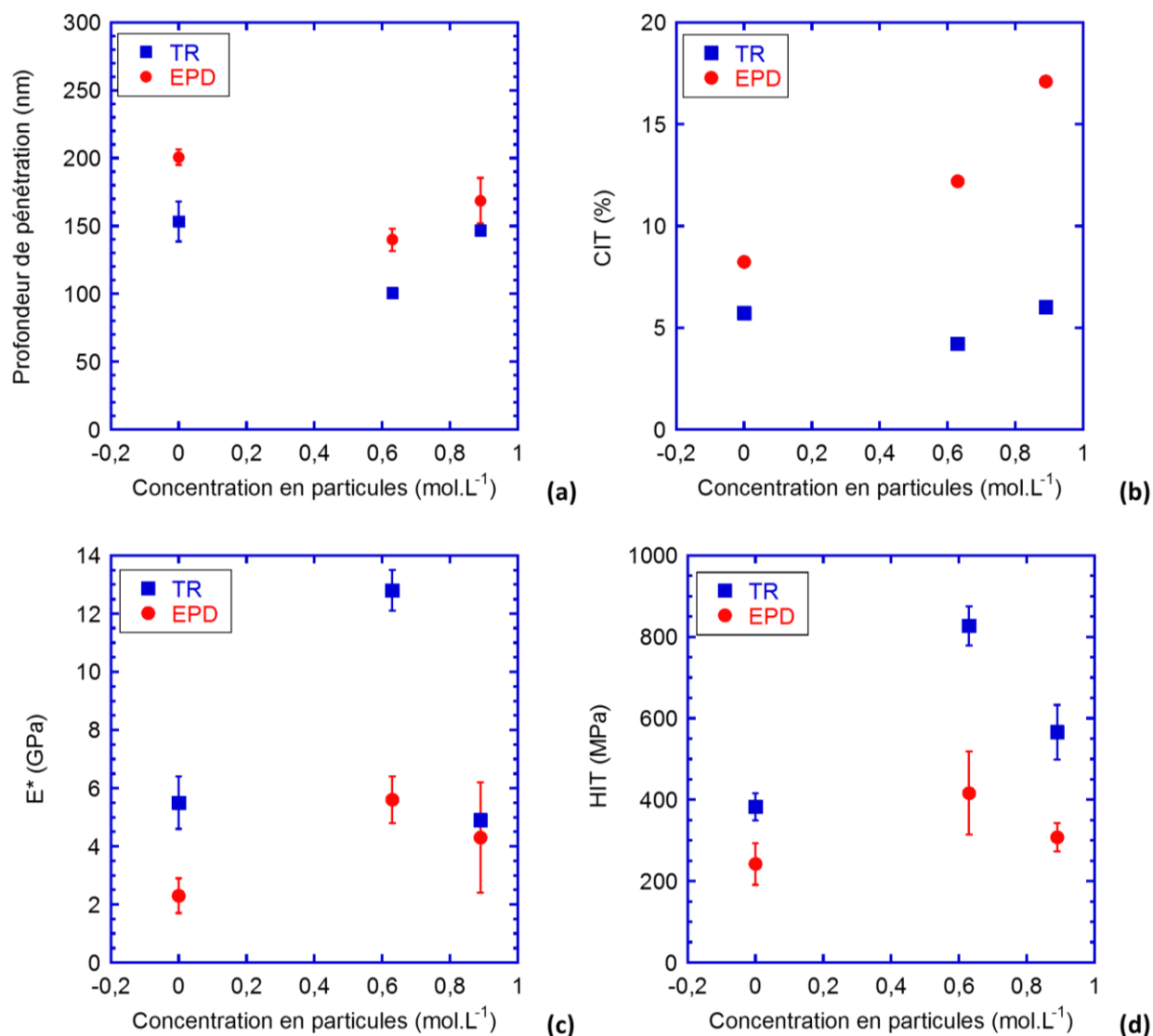
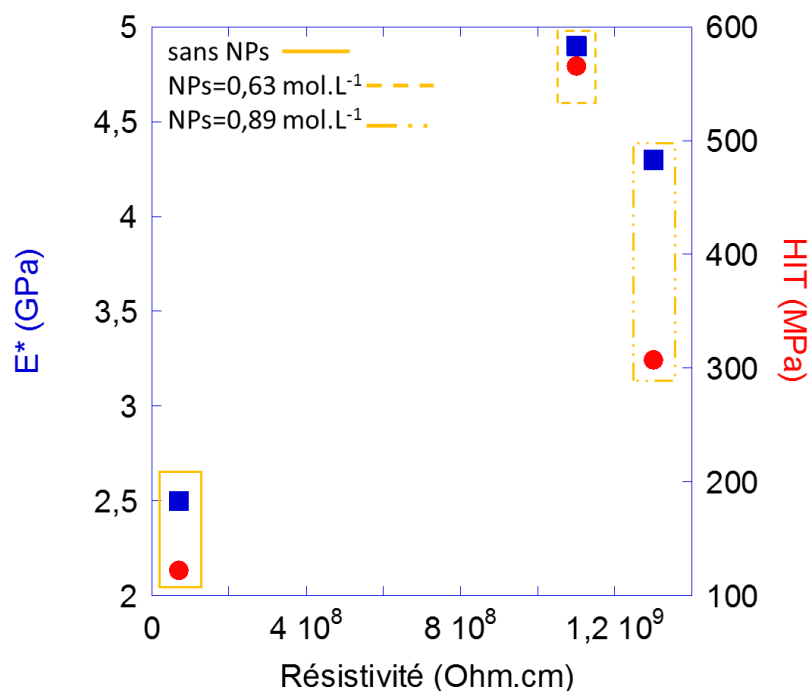


Figure IV- 44: Évolution (a) de la profondeur de pénétration de l'indenteur, (b) du comportement visqueux (pourcentage de fluage CIT), (c) du module élastique  $E^*$  et (d) de la nano-dureté HIT pour les systèmes mis en forme par TR (bleu) et EPD (rouge), en fonction de la concentration en particules.

On peut donc émettre l'hypothèse, comme l'ont déjà fait Yahyaei et al [156] en travaillant sur l'effet de la concentration en précurseur organique/inorganique (MEMO/TEOS) sur les propriétés mécaniques des films, que cette différence entre les deux techniques de mise en forme (TR et EPD) serait associée à une différence de compacité et/ou de perméabilité (structure plus poreuse) des revêtements. Cette hypothèse suggère ainsi que les revêtements électrophorétiques sont plus sensibles à la pénétration de l'électrolyte corrosif au cours des immersions [155]. Effectivement, ceci avait déjà été confirmé par les résultats obtenus au

cours des simulations en circuit électrique équivalent (CEE), puisque nous avons montré des résistivités globales  $\rho$  qui se maintenaient au cours des immersions prolongées, pour les systèmes mis en forme par TR, alors que ces résistivités chutaient dès 24 heures d'immersion dans le cas des systèmes mis en forme par EPD (en particulier pour les systèmes fortement chargés ( $[NPs]=0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Par ailleurs, les essais obtenus sur électrode tournante par EPD à partir de sols chargés à 0,63 et 0,89  $\text{mol.L}^{-1}$  avaient aussi montré, dès les premières heures d'immersion, que la perméabilité à l'électrolyte des films électrophorétiques était d'autant plus grande que le système était chargé en particules (augmentation rapide du coefficient de perméabilité  $k_f$  de  $7,1 \cdot 10^{-14}$  à  $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour les systèmes chargés à 0,89  $\text{mol.L}^{-1}$  et stabilisation de  $k_f$  autour de  $3,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour le système chargé à 0,63  $\text{mol.L}^{-1}$ , après seulement 8 heures d'immersion). Ceci est bien corrélé au fait que le caractère perméable des films semble plus marqué lorsque ces derniers sont fortement chargés en particules.

Si nous observons maintenant l'évolution de la profondeur de pénétration de l'indenteur, et des propriétés mécaniques des revêtements ( $E$ ,  $H$ ) en fonction de la concentration en NPs, nous constatons que cette pénétration reste toujours plus faible pour un système moyennement chargé en particules (entre 100 et 140 nm de pénétration) alors que celle-ci est plus importante pour les systèmes sans et hautement chargés en particules, et ce, quelle que soit la technique de mise en forme utilisée (Figure IV-44 (a)). Inversement, les valeurs de dureté et de module  $E^*$  sont plus élevées pour un système obtenu à partir d'un sol chargé à 0,63  $\text{mol.L}^{-1}$  en particules de boehmite (Figure IV-44 (d) et (c) et figure IV-45). L'ensemble de ces résultats est en parfaite adéquation avec ceux déjà obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sur lame de verre tout comme ceux obtenus sur l'électrode à disque tournant (EDT), où nous avons montré, pour les revêtements mis en forme par EPD, que l'abondance significative de particules au sein de la matrice conduit à des dépôts plus sensibles à la pénétration de l'électrolyte corrosif. Ces résultats ont notamment été illustrés par des chutes importantes de la résistivité  $\rho$  des revêtements. En revanche, pour une concentration intermédiaire en particules ( $[NPs] = 0,63 \text{ mol.L}^{-1}$ ), cette chute était elle aussi visible mais moins marquée.



*Figure IV- 45 : Évolution du module  $E^*$  et de la dureté HIT en fonction de la résistivité globale, après 4 heures d'immersion dans l'électrolyte corrosif, pour les systèmes de protection mis en forme par EPD.*

Au cours de ces essais, il a été clairement démontré que la technique de mise en forme influence les propriétés mécaniques des revêtements puisque lorsque ces derniers sont obtenus par TR, leurs valeurs de modules élastiques  $E^*$  et de duretés HIT sont plus importantes que celles obtenues par EPD. Une première hypothèse pouvant expliquer l'évolution des caractéristiques mécaniques des revêtements en fonction de leur technique de mise en forme pourrait être associée à une différence de densité entre les revêtements lorsque ces derniers sont obtenus par TR ou par EPD. Finalement, les essais de nanoindentation semblent révéler qu'en EPD le réseau (matrice hybride) soit plus distendu (caractère visco-élasto-plastique) et soit responsable, à terme, d'une perméabilité plus grande. Les propriétés mécaniques associées aux films obtenus par EPD ont, par ailleurs, pu être corrélée aux résultats électrochimiques obtenus précédemment par SIE et par EDT (paragraphe IV.1.2.3.2 et IV.2.3 respectivement). En effet, nous avons notamment montré l'évolution très rapide du coefficient de perméabilité ( $k_f$ ) avec le temps d'immersion (< 8 heures) pour les systèmes obtenus à partir d'un sol chargé à 0,89 mol L<sup>-1</sup> par rapport à ceux obtenus à partir d'un sol chargé à 0,63 mol.L<sup>-1</sup> (une concentration intermédiaire en particules contribue donc à rendre le revêtement hybride moins sensible à la pénétration de l'électrolyte). En ce qui concerne

l'influence de la concentration en NPs sur les propriétés mécaniques des films, elle s'est révélée nettement marquée en TR où le système moyennement chargé en particules se distingue clairement des deux autres par des valeurs de module de Young et de nano-dureté particulièrement élevées de l'ordre de 13 GPa et 850 MPa respectivement alors qu'elle est moins évidente à établir en EPD.

#### **IV. Conclusions**

A l'issue de ce dernier chapitre, nous avons pu caractériser les propriétés « barrières » des films déposés par EPD et les comparer à ceux obtenus par simple trempage-retrait (TR). **La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)** a ainsi montré, pour les systèmes mis en forme par EPD, que la présence de particules au sein du revêtement hybride crée un effet barrière supplémentaire, confirmé par des valeurs de résistivité plus élevées et de permittivité plus faibles que celles obtenues pour un système sans particules. Néanmoins, l'évolution de la résistivité en fonction du temps d'immersion a aussi révélé une dégradation rapide des films, caractérisée par des chutes importantes de leur résistivité dès les 24 premières heures d'immersion, pour les systèmes obtenus à partir de sols chargés comparés à ceux obtenus à partir de sols non chargés.

La présence de particules au sein du film électrophorétique engendre donc une forte perméabilité de ce dernier, perméabilité d'ailleurs validée par l'étude menée sur **électrode à disque tournant (EDT)**. En effet, cette dernière technique a notamment révélé une augmentation rapide du coefficient de perméabilité  $k_f$ , dès les premières heures d'immersion, pour les systèmes non chargés et hautement chargés en particules ( $[NPs] = 0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ ). En revanche, en ce qui concerne le système chargé à  $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$  en particules,  $k_f$  évolue très peu et conserve une valeur stable autour de  $k_f = 3 \times 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Ces résultats confirment donc que l'abondance significative de particules au sein de la matrice hybride conduit à des dépôts plus sensibles à la pénétration de l'électrolyte corrosif, et qu'une concentration intermédiaire en particules permettrait de limiter ce phénomène.

Enfin, l'étude des propriétés mécaniques des films par **nanoindentation** a révélé, de par des profondeurs de pénétration  $h_{\text{max}}$  limitées de l'indenteur et des valeurs de module élastique  $E^*$

et de dureté HIT plus élevées, l'importance de la technique de mise en forme (TR ou EPD) et de la concentration en particules NPs dans la structure des revêtements hybrides (différence de compacité- structure dense ou poreuse-). Cette technique de mise en forme conditionnera donc significativement la perméabilité des revêtements obtenus.

*Références Bibliographiques*

- [8] **O. Jaubert**, Revêtements hybrides multifonctionnels élaborés par voie sol-gel pour la protection d'alliage d'aluminium pour l'aéronautique (2012) Univ. de Toulouse III.
- [69] **S. Ghannadi, H. Abdizadeh**, *Ceramics International*, 40 (2014) 2121-2126.
- [119] **G W. Walter**, *Corrosion Science* 29 (1986) 681-703.
- [120] **U. Rammelt, G. Reinhard**, *Progress in Organic Coatings* 21 (1992) 205-226.
- [121] **J N. Murray**, *Progress in Organic Coatings* 30 (1997) 225-233.
- [122] **N. Pirhady Tavandashi, S. Sanjadi**, *Progress in Organic Coatings*, 69 (2010) 384-391.
- [123] **A. Ayad, J. Bouet**, *Journal of Power Sources* 149 (2005) 66-71.
- [126] **N C. Rosero- Navarro, S A. Pellice**, *Surface and Coating Technology* 203 (2009) 1897-1903
- [127] **D. Dalmaro**, *Journal of Colloid and Interface Science* 423 (2014) 308-313.
- [128] **K A. Yasakau, S. Kallip**, *Electrochimica Acta* 112 (2013) 236-246).
- [129] **M L. Zheludkevich, R. Serra** *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 3084-3094.
- [130] **F. Gui, R G. Kelly**, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1797-1805
- [131] **N C. Rosero- Navarro, S A. Pellice** *Corrosion Science* 50 (2008) 1283-1291]
- [132] **A. Conde, A. Duran** *Progress in Organics Coatings* 46 (2003) 288-296.
- [133] **F. Mansfield, Y. Wang**, *Materials Science and Engineering* 198 (1995) 51-63
- [134] **M. Reboul**, *Corrosion des alliages d'aluminium Techniques de l'Ingénieur*, COR325.
- [135] **P. Alvarez, A. Collazo**, *Progress in Organics Coatings* 69 (2010) 175-183
- [136] **P. Sarkar**, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 819-823.
- [137] **J E B. Randles**, *Discussions of the Faraday Society* 1: 11 (1947).
- [138] **S. Amand, M. Musiani, M. Orazem, N. Pociety, V. Vivier**, *Electrochimica Acta* 87 (2013) 693- 700.
- [139] **C H. Hsu, F. Mansfeld**. *Corrosion (Houston)*, 57, 747 (2001).
- [140] **V F. Lvovich**, *Impedance Spectroscopy*. John Wiley and Sons. Hoboken, NJ. (2012).
- [141] **H. Ritson and C H. Collie**, *The Journal of Chemical Physics*, 16, 1 (1948).
- [142] **Y. Liu, W. Zhou**, *Progress in Organics Coatings* in press (2016).
- [143] **F. Yang, X. Zhao**, *Solid State Ionics* 181 (2010) 783-789.



- [144] **Y. Pu, Z. Dong**, Journal of Alloys and Compounds 672 (2016) 64-71.
- [145] **L K. Wu, J T. Zhang**, Corrosion Science, 56 (2012) 58-66.
- [146] **D M. Brasher, A H. Kingsbury**, Journal of Applied Chemistry 4 (1954) 62-72.
- [147] **W. Zhang, M R. Jaworowski**, Progress in Organics Coatings 74 (2012) 534-539.
- [148] **A. Ayad, Y. Naimi**, Journal of Power Sources 130 (2004) 50-55.
- [149] **J M. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella**, Cinétique électrochimique, Hermann (1996).
- [150] **L. Xiong, C. Batchelor-McAuley**, Journal of Electroanalytical Chemistry 661 (2011) 144-149.
- [151] **H. H Girault**, Electrochimie physique et analytique, PPUR, (2012) Deuxième édition.
- [152] **A. Nouri**, Etude de l'influence des forces magnétiques sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en électrochimie, (2011) Thèse INPG.
- [153] <http://electrochimie.minatec.grenoble-inp.fr/Cours-A.pdf>
- [154] **A J. Atanacio, B A. Latella**, Surface and Coatings Technology 192 (2005) 354-364.
- [155] **B. Ramezanzadeh, M M. Attar**, Progress in Organics Coatings 71 (2011) 314-328.
- [156] **H. Yahyaei, M. Mohseni**, Tribology International 57 (2013) 147-155.
- [157] **Feng et al**, Transactions of Nonferrous Metal Society of China (2010) s221-s225.

**CONCLUSION GÉNÉRALE  
ET  
PERSPECTIVES**



L'objectif de ces travaux de thèse était de développer un système de protection anticorrosion sur alliages d'aluminium 2024 en combinant le procédé sol-gel à la technique de dépôt par électrophorèse (ou EPD). Dans cette optique, il s'agit donc de coupler les potentialités de la technique de dépôt par EPD, offrant l'avantage de réaliser des dépôts à la fois épais, couvrants et homogènes en épaisseurs même sur pièces complexes, aux potentialités de la voie sol-gel, déjà bien connues et fortement prometteuses notamment pour ses performances en anti-corrosion.

La formulation de base utilisée pour cette étude est celle issue du premier projet Sol-Green (2009-2012), dans laquelle nous avons introduit (à diverses concentrations) des nanoparticules de boehmite (NPs), de façon à favoriser le déplacement du sol sous l'action du champ électrique. A partir de la cinétique de dépôt proposée par Hamaker, nous avons pu conclure qu'au potentiel de -3 V (vs ECS), la croissance du film par électrophorèse est parfaitement décrite par cette loi de vitesse. A ce potentiel de -3 V (vs ECS), il est ainsi possible d'obtenir de façon répétable, des dépôts homogènes et d'épaisseurs maîtrisées sur alliages d'aluminium. En revanche, pour des potentiels plus élevés et/ou des temps de dépôt prolongés, des couches d'épaisseur moindre sont obtenues du fait d'une redissolution (partielle) du dépôt. Cette redissolution peut notamment s'expliquer par le dégagement d'hydrogène gazeux, provoqué par l'électrolyse de l'eau (le sol d'étude étant majoritairement aqueux) et pouvant perturber, à terme, la croissance du film. D'autre part, en exploitant les autres paramètres entrant dans la cinétique de dépôt proposée par Hamaker, nous avons démontré que la quantité de NPs présentes dans le sol précurseur joue un rôle clé sur les épaisseurs de dépôts obtenues. A titre d'exemple, des dépôts d'épaisseur trois fois plus importante (de 7,6  $\mu\text{m}$  contre 21  $\mu\text{m}$ ) ont pu être obtenus en doublant uniquement la concentration en NPs vectrices dans le sol de 0,51 mol.L<sup>-1</sup> à 0,98 mol.L<sup>-1</sup> respectivement.

Finalement, l'obtention de dépôts en EPD sont à la fois le résultat de la migration des NPs, présentes dans le sol de départ, et de l'augmentation du pH interfacial, provoquée par l'électrolyse de l'eau et responsable, à terme, d'une redissolution du film. Ce phénomène de redissolution/décollement peut néanmoins être limité en modulant la forme du signal électrique (application d'un potentiel périodique). Le rapport cyclique (RC) du signal, en particulier, semble jouer un rôle clé dans la cinétique de dépôt du sol hybride en contrôlant, de

façon répétable, les épaisseurs de dépôts. A titre d'exemple, un rapport  $RC = 0,83$  a permis d'obtenir des épaisseurs de dépôt de l'ordre de  $11 \mu\text{m}$ .

Les propriétés, en termes de protection contre la corrosion et de perméabilité, des revêtements hybrides mis en forme par EPD, ont pu être évaluées via les caractérisations par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) et par Electrode à Disque Tournant (EDT). Ces caractérisations électrochimiques ont été réalisées majoritairement sur substrat d'or présentant l'avantage, par rapport à l'aluminium, d'être électrochimiquement stable. Travailler sur substrat inerte nous a permis d'isoler le système actif pour ne raisonner que sur les véritables performances de la couche. Aussi et afin de déterminer l'influence du champ électrique, il a été réalisé des dépôts sans (trempage-retrait (TR) dans ce cas) et avec champ électrique.

Dans un premier temps, la mise en forme des dépôts par EPD a montré la versatilité de cette technique de dépôt, quant à la réalisation de revêtements plus épais lorsque ceux-ci sont déposés à partir de sols chargés en NPs vectrices. En effet, en évaluant l'influence de la concentration en NPs dans le sol précurseur (tout autre paramètre restant constant par ailleurs), la cinétique de dépôt proposée par Hamaker a été vérifiée sur substrat modèle (Au) ou sur aluminium. Dans les deux cas, la charge en NPs dans le sol influence fortement l'épaisseur des revêtements lorsque ces derniers sont mis en forme par EPD; des dépôts de  $21,7 \mu\text{m}$  ont ainsi pu être obtenus sur Au à partir d'un sol contenant une concentration en NPs de  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$  (essais EPD-0,89) contre seulement  $6,3 \mu\text{m}$  dans le cas d'un sol contenant une concentration en NPs de  $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$  (essais EPD-0,63) et  $1,6 \mu\text{m}$  en l'absence de NPs (essais EPD-0). En ce qui concerne les dépôts obtenus par simple Trempage-Retrait (TR), ces derniers conservent des épaisseurs relativement similaires, comprises entre  $1$  et  $2 \mu\text{m}$ , et ce, quelle que soit la concentration en NPs dans le sol de départ. Finalement, les observations morphologiques et topographiques associées ont principalement révélé d'importantes irrégularités de surface pour les revêtements mis en forme par EPD (présence de fissures), ces irrégularités avaient déjà été observées pour les revêtements mis en forme sur alliage d'aluminium, ce qui souligne bien qu'elles sont propres au procédé électrophorétique. Néanmoins, ces irrégularités de surface n'ont concerné que l'extrême surface du revêtement et ont été d'autant plus importantes que le revêtement était épais.

En ce qui concerne le comportement électrochimique des différents systèmes mis en forme par EPD ou TR (chargés ou non), l'étude des spectres d'impédance a révélé qu'il fallait deux circuits électriques équivalents (CEE) différents pour modéliser la réponse électrochimique d'un film sans NPs (un seul couple  $R_{\text{film}}C_{\text{film}}$ ) et celle d'un film contenant des NPs (un couple  $R_{\text{film}}C_{\text{film}}$  associé à un couple  $R_{\text{particules}}C_{\text{particules}}$ ). La présence de NPs au sein du film crée donc un chemin de conduction supplémentaire à haute fréquence mais qui peut être dissocié de celui du film sans NPs (matrice) à basse fréquence. A partir de ces deux modèles, il a été possible d'extraire les résistivités et les permittivités des films ainsi mis en forme. L'ensemble des résultats obtenus montrent, en particulier pour les systèmes mis en forme par EPD, que la présence de NPs dans la matrice contribue à renforcer l'effet barrière du revêtement (confirmé par les valeurs de résistivité plus élevées et de permittivité plus faibles que celles obtenues à partir d'un système sans NPs). Néanmoins, les propriétés barrières des revêtements chargés tendent à se dégrader plus vite avec le temps d'immersion que celles correspondant aux revêtements obtenus sans NPs, ce qui laisse présager du caractère perméable de la matrice chargée vis-à-vis de l'électrolyte corrosif.

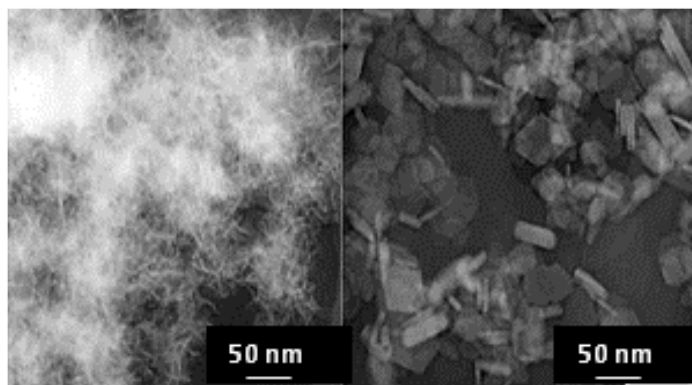
Afin d'aller plus loin dans cette étude, et notamment d'évaluer la perméabilité d'espèces électroactives au travers des films (préalablement déposés sur l'électrode par EPD), un dispositif de type électrode à disque tournant (EDT) a été utilisé. En exploitant les voltamogrammes ainsi obtenus, il a été possible de connaître non seulement le coefficient de diffusion des espèces électro-actives à travers les revêtements mais aussi leurs résistivités respectives. Les résultats obtenus ont montré (comme l'avait déjà fait la modélisation en circuit électrique équivalent (CEE) des spectres d'impédances) une chute de la résistivité, avec le temps d'immersion, plus importante lorsque la concentration en NPs augmente. Ainsi, l'hypothèse qu'un système fortement chargé en NPs serait plus perméable à l'électrolyte, de par les nombreux chemins de conduction qu'offrent les NPs jusqu'à l'électrode, semble donc se confirmer. L'étude du coefficient de perméabilité  $k_f$  (lequel correspond aussi au produit  $D_f C_f$ ) des espèces électro-actives à travers les films chargés a finalement permis de valider cette hypothèse. En effet, pour les systèmes chargés à  $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ , le coefficient de perméabilité  $k_f$  augmente rapidement avec le temps, dès les premières heures d'immersion (passant de  $7,1 \cdot 10^{-14}$  à  $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$  entre  $t_0$  et  $t_0 + 8$  heures respectivement). En revanche, en ce qui concerne le système chargé à  $0,63 \text{ mol.L}^{-1}$  en NPs, le coefficient  $k_f$  évolue très peu durant les 8 premières heures d'immersion et conserve une valeur stable autour de  $k_f$

=  $3 \times 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Ces résultats confirment donc que, dès les premières heures d'immersion, la perméabilité des films électrophorétiques vis-à-vis de l'électrolyte augmente d'autant plus que le système est chargé en NPs.

Aussi, une dernière étude sur les propriétés mécaniques des revêtements par nanoindentation a été menée, pour tenter de comprendre l'origine de la plus forte perméabilité des films déposés en fonction du taux de NPs. A travers cette étude, nous avons essentiellement montré le comportement visco-élasto-plastique de chacun des systèmes étudiés. Par ailleurs, nous avons constaté que la profondeur de pénétration maximale  $h_{\text{max}}$  de l'indenteur était plus importante pour les systèmes mis en forme par EPD que pour ceux mis en forme par TR ( $h_{\text{max}} = 150 \text{ nm}$  pour les systèmes mis en forme par TR contre  $h_{\text{max}} = 200 \text{ nm}$  par EPD). Cette augmentation de la profondeur de pénétration, pour les dépôts obtenus par EPD, est associée à des duretés et des modules élastiques  $E^*$  plus faibles. Au cours de ces essais de nanoindentation il a donc été clairement démontré que la technique de mise en forme influence fortement les propriétés mécaniques des revêtements. Les dépôts électrophorétiques apparaissent bien plus sensibles aux sollicitations mécaniques que ceux obtenus par simple trempage-retrait, ce qui peut alors expliquer leurs performances moindres en corrosion (corrélation avec les résultats électrochimiques obtenus par SIE et par EDT). Une hypothèse pouvant expliquer l'évolution des caractéristiques mécaniques des revêtements en fonction de leur technique de mise en forme pourrait notamment être associée à une différence de densité entre les revêtements lorsque ces derniers sont obtenus par TR ou par EPD. Aussi, l'obtention d'un réseau (matrice hybride) plus distendu pour les films obtenus par EPD, pourrait constituer une seconde hypothèse, ce qui expliquerait aussi la perméabilité plus grande, à l'électrolyte, de ces films. En ce qui concerne l'influence de la concentration en NPs sur les propriétés mécaniques des films, elle s'est révélée nettement marquée en TR, où le système moyennement chargé en NPs se distingue clairement des deux autres par des valeurs de module de Young et de nano-dureté particulièrement élevées (de 13 GPa et 850 MPa respectivement), alors qu'elle est moins évidente à établir en EPD.

En perspectives de ce travail de recherche, nous pourrions envisager d'optimiser la concentration en NPs vectrices dans le sol précurseur, de façon à obtenir des films à la fois épais et présentant une perméabilité plus faible, ainsi que les plus stables possible après des immersions prolongées. Aussi, pour rendre les films moins perméables, il serait intéressant de

« densifier le réseau hybride » en modifiant la formulation du sol hybride, par l'ajout d'agents de réticulation comme le TEOS par exemple. Toujours dans l'optique de limiter la perméabilité des films, on pourrait également envisager de créer des liaisons entre particules par le greffage de groupements fonctionnels (tels que le PVA (PolyVinyl Alcool)) à leurs surfaces. En parallèle, une étude approfondie sous potentiel périodique pourrait également être envisagée, en appliquant notamment les temps de pulses reportés dans la littérature (de l'ordre de la milliseconde), de façon à s'affranchir davantage des irrégularités de surface et à augmenter ainsi la performance finale des films. Nous pourrions également envisager de réaliser un post traitement hydrothermal des particules de boehmite, de façon à modifier leurs formes. En effet, comme le montrent Feng et al [157] il est possible de modifier la forme de particules de boehmite après un traitement hydrothermal de 8h à 200 °C (passage de particules de forme plutôt fibrillaire à plaquettaire (figure complémentaire ci-dessous)), via des mécanismes de "redissolution/précipitation" des cristallites (mûrissement d'Ostwald).



*Figure complémentaire : Modification de la forme des particules de boehmite après un traitement hydrothermal de 8h à 200°C (passage respectivement de particules de formes fibrillaires (à gauche) à plaquettaires (à droite) après traitement hydrothermal).*

Pour finir, il serait également intéressant d'étudier la répartition en courant et l'homogénéité des épaisseurs de dépôt obtenues par EPD, sur pièces complexes, en utilisant notamment une cellule de Hull.





## Annexe I

Aujourd'hui, les dépôts réalisés par EPD s'appliquent à différents substrats (métalliques, semi-conducteurs etc.), se déclinent sous différentes formes (nanotubes, films minces, etc.) et couvrent un large domaine d'applications (anticorrosion, électrique, optique, biomédicale etc.). L'étude qui suit, vise à faire une synthèse, non exhaustive, des divers usages scientifiques actuels de la technique de dépôt par électrophorèse.

Nature de la suspension et des électrodes	Paramètres EPD	Principaux résultats et Applications	Réf
<b>Suspension :</b> <b>zirconate titanate (PZT) obtenu par voie sol-gel + méthanol</b>	U (V)= 0.8-4.8  temps (min) : > 90	Mise en forme de nanotubes de PZT  Longueurs et diamètres nanotubes entre 110-200nm et 8-30nm respectivement, contrôlés par l'ajustement des paramètres d'anodisation et de dissolution d'une couche anodique d'alumine poreuse.	107
<b>Dépôt anodique</b>  <b>WE/CE : Au/Pt</b>		Obtention de matériaux piezo/ferroélectriques de haute permittivité diélectrique.	
<b>Suspension :</b>  <b>Sol hybride (précurseurs correspondants)</b>	E (V/cm): 1.7  temps (s):1500	Mise en forme de nanotubes d'oxydes TiO <sub>2</sub> , et BaTiO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (matériaux à haute surface spécifique et de faible conductivité) à partir d'une membrane en polycarbonate.	108
<b>Additif: /</b>  <b>WE/CE :Ti/Pt</b>		Nanotubes de 45-200nm de diamètre et de 2 à 10 µm de longueur.  Application : cellule photoélectrochimique.	

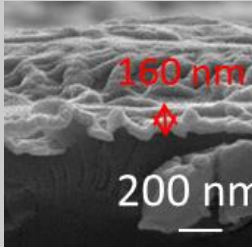
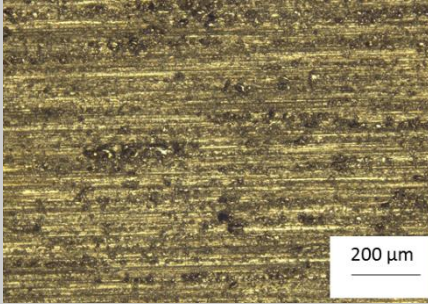
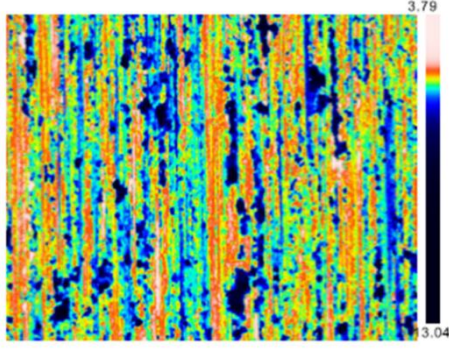
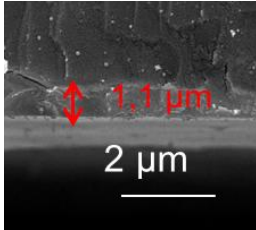
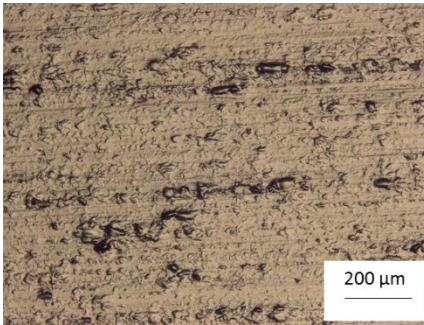
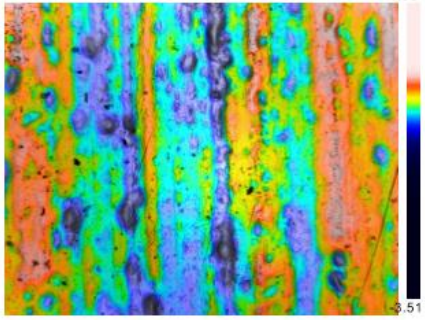
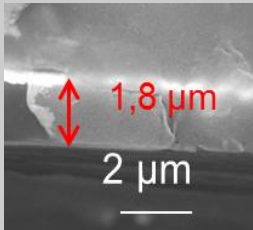
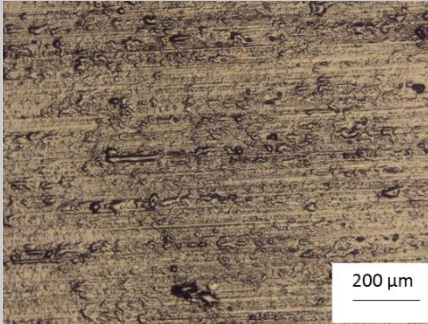
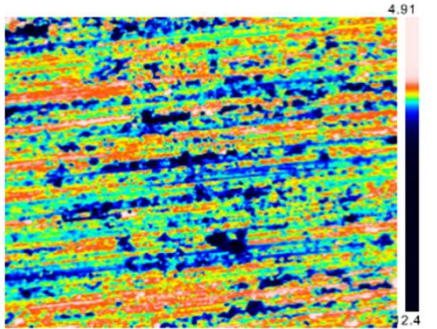
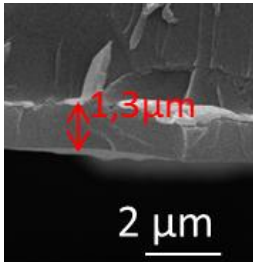
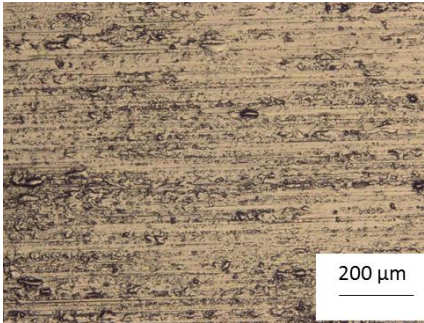
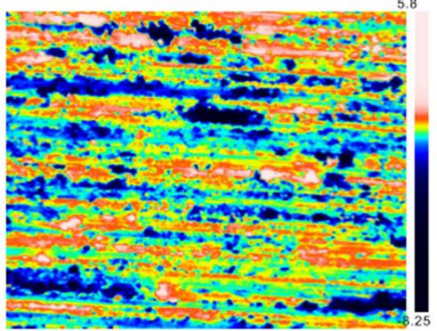
<b>Suspension:</b>	E (V/cm): 30		110
<b>MgO et TiO<sub>2</sub> dans l'acétone</b>	Temps (min): 1	Dépôt MgTiO <sub>3</sub> de 18-20µm	
<b>Additif: triethanolamine</b>	[NPs]: 1g dans 50ml	Propriétés diélectriques du film pour des applications électroniques.	
<b>Dépôt cathodique</b>		Publication similaire : 7, 43	
<b>WE/CE :Pt/Pt</b>			
<b>Suspension:</b>	Tension (V)= 30	Propriétés anti-corrosion du film de	111
<b>TiO<sub>2</sub>+HA dans n-butanol+acetone</b>	Temps (min) = 5	TiO <sub>2</sub> +HA dans les fluides corporels	
<b>Additif: PVP, PEG, Iode</b>	[NPs] (g/L) = 0.25g dans 15ml	(valeurs de E <sub>corr</sub> plus nobles par rapport au substrat de Ti non revêtu)	
<b>Dépôt cathodique</b>		Caractère biocompatible de HA avec l'os	
<b>WE/CE :Ti/acier</b>		Ostéo-intégration du substrat Ti+ film pour des implants orthopédiques.	
		Publication similaire : 112	
<b>Suspension:</b>	J (mA/cm <sup>2</sup> ) = 0.05-1	Le phosphate ester assure la dispersion des particules de zircone yttrée.	113
<b>Zircone yttrée +alcool éthylène</b>	Temps (min) = 5	Le polyvinylbutyral améliore l'adhésion au substrat et prévient l'apparition de fissures.	
<b>Additif: phosphate ester+polyvinyl butyral</b>	[NPs] (g/L) = 100	Applications pour piles à combustible	
<b>Dépôt cathodique</b>			
<b>WE : Ni/Ni YSZ</b>			

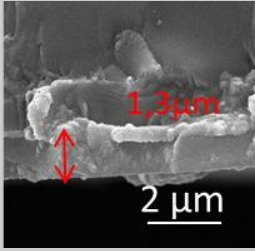
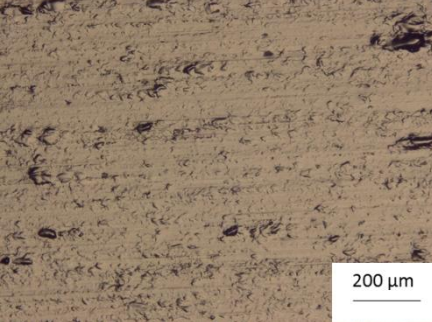
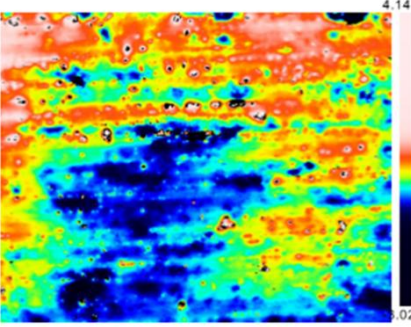
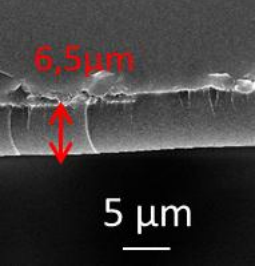
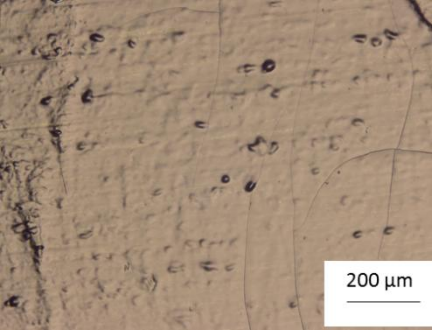
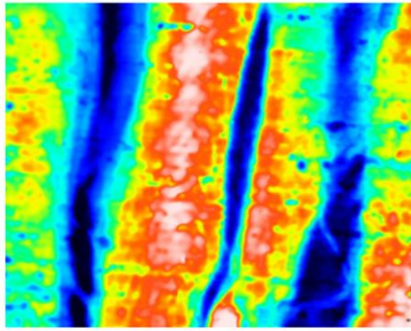
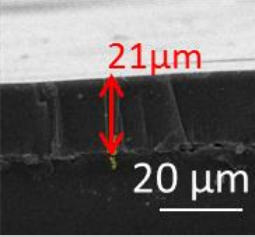
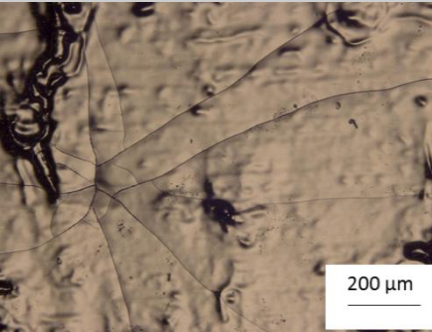
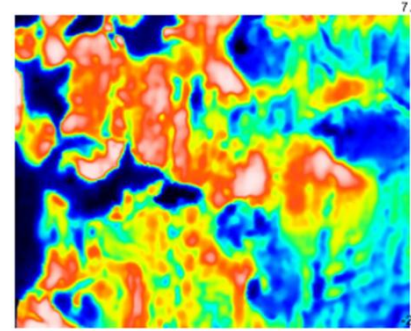
<b>Suspension :</b>	E (V/cm) = 20	Evaluation des propriétés super-hydrophobes de films de ZnO, fonctionnalisés par l'acide stérique.	114
<b>ZnO + propan-2-ol+tert-butyl alcool</b>	Temps (min) = 10		
<b>Additif ; acide stérique</b>	[NPs] (g/L) = 0.14 à 1.4	Diminution de l'énergie de surface par la présence des groupements fonctionnalisés (radicaux CH <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub> ) à la surface des ZnO.	
<b>Dépôt anodique</b>			
<b>WE/CE: Al/Al</b>		Mesures de rugosité et d'angle de contact pour évaluer les propriétés hydrophobes. Meilleures propriétés hydrophobes (rugosité max de 4.5µm et angle de contact max de 115°) obtenues pour un film déposé à 50° C.	
Publication similaire : 115			
<b>Suspension : MnO<sub>2</sub></b>	E (V/cm) = 7-70	Dépôt 0.5 et 20 µm uniforme constitué de petites particules de 20-40 nm et présentant une porosité comprise entre 10-100 nm.	22
<b>Dispersant: PE (phosphate ester)</b>	Temps (min) = 1 à 5		
<b>Dépôt cathodique</b>	[NPs] (g/L) = 5 à 50	Application pour le stockage de l'énergie (Comportement pseudo-capacitif)	
<b>WE/CE : graphite/Pt</b>		La microstructure du film (haute surface, haute porosité et faible taille de particules) est un facteur important et va conditionner les performances du supercapaciteur.	

*Annexe I-1 : Tableau récapitulatif des divers usages scientifiques actuels de la technique de dépôt par électrophorèse (EPD).*

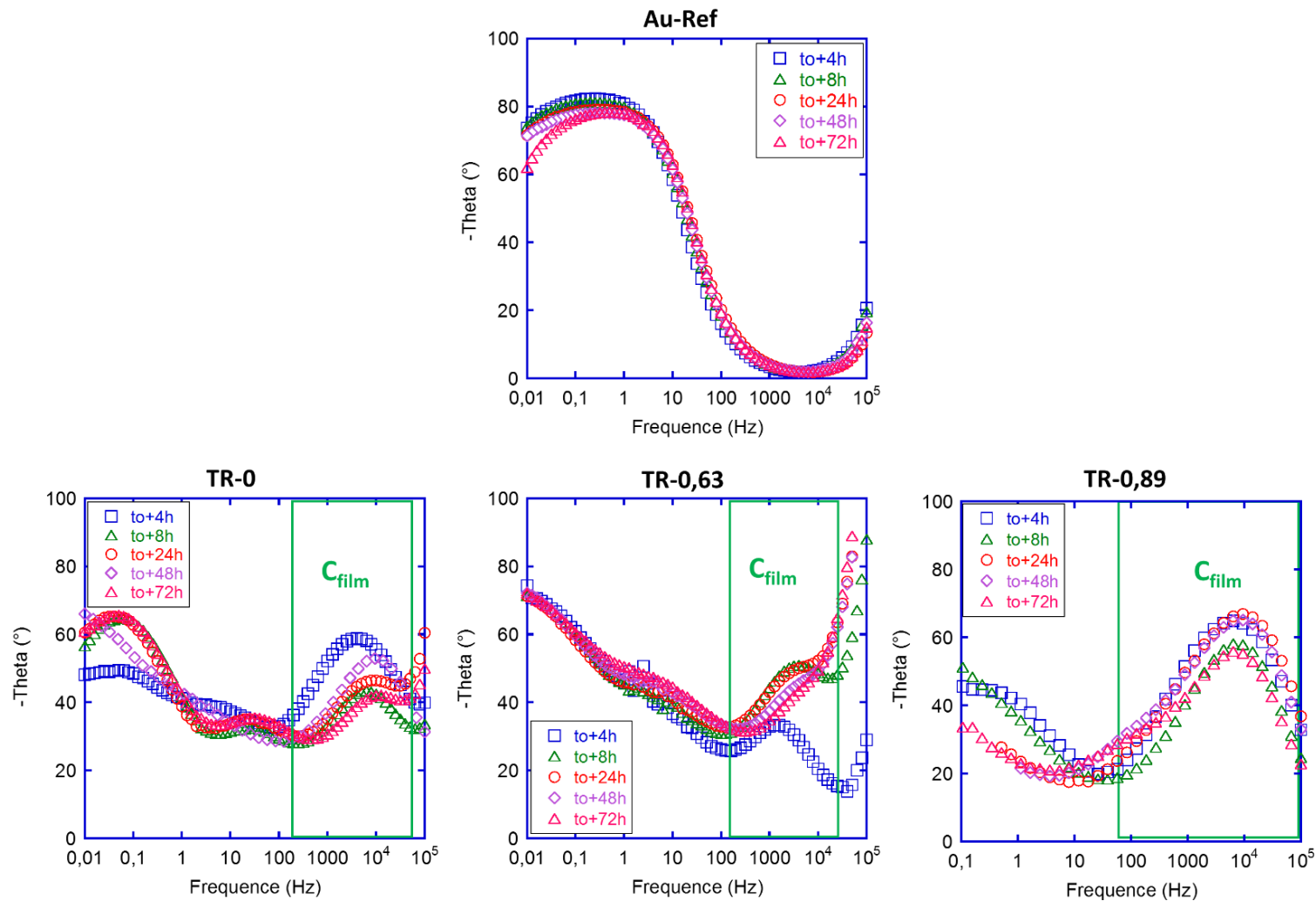


**Annexe IV**

<u>Essai</u>	<u>Epaisseur</u>	<u>Morphologie de surface</u>	
<u>Au-Ref</u>			
<u>TR-0</u>			
<u>TR-0,63</u>			
<u>TR-0,89</u>			

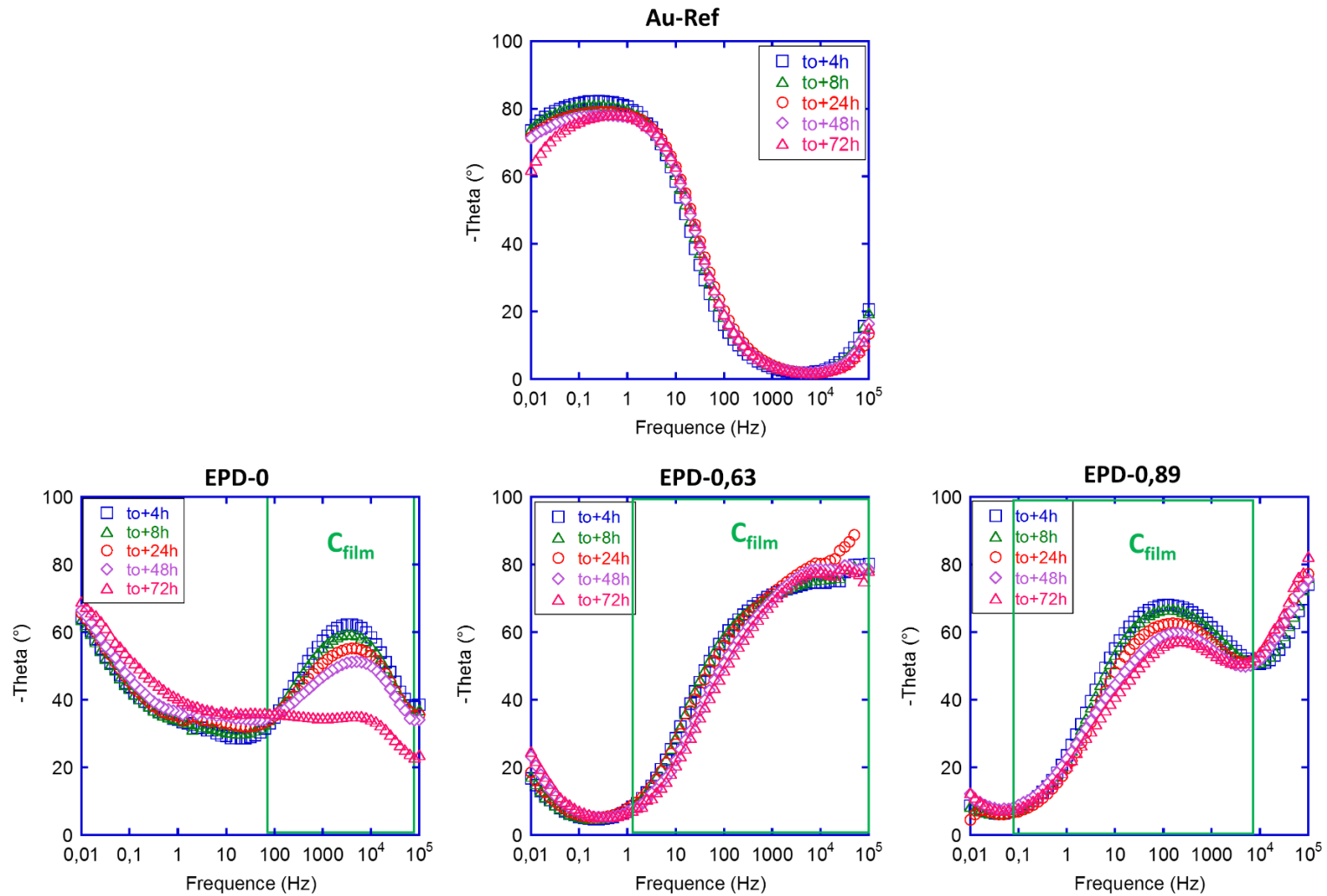
<p><u>EPD-0</u></p>			
<p><u>EPD-0,63</u></p>			
<p><u>EPD-0,89</u></p>			

*Annexe IV- 1 : Tableau regroupant l'ensemble des caractérisations optiques et topographiques des essais TR-0 à EPD-0,89.*



*Annexe IV- 2: Représentations de Bode associées au déphasage  $\Theta$  des systèmes mis en forme par TR en fonction du temps d'immersion dans l'électrolyte corrosif.*





*Annexe IV- 3: Représentations de Bode associées au déphasage  $\Theta$  des systèmes mis en forme par EPD en fonction du temps d'immersion dans l'électrolyte corrosif.*

t (h)	Rel (Ohm.cm <sup>2</sup> )	R tdc (Ohm.cm <sup>2</sup> )	Q dc(Ohm-1.cm-2.sn)	n
4	70,23	5,49E+05	1,38E-04	0,92
8	61,37	6,57E+05	1,44E-04	0,91
24	64,39	5,41E+05	1,27E-04	0,89
48	78,81	5,75E+05	1,16E-04	0,88
72	82,34	2,99E+05	1,02E-04	0,89
192	53,66	2,86E+05	7,70E-05	0,86
216	61,85	2,03E+05	7,52E-05	0,86

Annexe IV- 4 : Valeurs numériques du modèle pour l'essai Au-Ref

Temps d'immersion (h)	Résistance série Rs(Ohm.cm)	Résistivité film (Ohm.cm)	CPE film (Ohm-1.cm-1sn)	n film	chi squared
4	1,32E+06	1,05E+08	3,18E-11	0,79	4,28E-03
8	1,10E+06	2,99E+07	1,83E-10	0,65	1,09E-03
24	2,18E+05	4,04E+07	3,60E-10	0,58	1,79E-03
72	3,10E+05	2,88E+07	4,63E-10	0,55	1,10E-03

Annexe IV- 5 : Valeurs numériques du modèle pour l'essai TR-0

Temps d'immersion (h)	Résistance série (Ohm.cm)	Résistivité film (Ohm.cm)	CPE film (Ohm-1.cm-1 sn)	n film	Résistivité particule (Ohm.cm)	CPE particule (Ohm-1cm-1 sn)	n particule	chi-squared
4	4,77E+05	1,03E+07	3,40E-14	0,65	8,67E+05	4,86E-10	0,69	7,31E-03
8	0,021	1,06E+07	5,74E-13	1,05	4,21E+05	4,67E-10	0,87	5,24E-04
24	0,0035	8,55E+06	3,03E-12	1,00	5,57E+05	4,86E-10	0,7	1,04E-03
48	0,004	6,58E+06	3,90E-12	1,06	7,41E+05	9,85E-10	0,66	7,00E-04
72	0,0029	6,59E+06	1,02E-11	1,02	1,09E+06	1,50E-09	0,63	1,92E-03

Annexe IV- 6 : Valeurs numériques du modèle pour l'essai TR-0,63

Temps d'immersion (h)	Résistance série (Ohm.cm)	Résistivité film (Ohm.cm)	CPE film (Ohm-1.cm-1 sn)	n film	Résistivité particule (Ohm.cm)	CPE particule (Ohm-1cm-1 sn)	n particule	chi-squared
4	5,99E+05	7,60E+07	2,24E-11	0,86	7,66E+07	1,35E-10	0,6	3,69E-04
8	8,18E+05	5,96E+07	1,79E-11	0,88	2,13E+07	1,49E-09	0,43	3,64E-04
24	6,51E+05	1,50E+08	8,62E-12	0,91	2,41E+07	6,26E-10	0,43	7,05E-05
48	7,54E+05	1,81E+08	1,00E-11	0,91	3,21E+07	3,82E-10	0,54	4,02E-04
72	1,22E+06	1,66E+08	1,34E-11	0,89	1,94E+07	8,70E-10	0,48	1,12E-04

Annexe IV- 7 : Valeurs numériques du modèle pour l'essai TR-0,89

Temps d'immersion (h)	Résistance série (Ohm.cm)	Résistivité film (Ohm.cm)	CPE film (Ohm-1.cm-1sn)	n film	Chi squared
4	5,96E+05	7,03E+07	6,55E-11	0,79	5,32E-03
8	5,10E+05	6,97E+07	1,00E-10	0,75	3,01E-03
24	4,80E+05	5,29E+07	1,78E-10	0,71	2,33E-03
48	4,40E+05	4,38E+08	3,01E-10	0,67	5,21E-03
72	1,27E+07	5,98E+07	2,83E-10	0,59	4,11E-03

*Annexe IV- 8 : Valeurs numériques du modèle pour l'essai EPD-0*

Temps d'immersion (h)	Résistance série (Ohm.cm)	Résistivité film (Ohm.cm)	CPE film (Ohm-1.cm-1 sn)	n film	Résistivité particule (Ohm.cm)	CPE particule(Ohm-1.cm-1 sn)	n particule	Chi squared
4	1,22E+05	1,09E+09	7,01E-13	1,00	7,33E+05	2,79E-11	7,30E-01	5,96E-03
8	1,75E+05	1,11E+09	8,93E-13	1,06	7,03E+06	3,13E-11	7,20E-01	6,51E-03
24	1,55E+05	1,06E+09	8,13E+13	1,00	7,40E+06	3,75E-11	6,80E-01	3,14E-03
48	1,71E+04	7,48E+08	8,25E-12	0,89	2,09E+08	3,62E-11	6,20E-01	4,11E-03
72	5,17E+04	6,51E+08	7,51E-12	0,90	9,52E+07	5,47E-11	5,70E-01	2,79E-03

*Annexe IV- 9: Valeurs numériques du modèle pour l'essai EPD-0,63*

Temps d'immersion (h)	Résistance série (Ohm.cm)	Résistivité film (Ohm.cm)	CPE film (Ohm-1.cm-1 sn)	n film	Résistivité particule (Ohm.cm)	CPE particule(Ohm-1.cm-1 sn)	n particule	Chi squared
4	9,90E+05	1,26E+09	2,15E-12	1,00	3,50E+06	1,02E-10	7,60E-01	7,46E-04
8	9,65E+05	1,18E+09	2,43E-12	1,00E+00	3,65E+06	1,07E-10	7,50E-01	7,45E-04
24	7,78E+05	9,58E+08	1,59E-12	1,00E+00	4,34E+06	1,21E-10	7,30E-01	6,52E-04
48	1,08E+06	8,99E+08	1,81E-11	8,90E-01	5,66E+06	2,05E-10	6,10E-01	1,02E-03
72	1,88E+06	6,98E+08	1,92E-11	8,80E-01	5,46E+06	2,50E-10	5,90E-01	1,04E-03

*Annexe IV- 10 : Valeurs numériques du modèle pour l'essai EPD-0,89*

**Auteur :** Candida Ana PATRICIO MAGALHAES

**Titre:** Développement d'un procédé couplé sol-gel/électrophorèse pour des applications en anti-corrosion.

**Spécialité:** Sciences des Matériaux

**Directeurs de thèse:** Florence Ansart et Pierre-Louis Taberna

**Laboratoire:** Institut Carnot CIRIMAT, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse.

**Lieu et date de soutenance:** Université de Toulouse III-Paul Sabatier, le 2 décembre 2016

**Résumé:** L'objectif de ces travaux de thèse a été de développer un système de protection anticorrosion sur alliages d'aluminium 2024 en combinant le procédé sol-gel à la technique de dépôt par électrophorèse (ou EPD).

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à l'évaluation du couplage de la technique de dépôt par EPD, technique offrant l'avantage de réaliser des dépôts à la fois épais, couvrants et homogènes en épaisseur même sur pièces complexes, au procédé sol-gel, bien connu et fortement prometteur pour développer des revêtements anti-corrosion performants. Le travail de thèse s'est focalisé sur la réalisation de dépôts par électrophorèse à partir d'un sol hydride, chargé ou non en particules de boehmite (NPs), et sur l'étude de différents paramètres électrophorétiques (paramètres à la fois liés au medium et au procédé lui-même). Nous avons ensuite cherché à connaître les propriétés des revêtements mis en forme par EPD (propriétés anti-corrosion et perméabilité des films en particulier) via des caractérisations électrochimiques (étude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), électrode à disque tournant (EDT)). Ces dernières études ont été réalisées sur alliage d'aluminium 2024 (AA2024), dans un premier temps, puis sur substrat modèle (substrat inerte tel que l'or (Au)) dans le but d'évaluer la réponse électrochimique intrinsèque du revêtement. Dans un premier temps, nous avons pu obtenir par EPD et de façon répétable, des dépôts homogènes et d'épaisseurs contrôlées sur AA2024 et Au. La croissance de ces dépôts est à la fois le résultat de la migration des NPs et de l'augmentation du pH interfacial, provoqué par l'électrolyse de l'eau mais responsable, à terme, d'une redissolution du film. Ce phénomène de redissolution/décollement a pu néanmoins être limité en modulant la forme du signal électrique (application d'un potentiel périodique). Aussi, nous avons démontré que la quantité de NPs présente dans le sol précurseur joue un rôle clé dans les épaisseurs  $M$  dépôts obtenues (des épaisseurs dans la gamme 7 à 20  $\mu\text{m}$  ont pu être atteintes en doublant uniquement la concentration en NPs vectrices dans le sol précurseur). En ce qui concerne le comportement électrochimique des différents systèmes mis en forme par EPD, la modélisation des spectres SIE, via le logiciel Z view, montre que les propriétés barrières des revêtements chargés tendent à se dégrader plus vite avec le temps d'immersion que pour ceux obtenus sans particules. Nous avons finalement cherché à mesurer la perméabilité des films électrophorétiques via un dispositif de type électrode à disque tournant (EDT). Les résultats obtenus ont montré que le coefficient de perméabilité  $k_r$  des films électrophorétiques évolue fortement, dès les premières heures d'immersion, et augmente d'autant plus que le système est chargé en NPs.

**Mots-clés:** sol-gel, électrophorèse, boehmite, revêtements, aluminium, anti-corrosion.