



**HAL**  
open science

# Synthèse de revêtements anticorrosion par voie sol-gel pour la protection de l'alliage 2024 T3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique et ellipsométrie in situ

Elise Medina

## ► To cite this version:

Elise Medina. Synthèse de revêtements anticorrosion par voie sol-gel pour la protection de l'alliage 2024 T3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique et ellipsométrie in situ. Génie chimique. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS673 . tel-03696707v2

**HAL Id: tel-03696707**

**<https://theses.hal.science/tel-03696707v2>**

Submitted on 16 Jun 2022

**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.



# Sorbonne Université

Ecole doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris*

*Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques*

## **Synthèse de revêtements anticorrosion par voie sol-gel pour la protection de l'alliage 2024 T3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique et ellipsométrie *in situ*.**

Présentée par **Elise MEDINA**

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Cédric BOISSIERE, Lionel NICOLE et Mai TRAN TRONG LONG

Présentée et soutenue publiquement le 2 décembre 2019

Devant un jury composé de :

PEBERE Nadine	Directrice de recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse	Rapportrice
MAMMERI Fayna	Maître de conférences, Paris Diderot	Rapportrice
BOUJDAY Souhir	Professeur de Sorbonne Université	Examinatrice
TINGAUT Philippe	Ingénieur Socomore, Vannes	Examinateur
TRAN TRONG LONG Mai	Chargée de recherche CNRS, Sorbonne Université	Encadrante
BOISSIERE Cédric	Directeur de recherche CNRS, Sorbonne Université	Directeur de thèse



# Table des matières

Table des abréviations.....	1
<b>Introduction générale.....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre 1 : Corrosion des alliages d'aluminium, étude bibliographique .....</b>	<b>9</b>
I. L'aluminium.....	13
I.1. Historique et production.....	13
I.2. Les alliages d'aluminium .....	14
I.3. L'alliage 2024 T3.....	18
II. La corrosion.....	24
II.1. Les différents types de corrosion.....	24
II.2. La corrosion de l'aluminium.....	28
II.3. Les principales formes de corrosion de l'alliage 2024 T3.....	30
III. Protection contre la corrosion .....	37
III.1. Les revêtements passifs – propriétés barrières .....	38
III.2. Adhésion et préparation de surface.....	42
III.3. Les revêtements actifs – inhibiteurs de corrosion .....	43
III.4. Solutions industrielles .....	50
III.5. Nouveaux revêtements sol-gel.....	53
IV. Quels outils pour optimiser le développement de matériaux performants ? .....	72
IV.1. L'ellipsométrie.....	73
IV.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	81
V. Conclusion et philosophie du travail.....	89
V.1. Problématique.....	89
V.2. Nos outils.....	90
V.3. Notre démarche – Philosophie du travail .....	92
Références.....	94
<b>Chapitre 2 : Synthèse des revêtements hybrides .....</b>	<b>105</b>
I. Introduction.....	109
II. Films mésostructurés et mésoporeux.....	110
II.1. Approche choisie.....	110
II.2. Paramètres de synthèse.....	110
II.3. Influence de la fonctionnalisation sur la porosité.....	113
II.4. Influence du taux de MTES sur l'hydrophobicité .....	120
II.5. Choix des formulations améliorées.....	122

II.6.	Conclusions sur les films mésoporeux.....	130
III.	Revêtements hybrides interpénétrés.....	132
III.1.	Introduction.....	132
III.2.	Paramètres de synthèse.....	136
III.3.	Etude de la microstructure.....	153
III.4.	Hydrophobicité.....	166
III.5.	Conclusion sur les revêtements hybrides denses .....	176
IV.	Conclusion générale du chapitre.....	179
	Références :.....	181
	<b>Chapitre 3 : Caractérisation des propriétés anticorrosion des revêtements .....</b>	<b>185</b>
I.	Introduction.....	189
II.	Caractérisation du substrat 2024 T3 nu .....	190
II.1.	Analyses de surfaces .....	190
II.2.	Comportement optique – modèle ellipsométrique.....	192
II.3.	Comportement électrochimique.....	199
III.	Adhésion et traitements de surface.....	212
IV.	Revêtement mésostructurés.....	215
IV.1.	Mesures de potentiels de piqûration – influence de la fonctionnalisation .....	215
IV.2.	Spectroscopie d’impédance et ajout d’inhibiteurs de corrosion .....	217
IV.3.	Conclusion sur les films mésostructurés.....	221
V.	Revêtements hybrides interpénétrés.....	223
V.1.	Influence du taux de fonctions CH <sub>3</sub> .....	223
V.2.	Modification du réseau méthacrylate pour les synthèses en 2 étapes .....	240
V.3.	Discussions et conclusions sur les systèmes denses hybrides .....	247
VI.	Systèmes bicouches.....	250
VII.	Conclusion générale du chapitre.....	253
	Références.....	257
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>261</b>
	<b>Annexes.....</b>	<b>269</b>
	Annexe 1 : L’ellipsométrie.....	273
	Annexe 2 : Spectroscopie d’Impédance Electrochimique (SIE).....	283
	Annexe 3 : Photopolymérisation et photocondensation .....	291
	Annexe 4 : Résonance Magnétique Nucléaire .....	292
	Annexe 5 : Méthode de polissage .....	295
	Annexe 6 : Traitement plasma .....	295
	Références.....	296

## Table des abréviations

<b>8-HQ</b>	8-hydroxyquinoline
<b>acac</b>	Acétylacétone
<b>AFM</b>	Microscope à force atomique
<b>ATG</b>	Analyse Thermogravimétrique
<b>ATR FTIR</b>	Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier, réflectance totale atténuée
<b>BSN</b>	Brouillard salin neutre
<b>BTA</b>	benzotriazole
<b>BTSE</b>	Bis-1,2-[triéthoxysilyl]éthane
<b>BTSTS</b>	Bis-[3-(triéthoxysilyl)propyl]tétrasulfide
<b>C12</b>	Dodecyltriméthylammonium Bromide
<b>CCC</b>	Couche de conversion chromique
<b>CMR</b>	Cancérogène, mutagène, reprotoxique
<b>CPE</b>	Élément à phase constante
<b>CTAB</b>	Hexadecyltriméthylammonium bromide
<b>DMBF</b>	Darocur Methylbenzoylformate
<b>DPI HFP</b>	Diphényl Iodonium Hexafluorophosphate
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>DSC</b>	Calorimétrie différentielle à balayage
<b>ECS</b>	Electrode au calomel saturée
<b>EDS</b>	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
<b>EE</b>	Ellipsométrie environnementale
<b>EMA</b>	Effective Medium Approximation
<b>EPMA</b>	Electron probe micro analysis
<b>EQCM</b>	Microbalance à quartz
<b>ESH</b>	Electrode standard à hydrogène
<b>ESS</b>	Electrode au sulfate mercurieux
<b>GI-SAXS</b>	Grazing Incidence Small Angle X rays Scattering
<b>GPTEs</b>	3-Glycidioxypropyl-triéthoxysilane
<b>GPTMS</b>	3-Glycidioxypropyltriméthoxysilane
<b>HEMA</b>	Hydroxyethyl-methacrylate
<b>HR</b>	Humidité relative

## Table des abréviations

<b>MAPTMS</b>	Méthacryloxypropyltriméthoxysilane
<b>MAS</b>	Rotation à l'angle magique
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>MET</b>	Microscope électronique à transmission
<b>MTES</b>	Méthyltriéthoxysilane
<b>OAC</b>	Oxydation anodisation chromique
<b>PAA</b>	Plyaminoamide
<b>PAG</b>	Photo Acid Generator
<b>PAR</b>	Photo Amorceur Radicalaire
<b>PDDA</b>	Poly(diallyldimethylammonium chloride)
<b>PDMS</b>	Polydiméthylsiloxane
<b>PIB</b>	Produit intérieur brut
<b>PM</b>	Poli miroir
<b>PMMA</b>	Poly(méthacrylate de méthyle)
<b>RIP</b>	Réseaux interpénétrés
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>SDS</b>	Dodecylsulfate de sodium
<b>SE</b>	Secondary Electron
<b>SEM FEG</b>	Microscope électronique à canon a émission de champs
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>SKPFM</b>	Kelvin probe force microscopy
<b>TEOS</b>	Tétraéthoxysilane
<b>TFEMA</b>	Trifluoroethyl methacrylate
<b>TMOS</b>	Tétraméthoxysilane
<b>TPOZ</b>	Tétrapropoxyde de zirconium
<b>VTMS</b>	Vinyltriméthoxysilane

# Introduction générale





D'après Landolt<sup>1</sup>, la corrosion est « la réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement. ». Véritable fléau mondial, elle est responsable de la perte de plusieurs millions de tonnes de matière par an et touche de très nombreux secteurs comme l'infrastructure publique, les équipements de production, l'énergie, les transports, etc... D'après l'organisation mondiale de la corrosion, elle coûte aujourd'hui dans le monde 3 à 4 % du PIB des pays industrialisés, sans même prendre en compte les dommages environnementaux ou humains qui y sont liés<sup>2</sup>.

L'industrie aéronautique qui utilise encore beaucoup d'alliages à base d'aluminium est un exemple de secteur particulièrement touché par cette problématique. En effet, les matériaux métalliques comme l'alliage d'aluminium 2024 T3, utilisés pour leur légèreté et leurs bonnes propriétés mécaniques possèdent une microstructure hétérogène les rendant particulièrement sensibles à la corrosion<sup>3,4</sup>. Afin de prolonger la durée de vie des avions, différents revêtements protecteurs ont été mis au point et les systèmes aujourd'hui utilisés sont composés de trois couches organiques, dans lesquelles sont introduits des composés à base de Cr<sup>VI</sup>. S'il s'agit de l'inhibiteur de corrosion le plus performant connu à ce jour, son utilisation est très réglementée depuis les années 2000 en raison de son caractère cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR)<sup>5</sup>. Faute d'avoir trouvé un meilleur compromis, l'industrie aéronautique est l'une des dernières à toujours l'utiliser mais son remplacement devient de plus en plus urgent.

Dans cette optique, de nombreux groupes de recherche se sont concentrés sur la synthèse de nouveaux revêtements protecteurs<sup>6,7</sup>. Un certain nombre se sont intéressés aux matériaux « passifs » ayant pour rôle d'empêcher l'initiation de la corrosion en jouant un rôle barrière contre la diffusion des espèces corrosives comme H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>. D'autres se sont plutôt penchés sur le développement de nouveaux revêtements « actifs » contenant des inhibiteurs de corrosion susceptibles de limiter la propagation de la corrosion tout en étant moins toxiques que les chromates<sup>8,9</sup>. Malgré les très nombreuses études dans ce domaine de recherche, l'adhésion des revêtements sur le substrat<sup>10</sup>, les relations entre microstructure et diffusion<sup>11</sup>, l'interaction entre les inhibiteurs et la matrice<sup>12</sup>,... sont autant de problématiques auxquelles il est indispensable de trouver des réponses, tout en gardant à l'esprit la processabilité au niveau industriel.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse, réalisée entre le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMP) et le Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques (LISE).

Le premier objectif de ce travail a été de synthétiser des revêtements anticorrosion par voie sol gel. Pour cela, deux approches ont été développées en parallèle. Tout d'abord, la synthèse de revêtements

mésosstructurés susceptibles de jouer le rôle de réservoir pour les inhibiteurs de corrosion et de faciliter leur diffusion à l'intérieur du revêtement a été explorée. La porosité de ces derniers les rendant intrinsèquement sensible à la pénétration d'espèces corrosives, un second type de revêtement, dense et hydrophobe a été mis au point afin de protéger dans un système bicouche le film mésosstructuré.

Le développement de revêtements les plus performants possibles nécessite une caractérisation précise des matériaux, de leur évolution et de leur comportement vis-à-vis de la corrosion. L'**ellipsométrie**, basée sur l'interaction de la lumière avec le revêtement donne accès à ses propriétés optiques (indice de réfraction) et à son épaisseur. Des analyses *in situ* en cellule environnementale permettent de plus de suivre l'évolution des matériaux dans différents milieux. La **spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)** permet quant à elle une caractérisation précise des phénomènes de corrosion se déroulant à l'interface avec le métal. Sensibles et permettant un suivi temporel de l'évolution des systèmes, ces deux techniques possèdent cependant leurs limites. Le second objectif de cette thèse a donc été de caractériser les revêtements mis au point tout en déterminant dans quelle mesure l'ellipsométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique peuvent être complémentaires.

Le **premier chapitre** de ce manuscrit présente le contexte de cette étude. Quelques rappels de base sur la corrosion et la chimie sol gel permettant d'appréhender la problématique peuvent y être trouvés. Le lien entre la composition de l'alliage 2024 T3 et sa sensibilité à la corrosion ainsi que les solutions envisagées pour remplacer les chromates dans les revêtements actuels seront abordés. Ce chapitre se terminera par la présentation de l'ellipsométrie et de la spectroscopie d'impédance électrochimique en tentant de répondre aux questions suivantes : quelles informations chacune de ces deux techniques peuvent elle apporter et en quoi sont-elles adaptées à l'étude des revêtements anticorrosion ?

Le **second chapitre** aura pour thématique, l'optimisation des synthèses des revêtements anticorrosion. Tout d'abord, la synthèse et la caractérisation de films minces mésosstructurés susceptibles d'accueillir des inhibiteurs de corrosion sera présentée. Dans un second temps seront détaillés les résultats concernant les films denses barrières devant être déposés sur les couches mésosstructurés. L'influence des voies de synthèses sur la microstructure de ces matériaux hybrides sera abordée. Tout au long de ce chapitre, des sujets comme l'hydrophobicité, la résistance à l'hydrolyse, le gonflement en atmosphère humide ou en milieu aqueux ayant été étudiés par ellipsométrie seront détaillés.

Le troisième et **dernier chapitre** sera consacré à l'étude des propriétés anticorrosion des revêtements mis au point et déposés sur l'alliage 2024 T3. Afin d'évaluer l'effet protecteur des films, nous nous

sommes attardés dans un premier temps à l'étude des propriétés du substrat nu. La première partie sera donc consacrée à la méthodologie mise au point pour effectuer des mesures ellipsométriques sur ce substrat ainsi qu'à son comportement électrochimique. Suivra ensuite la caractérisation des films mésostructurés, l'influence de la fonctionnalisation et de l'incorporation d'inhibiteurs de corrosion sur leurs propriétés électrochimiques. Une troisième partie sera consacrée au pouvoir protecteur des films hybrides denses, mis au point pour jouer un rôle de barrière à la diffusion des espèces corrosives. Finalement, les résultats préliminaires sur les revêtements bicouches seront présentés. Tout au long de ce manuscrit, un effort a été fait pour essayer de faire le lien entre la microstructure des revêtements et leurs propriétés anticorrosion.

Les conclusions de ce travail ainsi que les perspectives envisagées seront finalement présentées.

Le principe de l'ellipsométrie et de la spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que le matériel utilisé et d'autres informations complémentaires peuvent être trouvées dans les annexes qui clôtureront ce manuscrit.

---

## Références

1. Landolt, D. *Traité des matériaux 12. Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. (2003).
2. World Corrosion Organization. World Corrosion Organization. Available at: <http://corrosion.org/>. (Accessed: 12th March 2019)
3. Vargel, C. *Corrosion de l'aluminium*. (Dunod, 1999).
4. Boag, A. *et al.* How complex is the microstructure of AA2024-T3? *Corros. Sci.* **51**, 1565–1568 (2009).
5. Kendig, M. W. & Buchheit, R. G. Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings. *Corrosion* **59**, 379–400 (2003).
6. Wang, D. & Bierwagen, G. P. Progress in Organic Coatings Sol – gel coatings on metals for corrosion protection. *Prog. Org. Coatings* **64**, 327–338 (2009).
7. Figueira, R. B., Silva, C. J. R. & Pereira, E. V. Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *J. Coatings Technol. Res.* **12**, 1–35 (2014).
8. Zheludkevich, M. L. *et al.* Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance. *Electrochim. Acta* **51**, 208–217 (2005).
9. Maia, F. *et al.* Corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules. *Chem. Eng. J.* **283**, 1108–1117 (2016).
10. Spengler, E., Margarit, I. C. P. & Mattos, O. R. On the relation between adherence of a paint film and corrosion protection. *Electrochim. Acta* **38**, 1999–2003 (1999).
11. Sangaj, N. S. & Malshe, V. C. Permeability of polymers in protective organic coatings. *Prog. Org. Coatings* **50**, 28–39 (2004).
12. Raps, D. *et al.* Electrochemical study of inhibitor-containing organic-inorganic hybrid coatings on AA2024. *Corros. Sci.* **51**, 1012–1021 (2009).

# Chapitre 1

Corrosion des alliages d'aluminium

Etude bibliographique



## Table des matières

I.	L'aluminium.....	13
I.1.	Historique et production.....	13
I.2.	Les alliages d'aluminium.....	14
I.2.1	Les familles d'alliages.....	15
I.2.2	Les conditions de préparation.....	16
I.2.3	L'aluminium dans l'aéronautique.....	17
I.3.	L'alliage 2024 T3.....	18
I.3.1.	Composition et propriétés physiques.....	18
I.3.2.	Microstructure.....	19
II.	La corrosion.....	24
II.1.	Les différents types de corrosion.....	24
II.2.	La corrosion de l'aluminium.....	28
II.3.	Les principales formes de corrosion de l'alliage 2024 T3.....	30
II.3.1.	Corrosion par piqûres.....	30
II.3.2.	Corrosion galvanique.....	32
III.	Protection contre la corrosion.....	37
III.1.	Les revêtements passifs – propriétés barrières.....	38
III.2.	Adhésion et préparation de surface.....	42
III.3.	Les revêtements actifs – inhibiteurs de corrosion.....	43
III.3.1.	Les inhibiteurs inorganiques.....	44
III.3.2.	Les inhibiteurs organiques.....	46
III.4.	Solutions industrielles.....	50
III.4.1.	Le système à trois couches à base de chromates.....	50
III.4.2.	Quelques solutions déjà industrialisées.....	52
III.5.	Nouveaux revêtements sol-gel.....	53
III.5.1.	La chimie sol-gel.....	55
III.5.2.	Les revêtements hybrides.....	57
III.5.3.	Performance des matériaux hybrides pour la protection contre la corrosion.....	62
III.5.4.	Revêtements mésostructurés et mésoporeux.....	69
IV.	Quels outils pour optimiser le développement de matériaux performants ?.....	72
IV.1.	L'ellipsométrie.....	73
IV.1.1.	Suivi <i>in situ</i> de la condensation pendant les traitements post-dépôts.....	74
IV.1.2.	Ellipsométrie environnementale et Porosimétrie par ellipsométrie environnementale	



IV.1.3.	Gonflement en cellule liquide .....	76
IV.1.4.	Ellipsométrie sur métal.....	77
IV.2.	La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	81
IV.2.1.	Représentation graphiques de l'impédance .....	82
IV.2.2.	Identification des phénomènes physico-chimiques.....	83
IV.2.3.	Interprétation des données obtenues par SIE .....	84
V.	Conclusion et philosophie du travail .....	89
V.1.	Problématique.....	89
V.2.	Nos outils.....	90
V.3.	Notre démarche – Philosophie du travail .....	92
	Références.....	94

## I. L'aluminium

### I.1. Historique et production

L'aluminium (Al) tire son nom du latin « alumen », qui désignait pendant la période romaine l'alun de potassium  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Après l'oxygène et le silicium, c'est l'élément le plus répandu dans la croûte terrestre (environ 8% massique). Possédant une affinité particulière pour l'oxygène, il est principalement présent sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde et compose environ 50% de la Bauxite. C'est de ce minerai, découvert en 1821 par Pierre Berthier dans la commune de Baux-de-Provence, qu'est extrait (par attaque à chaud à la soude – procédé Bayer) l'aluminium aujourd'hui si largement utilisé<sup>1</sup>.

Ce sont les chimistes Hans Christian Ørsted puis Friedrich Wöhler qui isolent l'aluminium sous forme métallique grâce à un procédé de réduction de chlorure d'aluminium par du potassium. Wöhler effectue ainsi en 1827 les premières mesures de propriété. C'est ensuite Henri Sainte-Claire Deville qui perfectionne le procédé Wöhler et qui débute la production d'aluminium en France à partir de 1856. Ce procédé coûteux et compliqué fait de l'aluminium un métal « noble », vendu au prix de l'argent, utilisé en orfèvrerie et prisé par Napoléon.

Ce n'est qu'en 1886 que le français Paul Louis Toussaint Héroult et l'américain Charles Martin Hall mettent au point simultanément et indépendamment le procédé toujours utilisé d'électrolyse à chaud de l'alumine ( $T_f = 2030 \text{ °C}$ ), dissoute dans la cryolithe  $AlF_3 \cdot 3NaF$  ( $T_f = 977 \text{ °C}$ ). C'est à cette période que débute la production industrielle à plus grande échelle de l'aluminium avec l'ouverture de la première usine française à Froges (Isère) en 1889 et d'une usine pour la Pittsburgh Reduction Co en 1888, qui donnera naissance à l'Aluminium Compagny of America en 1907<sup>2,3</sup>.

Les données physico-chimiques de l'aluminium sont rassemblées dans le Tableau 1. Il s'agit d'un métal particulièrement léger, possédant de très bonnes conductivités thermique et électrique. Ductile et malléable, il est facile à mettre en forme, à usiner. Grâce à la couche d'oxyde se formant spontanément au contact de l'air, c'est aussi un métal qui possède une bonne résistance à la corrosion. Pour finir, c'est un matériau dont le recyclage, peu coûteux en énergie (5% de celle nécessaire à l'extraction de la Bauxite) est très attractif<sup>1,2</sup>.

Tableau 1 : Propriétés physiques de l'aluminium.

Masse volumique	Conductivité thermique	Conductivité électrique	Température de fusion	Température d'ébullition
<b>2,702 g.cm<sup>-3</sup></b>	<b>237 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></b>	<b>37,7.10<sup>6</sup> S.m<sup>-1</sup></b>	<b>660,4 °C</b>	<b>2467 °C</b>
<b>Trois fois plus faible que celle des aciers</b>	~60% de celle du cuivre	~60% de celle du cuivre		

Ces nombreux atouts font de lui un matériau de choix pour de nombreuses applications industrielles. C'est en effet le métal non ferreux aujourd'hui le plus utilisé. La production mondiale d'aluminium en continue augmentation (Figure 1) s'élevait à 58,7 millions de tonnes en 2017. La part de métal recyclé dans la consommation mondiale est quant à elle d'environ 30%.

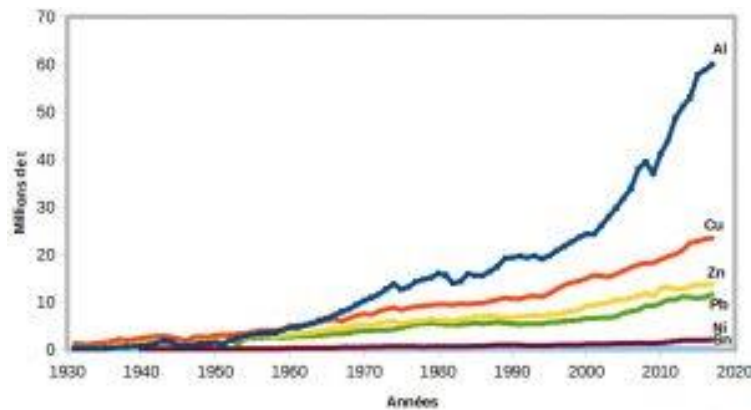


Figure 1 : Évolution de la production mondiale de quelques métaux : en millions de tonnes d'après l'Annuaire Statistique Mondial des Minerais et Métaux (SIM et BRGM) jusqu'en 1999 et l'USGS depuis<sup>1</sup>.

Les principaux secteurs d'utilisation de l'aluminium sont les transports (26%), la construction (26%), l'électricité (14%), les emballages (20%) et les équipements divers (10%). Bien que concurrencé par les plastiques dans certains domaines, il continue de remplacer l'acier et la fonte dans les transports ou le cuivre dans l'électrotechnique, notamment grâce à sa légèreté.

Cependant, l'aluminium pur présente plusieurs limites, en particulier de faibles propriétés mécaniques. Dès la mise au point du procédé d'électrolyse développé par Héroult et Hall, les métallurgistes n'ont donc eu de cesse d'améliorer ses propriétés, notamment grâce à la création d'alliages.

## I.2. Les alliages d'aluminium

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques tout en conservant la faible densité de l'aluminium, il est possible d'ajouter d'autres métaux dans sa structure afin de former des alliages. Ces derniers sont caractérisés par la nature des éléments d'alliage ainsi que par leur proportion par rapport à la

matrice d'aluminium. Afin d'obtenir les propriétés désirées, ils peuvent ensuite être moulés, corroyés, recuits, trempés, etc.

### 1.2.1 Les familles d'alliages

Les alliages d'aluminium sont classés selon sept familles dont le nom dépend de l'élément d'alliage majoritaire. La quantité de cet élément d'alliage principal peut varier de 1 à 7 % (ou jusqu'à 20 % pour le silicium) et est généralement associé à d'autres éléments d'alliage secondaires (< 1 %) permettant d'ajuster les propriétés (de trempabilité, de soudabilité, etc.) des matériaux pour une application précise. Finalement des impuretés (particulièrement le fer et le silicium) peuvent être contenues dans les matériaux d'alliage. Leur composition est très réglementée et régulièrement contrôlée car directement reliée aux caractéristiques du matériau.

La norme française NF A 02-104 définit la nomenclature généralement utilisée pour identifier ces alliages. Le Tableau 2 récapitule les différentes familles ainsi que leurs principales caractéristiques et quelques applications.

Tableau 2 : Familles d'alliages d'aluminium et les principales propriétés associées (très bonnes ++, bonnes + et mauvaises -). Adapté de <sup>2</sup>

Principal élément d'alliage	Nom de la famille	Principales caractéristiques	Domaines d'applications
Aucun	1000		Câbles électriques aériens
Cuivre (Cu)	2000	Résistance mécanique ++ Soudabilité - Résistance à la corrosion -	Aéronautique Mécanique
Manganèse (Mn)	3000	Aptitude à la mise en forme ++ Résistance à la corrosion ++	Couvertures de bâtiments Corps des boîtes-boissons Ustensiles de cuisine Tuyaux d'irrigation
Silicium (Si)	4000	Résistance à la corrosion ++	Pièces aéronautiques Carters automobiles
Magnésium (Mg)	5000	Soudabilité ++ Résistance à la corrosion marine ++	Coques de navire Réservoirs à usage cryogéniques Autobus, TGV Couvercles de boîtes-boisson
Magnésium et Silicium	6000	Soudabilité + Résistance mécanique + Résistance à la corrosion ++	Structure pour bâtiment Menuiserie Pylônes Métro, TGV
Zinc (Zn)	7000	Soudabilité + Résistance mécanique +	Aéronautique

Pour la série 1000, les deux derniers chiffres donnent le pourcentage en Al au-delà de 99 %. Le 2<sup>ème</sup> chiffre est 0 si les impuretés ne sont pas individuellement contrôlées.

Pour les alliages, les deux derniers chiffres servent uniquement à identifier le matériau. Le 2<sup>ème</sup> chiffre fait référence à la composition de l'alliage : 0 correspond à l'alliage originel et les chiffres 1 à 9 aux modifications successives.

La série 8000, non citée dans ce tableau, regroupe tous les alliages avec d'autres éléments principaux.

Les quatre chiffres sont généralement suivis d'une lettre caractérisant l'état métallurgique de l'alliage. Ces derniers seront détaillés dans la partie suivante.

### 1.2.2 Les conditions de préparation

Il est possible de distinguer deux types d'alliages : les alliages de moulage et les alliages de corroyage.

Les alliages de moulage sont coulés dans des moules en sable ou métalliques par exemple afin d'obtenir la forme désirée. Pour les distinguer des alliages de corroyage, on rajoute généralement un 5<sup>ème</sup> chiffre à la nomenclature proposée dans le Tableau 2. Excepté les matériaux des séries 3000 et 6000, tous les alliages sont susceptibles d'être moulés. Ce sont cependant ceux de la série 40000 au silicium qui sont le plus souvent mis en forme par cette technique.

Les alliages de corroyage voient quant à eux leur structure modifiée suite à des étapes de laminages, étirages, formages, pliages,... qui provoquent une déformation plastique du matériau. Dans cette famille d'alliage, il existe deux types de durcissement :

- Le **durcissement structural** qui concerne les alliages des séries 2000, 6000 et 7000.

Afin d'obtenir des propriétés mécaniques optimales, les alliages sont traités selon une succession de trois étapes :

- La mise en solution des éléments d'alliages dans la matrice d'aluminium.
- La trempe, qui est un refroidissement rapide par immersion dans l'eau à température ambiante. Elle a pour but de maintenir les éléments d'alliage en solution solide saturée.
- Le maintien à température ambiante (maturation) ou entre 100 °C et 200 °C (revenu). Cette étape permet d'optimiser la formation de précipités durcissant à partir de la solution solide.

Les températures de mise en solution, la vitesse de trempe, la température et le temps de maturation et de revenu sont autant de paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour influencer

sur la nature et la taille des grains, ... et ainsi sur les propriétés mécaniques des alliages. Il est donc primordial de respecter les conditions opératoires adaptées à chaque couple matériau/application.

- Le **durcissement par écrouissage** qui concerne les alliages des séries 1000, 3000, 5000 et 8000 ne pouvant pas subir de durcissement structural.

La déformation plastique évoquée précédemment pour les alliages de corroyage provoque une augmentation de la résistance mécanique et la dureté des matériaux mais aussi une forte diminution de leur ductilité (les matériaux ne peuvent plus être déformés). Il est donc possible d'adoucir ce durcissement grâce à des étapes de recuit. Encore une fois, les couples temps/température de recuits adaptés à chaque alliage permettent d'optimiser les propriétés.

Concernant la nomenclature, l'état métallurgique des alliages est désigné par une lettre : F (brut de fabrication, sans garantie de propriétés), O (recuit, capacité de mise en forme maximale), H (durci par écrouissage) ou T (durcissement structural). Peuvent ensuite venir un ou plusieurs chiffres, indiquant si le matériau a été recuit après écrouissage, les conditions de durcissement structural<sup>4</sup>, etc.

### I.2.3 L'aluminium dans l'aéronautique

Les paragraphes précédents montrent qu'il existe une multitude d'alliages, aux compositions et aux propriétés différentes. En fonction de l'application souhaitée, il est donc important de définir des critères afin de choisir le meilleur compromis. Cette partie n'a pas pour but d'être exhaustive sur les différentes applications possibles, elle se concentrera donc sur l'aéronautique, sujet de cette étude.

Pour la construction aéronautique, il est primordial d'avoir des matériaux légers, possédant de bonnes propriétés mécaniques et pouvant facilement être mis en forme. Sur la Figure 2 qui répertorie les caractéristiques mécaniques de différents alliages, il est possible de noter que ceux des séries 2000 et 7000 sont les plus intéressants ; ils sont donc largement utilisés par l'industrie aéronautique. Une bonne résistance à la corrosion est aussi essentielle : si les matériaux comme ceux des séries 2000 et 7000 y sont sensibles, ils doivent être adaptés aux traitements de surface. Finalement, le critère de prix est également à prendre en compte.

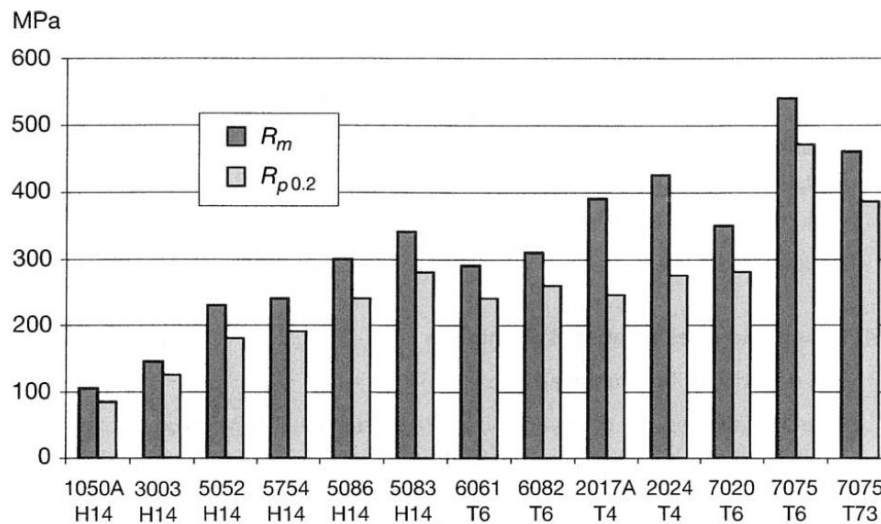


Figure 2 : Amplitude des caractéristiques mécaniques des alliages d'aluminium, minimum garanti sur tôles 1,5 à 3 mm, suivant la norme NF EN 485-2.  $R_{p0.2}$  = limite élastique et  $R_m$  = limite à la rupture<sup>2</sup>

L'alliage auquel nous nous sommes intéressés pendant ce travail de thèse est l'AA 2024 T3. Une description détaillée de sa composition, de son traitement thermique et de sa microstructure sera donnée dans la partie suivante.

### I.3. L'alliage 2024 T3

#### I.3.1. Composition et propriétés physiques

Composant de la série 2000, l'alliage 2024 contient principalement du cuivre et du magnésium. Sa composition chimique détaillée est donnée dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Composition chimique de l'alliage 2024 en % massique - Extrait de la norme NF EN 573 - Adapté de <sup>2</sup>

Éléments d'alliage	% massique
<b>Al</b>	<b>90,75 – 93,35</b>
<b>Cu</b>	<b>3,8 – 4,9</b>
<b>Mg</b>	<b>1,2 – 1,8</b>
<b>Mn</b>	0,3 – 0,9
<b>Si</b>	0,5
<b>Fe</b>	0,5
<b>Zn</b>	0,25
<b>Zr</b>	0,2
<b>Ti</b>	0,15
<b>Cr</b>	0,1
<b>Autres</b>	0,15

L'alliage 2024 T3 a subi un durcissement structural dans les conditions suivantes :

- Mise en solution à 459 ( $\pm 5$ ) °C
- Trempe dans l'eau (< 40 °C)
- Déformation plastique afin d'éliminer les contraintes résiduelles engendrées par la trempe.
- Maturation pendant 4 jours à température ambiante (20 °C)

Quelques-unes de ses propriétés physiques, sont comparées à celle de l'aluminium pur 1050 O et répertoriées dans le [Tableau 4](#). Il est possible de noter qu'il conserve une faible masse volumique par rapport au métal non allié, tout en augmentant considérablement ses performances mécaniques. C'est un des matériaux les plus utilisés pour la structure des avions. Il est généralement placé dans les zones critiques, sujettes à la tension (revêtement inférieur des ailes, support moteur,...). Il a pour rôle d'empêcher la propagation des fissures dans la structure.

Tableau 4 : Propriétés physiques des alliages 1050 O et 2024 T3<sup>2</sup>.

Alliage	Intervalle de fusion (°C)	Masse volumique $\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	Capacité thermique massique C (J.kg.C <sup>-1</sup> ) 0 à 100 °C	Limite élastique $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite à la rupture $R_m$ (MPa)	Dureté Brinell	Conductivité thermique $\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) à 20°C	Résistivité électrique $\rho$ (10 <sup>-3</sup> μΩ.m) à 20°C
<b>1050 O</b>	645-658	2700	899	30	80	20	229	29,2
<b>2024 T3</b>	502-638	2770	875	320	465	120	121	56

### I.3.2. Microstructure

Le durcissement structural subi par l'alliage 2024 T3 génère la formation de particules intermétalliques incluses dans la matrice d'aluminium et donc une microstructure hétérogène. Ces particules dont le rôle sur la sensibilité de l'alliage à la corrosion sera détaillé dans la partie suivante, ont fait l'objet de nombreuses études. En effet, leur dispersité de taille et de composition les rend particulièrement difficiles à caractériser.

La microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à l'analyse EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) a permis d'identifier différentes populations de tailles micrométriques<sup>5</sup> (Figure 3). Les analyses en microscopie électronique à transmission (MET) réalisées entre autre par Guillaumin et Mankowski<sup>6</sup> ont permis de mettre en évidence un autre type de particules : des dispersoïdes dont la taille peut atteindre 200 nm (Figure 4).



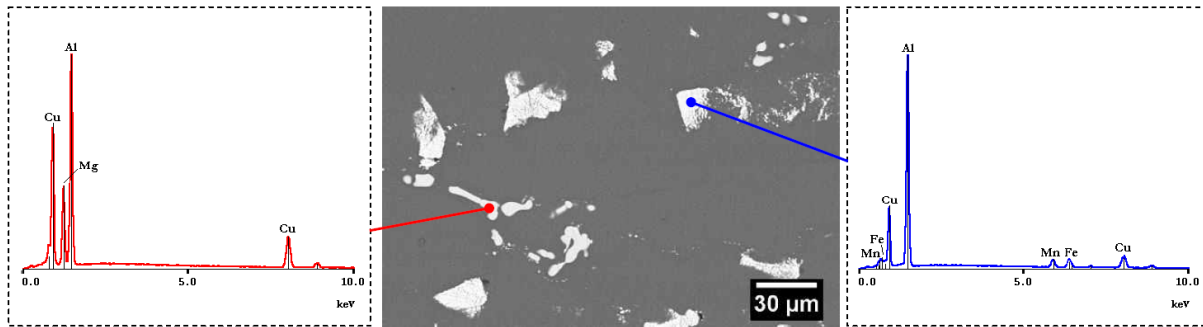


Figure 3 : Micrographie obtenue au MEB en électrons rétrodiffusés montrant les différentes particules intermétalliques micrométriques de l'alliage 2024 et spectres EDS correspondant<sup>5</sup>.

Sur la base de ces observations, il est possible d'identifier trois principales catégories pouvant être observées à la surface de l'alliage 2024 T3 :

- Les précipités d'équilibres intermétalliques **Al<sub>2</sub>CuMg (phase S)** et **Al<sub>2</sub>Cu (phase θ)** de taille micrométrique (1 à 10 µm) et de forme arrondie (Figure 4-a). Ayant tendance à se regrouper pour former des clusters, ils sont parfois difficiles à différencier.
- Les **phases secondaires riches en Al, Cu, Fe, Mn et Si**. Leur composition est variable (AlCuFeMn, Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, Al<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>Si,...) et leur taille peut atteindre plusieurs dizaines de microns (40 µm max). Elles se forment principalement durant la mise en solution de l'alliage. Souvent grossières et irrégulières, leur forme n'est pas très bien définie. Comme les particules de phase S et θ elles ont tendance à former des clusters de compositions hétérogènes (Figure 4-b).
- Des particules de composition type Al<sub>20</sub>Mn<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>, appelées « **dispersoïdes** ». Elles ont une forme allongée, une longueur moyenne de 200 nm et sont réparties de manière assez homogène dans la matrice (Figure 4-c). Guillaumin et Mankowski<sup>6</sup> suggèrent cependant qu'elles sont absentes des zones autour des autres grosses particules.

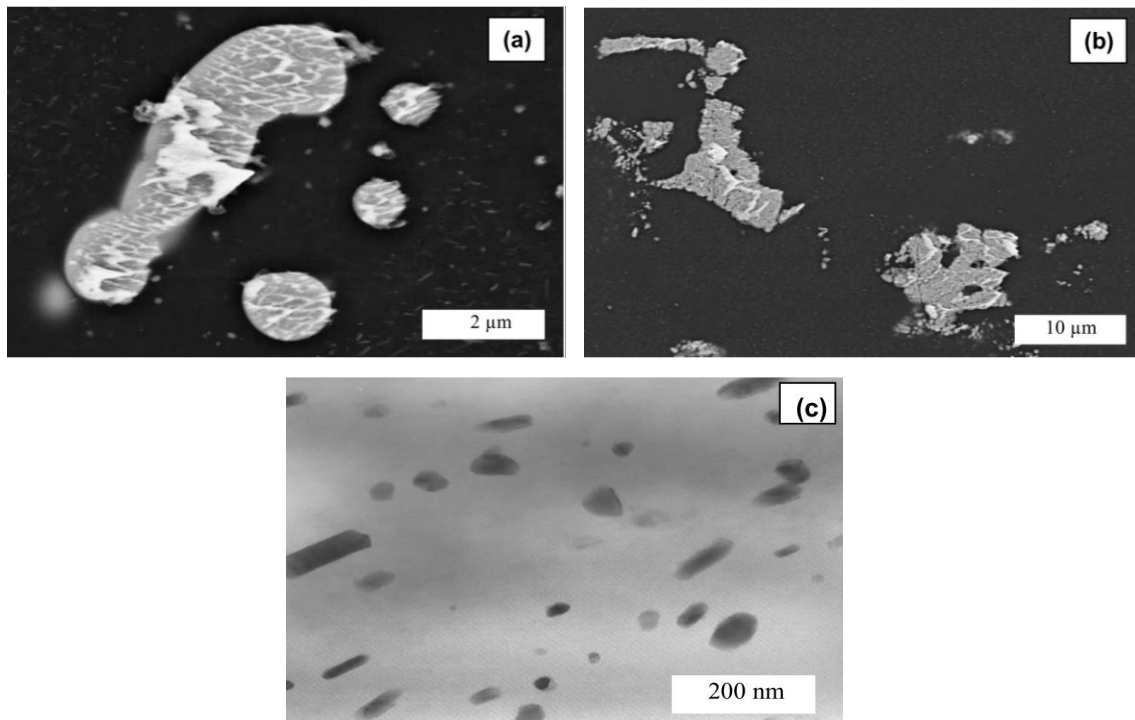


Figure 4 : Micrographie MEB des particules intermétalliques  $Al_2CuMg$  (a) et des particules riches en Al-Cu-Mn-Fe (b). Micrographie MET des dispersoïdes (c)<sup>7</sup>.

Comme détaillé dans la partie suivante, ces particules sont responsables du comportement vis-à-vis de la corrosion de l'alliage ; il est important de pouvoir les identifier avec précision ainsi que d'évaluer le pourcentage surfacique qu'elles occupent. Pour ne citer que quelques exemples, Buchheit<sup>8</sup> évalue à 2,7 % la surface de l'alliage recouverte par les particules de phase S ( $Al_2CuMg$ ), qui composeraient environ 60 % de la population des particules. Jakab<sup>9</sup> confirme cet ordre de grandeur en estimant la surface couverte par les particules riches en cuivre à 2,18 %. Dans ses travaux de thèse, Prieto Yespica<sup>7</sup> estime quant à lui à 1,2 % la surface occupée par les particules de phase S et à 0,9% celle occupée par les particules de phase secondaire. Il est important de noter que beaucoup d'études par analyses d'images ont été réalisées sur de petites zones ou un petit nombre de particules, ne prenant ainsi pas forcément en compte la diversité de composition au sein d'un même échantillon. D'autre part, il existe des similitudes de taille et de forme entre des particules de compositions différentes. Boag<sup>10</sup> et Hugues<sup>11</sup> ont donc pointé du doigt dans leurs études le «risque» d'opter simplement pour ces critères de classification plutôt que sur la composition chimique qui influe sur le comportement électrochimique.

En effet, la réalité est souvent plus complexe que cette classification en trois groupes. En plus des phénomènes de clusterisation ou de la diversité de composition des particules de phase secondaire, toutes les études ne distinguent pas la totalité des phases citées précédemment (absence de phases  $\theta$  dans les travaux de Buchheit<sup>8</sup> par exemple).

Boag<sup>10</sup> et Hugues<sup>11</sup> ont donc mis au point une technique d'analyse basée sur le MEB couplé à l'EPMA (Electron Probe Micro Analysis) qui a l'avantage de prendre en compte un grand nombre de particules intermétalliques (18 000). Leur classification est basée uniquement sur la composition, après avoir effectué des statistiques sur une grande population. **9 domaines compositionnels** ont été mis en évidence dont la plupart sont cohérents avec les études précédentes. Ils confirment la présence des phases S et  $\theta$ , ainsi que leur tendance à s'agréger mais affinent la caractérisation en détectant une zone périphérique riche en Fe et en Mn. Ils mettent aussi en évidence la présence de particules multi-phases (Figure 5).

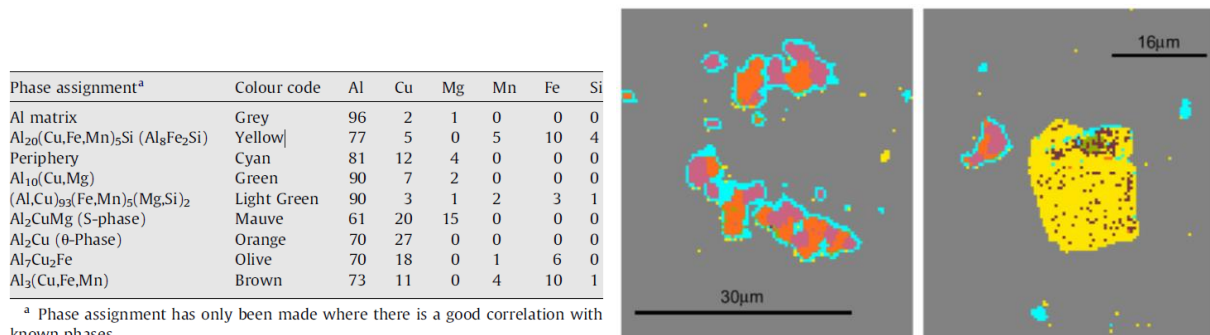


Figure 5 : Exemples de différentes morphologies de particules à la surface. (Gauche) 9 phases compositionnelles et % atomiques des éléments associés (ramenés à 0 si < 1%). (Milieu) Particules multi-phases S ( $Al_2CuMg$ -mauve) et  $\theta$  ( $Al_2Cu$ -orange) entourée d'une phase périphérique (bleu). (Droite) Petites zones de phases types  $Al_3(Cu,Fe,Mn)$  (marron) incluses dans une particule plus large de type  $Al_{20}(Cu,Fe,Mn)_5Si$ <sup>10</sup>.

Le durcissement structural de l'alliage 2024 T3 permet la formation de ces précipités intermétalliques de formes, de tailles et de compositions variées. La présence de ces particules réparties dans la matrice freine l'avancée des lignes de dislocation lors des déformations subies par le matériau. Elles ont donc un effet durcissant<sup>12</sup> particulièrement intéressant pour des applications aéronautiques. Cependant, elles sont composées d'éléments, comme le cuivre, plus nobles que l'aluminium qui rendent l'alliage particulièrement sensible à la corrosion.

Après un rappel sur les différents types de corrosion, la partie suivante tentera donc de faire le lien entre la microstructure et les phénomènes électrochimiques liés à la corrosion de l'alliage 2024 T3.

## Bilan :

Les alliages d'aluminium sont classifiés selon la nature des éléments d'alliages et les traitements thermiques qu'ils subissent lors de leur fabrication.

L'alliage 2024 T3, composé à 4 % de cuivre subit un durcissement structural, à l'origine de la formation de nombreuses particules intermétalliques incluses dans une matrice d'aluminium sursaturée en cuivre. Ces dernières sont à l'origine du durcissement de l'alliage et donc de ses propriétés mécaniques très intéressantes pour des applications aéronautiques.

La caractérisation de la microstructure hétérogène de l'alliage 2024 T3 par microscopies électroniques a permis de mettre en évidence la présence des phases suivantes :

- Les précipités d'équilibres intermétalliques **Al<sub>2</sub>CuMg (phase S)** et **Al<sub>2</sub>Cu (phase θ)** de taille micrométrique (1 à 10 μm) et de forme arrondie ayant tendance à se regrouper pour former des clusters. Ces précipités sont entourés d'une zone périphérique de composition légèrement différente.
- Les **phases secondaires riches en Al, Cu, Fe, Mn et Si**. Leur composition est variable (AlCuFeMn, Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, Al<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>Si,...) et elles peuvent atteindre jusqu'à 40 μm. Leurs formes grossières et irrégulières n'est pas très bien définie mais elles ont aussi tendance à former des clusters de compositions hétérogènes.
- Des particules **dispersoïdes** de composition Al<sub>20</sub>Mn<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>. De forme allongée et de longueur moyenne de 200 nm, elles sont réparties de manière assez homogène dans la matrice.

La surface totale recouverte par ces particules est estimée à 2-3% mais c'est une caractérisation précise de leurs compositions qui est nécessaire pour appréhender les phénomènes électrochimiques. En effet, s'il possède de bonnes propriétés mécaniques, l'alliage 2024 T3 est aussi connu pour sa faible résistance à la corrosion. La différence de potentiel entre la matrice d'aluminium et les particules riches en cuivre le rend vulnérable en milieu corrosif, en particulier à la corrosion galvanique.

## II. La corrosion

### II.1. Les différents types de corrosion

On distingue tout d'abord la **corrosion généralisée** (ou uniforme) de la **corrosion localisée**<sup>2,13,14</sup>. Comme il est possible de le voir sur la Figure 7, la corrosion localisée peut s'exprimer de plusieurs manières. Elle peut résulter de la présence d'espèces agressives comme les chlorures, de la composition hétérogène de l'alliage provoquant un couplage galvanique au sein même du matériau ou à l'environnement (contraintes mécaniques, variations de pH, etc.). Cette partie qui n'est pas spécifique aux alliages d'aluminium a donc pour objectif de présenter succinctement les différentes formes que peut prendre la corrosion.

- **La corrosion généralisée**

Visible à l'œil nu, elle se traduit par une diminution d'épaisseur uniforme et régulière sur toute la surface du métal, il est donc possible d'évaluer la vitesse de corrosion généralisée par mesure de perte de masse par exemple. Comme le montre la Figure 6, le film d'oxyde d'aluminium est soluble en milieu acide et basique. La corrosion généralisée se produit donc pour les matériaux exposés à ce type de milieu. La vitesse peut varier de quelques  $\mu\text{m}$  par heure à quelques  $\mu\text{m}$  par an en fonction de la nature de la base ou de l'acide. Ce phénomène peut être volontairement mis à profit pour décaper les surfaces avant dépôt par exemple.

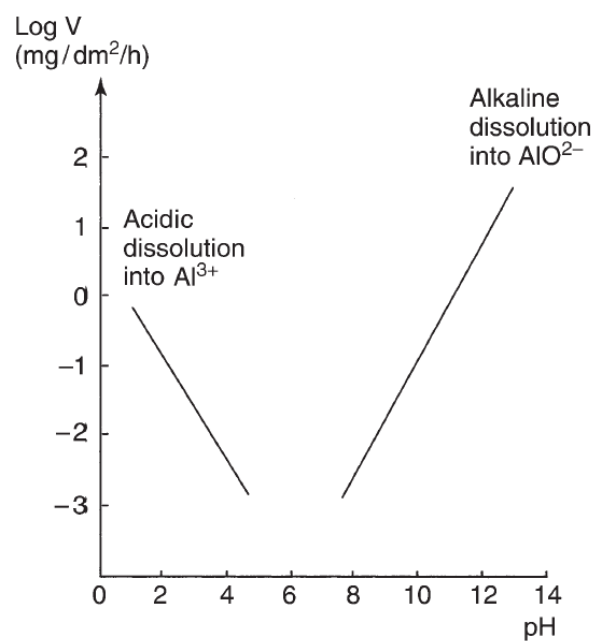


Figure 6 : Vitesse de dissolution de l'alumine en milieu aqueux en fonction du pH<sup>2</sup>.

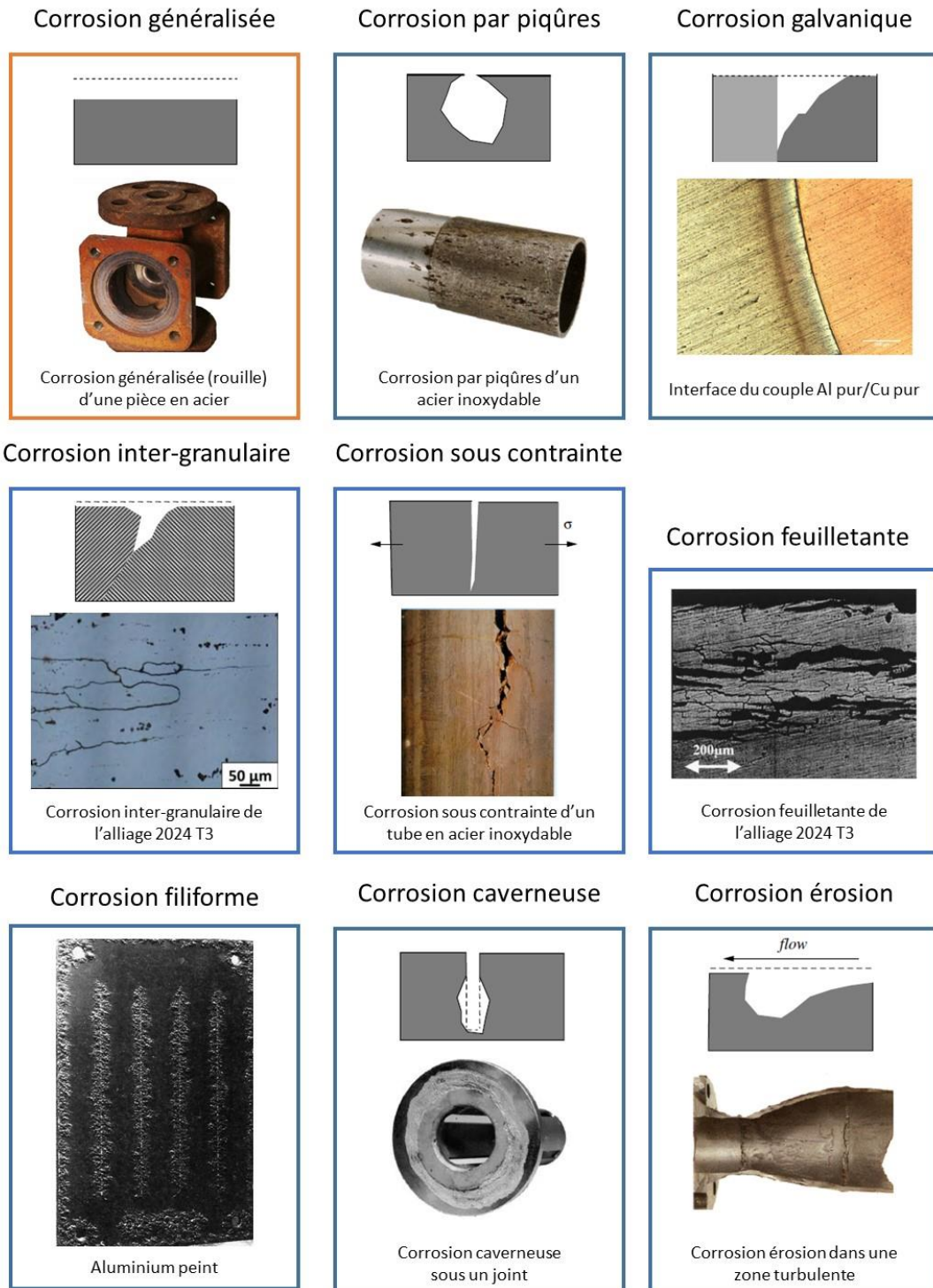


Figure 7 : Exemples de corrosion généralisée et localisée pour les métaux. Schémas des phénomènes, photos, images en microscopie optique ou au MEB.<sup>2,15,16,17,18</sup>

- **La corrosion galvanique**

C'est l'une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle résulte de la formation d'une pile et induit donc une hétérogénéité de l'attaque. Quand deux métaux de nature différente

sont mis au contact dans un milieu assurant la conduction ionique et électrique, ils forment un couple galvanique qui produit du courant en consommant le métal le moins noble.

Ce phénomène peut toutefois être mis à profit pour protéger un matériau de la corrosion. Une anode sacrificielle au contact du métal à protéger se corrodera préférentiellement, évitant ainsi au reste de la structure (siège de la réaction cathodique) de se dégrader: c'est la protection cathodique.

- **La corrosion par piqûres**

Cette forme de corrosion localisée se caractérise par la formation de nombreuses piqûres à la surface de l'échantillon ; leur nombre et leur profondeur varient en fonction des matériaux et des conditions de service. Elle est généralement associée à une perte locale du pouvoir protecteur du film passif, se produisant en présence d'anions agressifs comme les chlorures.

La quantité de métal corrodé est souvent faible donc contrairement à la corrosion uniforme, une analyse par perte de masse ne permet pas de la quantifier. C'est cependant une forme de corrosion particulièrement problématique pouvant rapidement conduire à la perforation des pièces. Dans les milieux naturels dont le pH est voisin de la neutralité et en présence de chlorures, l'aluminium est très sensible à la corrosion par piqûre.

- **La corrosion inter-granulaire**

Elle se propage généralement à partir des piqûres et progresse à l'intérieur du métal le long des joints de grains<sup>49</sup>. La corrosion inter-granulaire est due à la différence de potentiel électrochimique (d'au moins 100 mV) entre le grain et la zone des joints de grains où ont généralement précipité des particules intermétalliques.

Un traitement thermique approprié permet aux alliages de contrôler la microstructure et donc de limiter ce type de corrosion.

- **La corrosion sous contrainte**

Elle résulte de l'action simultanée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif. Les mécanismes impliqués sont complexes et malgré les nombreuses études sur le sujet, ils ne sont pas encore parfaitement compris. Quelques propositions ont cependant été faites afin d'expliquer la propagation des fissures. Pour certains matériaux, elle peut être assimilée à la corrosion inter-granulaire, accélérée et orientée par la contrainte. Dans d'autres cas, ce serait plutôt la dissolution préférentielle de la zone anodique en pointe de fissure qui expliquerait ce phénomène. Pour les alliages de la série 7000 qui ne sont pas sensibles à la corrosion inter-granulaire en l'absence de contrainte, un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène est aussi envisagé<sup>2</sup>.

Le laminage et le filage orientent les grains de l'alliage. La corrosion sous contrainte se propageant entre les grains, la sensibilité des métaux dépend de la direction d'application de la contrainte.

- **La corrosion feuilletante ou exfoliante**

Suivant souvent la corrosion inter granulaire, elle se propage sélectivement suivant les plans parallèles à la direction du laminage ou du filage. Les feuillets de métal qui subsistent entre ces plans sans être attaqués sont écartés les uns des autres par les produits de corrosion comme les feuilles d'un livre. La sensibilité des alliages dépend principalement de leurs conditions de préparation (traitements thermiques, etc.)

- **La corrosion filiforme**

Elle est spécifique aux métaux peints. Elle s'initie aux défauts du revêtement et se propage à l'interface entre le métal et la couche protectrice sous forme de filaments étroits (environ 0,1 mm de large et quelques mm de longueur). Le métal ne subit qu'une attaque superficielle mais ce sont les produits de corrosion qui déforment la couche de peinture.

- **La corrosion caverneuse**

Ce type de corrosion est localisé dans les zones confinées. Au fur et à mesure que les réactions chimiques y ont lieu, la composition de la solution au contact du métal évolue : la zone s'appauvrit en oxygène dissous. La pile d'aération différentielle entre la crevasse et la solution extérieure ainsi créée a donc tendance à provoquer l'acidification de la solution.

- **L'érosion**

Elle se produit lorsqu'un fluide en mouvement est au contact du métal. La vitesse de corrosion est donc un paramètre important. Elle se caractérise par un amincissement orienté du métal au niveau du passage du fluide (formation de rayures, ravinements, ondulations, etc.)

Phénomène connu depuis la découverte des métaux ce n'est pourtant que dans les années 1930 que la nature électrochimique de la corrosion est apparue<sup>13</sup>. Afin d'utiliser les matériaux adaptés à chaque application, d'optimiser leur forme ou encore de développer des revêtements protecteurs performants, il est primordial de comprendre les réactions mises en jeu. Plus précise qu'une caractérisation visuelle (faciès, cause des dommages,...) l'électrochimie est devenue depuis quelques années un outil de choix permettant d'appréhender de manière de plus en plus précise ce phénomène parfois complexe qu'est la corrosion.



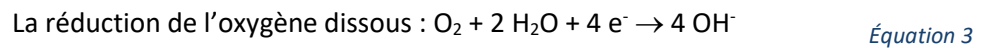
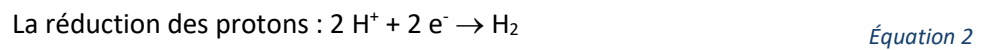
## II.2. La corrosion de l'aluminium

En milieu aqueux la corrosion de l'aluminium résulte de deux réactions électrochimiques simultanées :

- l'oxydation du métal dans la zone anodique, conduisant généralement à la formation d'oxydes ou d'hydroxydes d'aluminium



- la réduction d'O<sub>2</sub> dissous ou des H<sup>+</sup> dans la zone cathodique



On définit le **potentiel de corrosion**  $E_{\text{corr}}$  comme le potentiel mixte du métal qui possède une contribution liée à l'oxydation du métal et une autre liée aux phénomènes de réduction. Il s'agit du potentiel de l'alliage lorsque le système est laissé à l'abandon (absence de tout courant extérieur) et il dépend du film d'oxyde naturel formé à sa surface, de la nature de l'alliage ainsi que de la nature de la solution. Tributaire de l'évolution de la surface,  $E_{\text{corr}}$  peut donc mettre un certain temps à se stabiliser mais un système tendra toujours vers cette valeur d'équilibre.

Le potentiel de corrosion de l'alliage 2024 T3 est d'environ -600 mV/ECS<sup>a</sup>. Quelques valeurs mesurées par différents groupes, extraites de la revue de Hughes et al<sup>20</sup> sont répertoriées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Potentiels de corrosion de l'alliage 2024 T3.

$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	Electrolyte
-682	3,5% NaCl
-555	0,1 M NaCl
-614	1 M NaCl

<sup>a</sup> Electrode au calomel saturée

### L'aluminium, un métal passif

L'aluminium se passive naturellement, c'est-à-dire qu'il se recouvre instantanément (moins d'un millième de seconde) d'une couche d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de quelques nanomètres d'épaisseur<sup>14</sup>.

Le diagramme  $E=f(\text{pH})$  de Pourbaix<sup>21</sup> (Figure 8) basé sur des considérations purement thermodynamiques (loi de Nernst, produits de solubilité, etc.) indique les domaines de stabilité de l'aluminium dans l'eau pure à 25 °C.

- La **zone d'immunité** correspond à la stabilité thermodynamique de l'aluminium métallique.
- La **zone de passivation** correspond à la formation de l'oxyde d'aluminium protecteur en surface. Il est stable en solution aqueuse pour les pH proches de la neutralité ( $4 < \text{pH} < 9$ )<sup>b</sup>.
- Les **zones de corrosion** correspondent aux domaines où l'aluminium se solubilise en solution : sous forme  $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$  en milieu acide ou  $\text{AlO}_2^{-}_{(\text{aq})}$  en milieu basique.

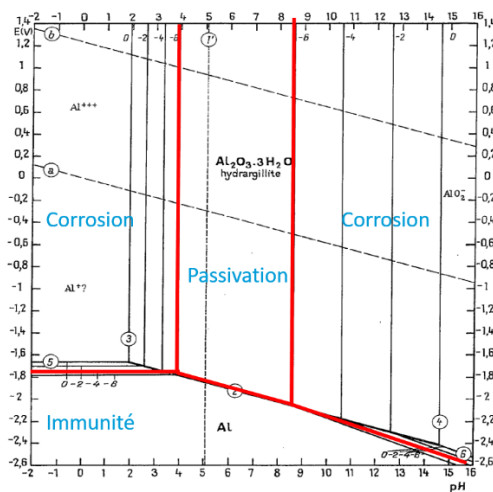


Figure 8 : Diagramme de Pourbaix potentiel-pH de l'aluminium hydrargillite à 25°C<sup>21</sup>.

Ces considérations purement thermodynamiques ne prennent pas en compte la présence d'ions en solution et ne sont pas applicables aux alliages. Ils permettent cependant de montrer la présence de cette couche d'oxyde native sur l'aluminium dont la stabilité influence sa tenue à la corrosion.

#### Structure du film d'oxyde naturel :

Les nombreuses études réalisées sur le film d'oxyde naturel depuis les années 1930 ont permis d'affiner la description de sa structure. D'épaisseur totale comprise entre 4 et 10 nm, il serait

<sup>b</sup> En fixant la limite de solubilité (concentration à partir de laquelle la corrosion a lieu) à  $10^{-6}$  M.

constitué de deux parties<sup>14</sup>. La première, au contact du métal est formée d'oxyde anhydre et amorphe. Dense, c'est elle qui joue le rôle de couche barrière. C'est aussi elle qui se reforme spontanément à la surface du métal lorsque ce dernier est usiné. La seconde, en lien avec l'environnement extérieur croît au-dessus de la première en s'hydratant. Assez poreuse, sa composition complexe a tendance à évoluer au cours du temps (gonflement, adsorption de polluants, etc). Avant de traiter un métal, il est donc courant de détruire cette couche par décapage.

Les propriétés de l'alumine  $Al_2O_3$  sont reportées dans le Tableau 6. Il est cependant important de garder à l'esprit que l'hydratation de la couche d'oxyde native ou la présence d'éléments d'alliage peuvent les modifier. Les particules intermétalliques incrustées dans la matrice seront quant à elles responsables de défauts dans la couche d'oxyde protectrice.

Tableau 6 : Propriétés de l'alumine<sup>2</sup>.

Point de fusion	Point d'ébullition	Conductivité thermique à 25 °C	Constante diélectrique à 25 °C	Résistivité électrique à 14 °C
2054 ± 6 °C	3530 °C	0,46 J.cm <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	10,6	10 <sup>9</sup> Ω.cm <sup>-1</sup>

### II.3. Les principales formes de corrosion de l'alliage 2024 T3

L'évolution de l'alliage 2024 T3 en milieu aqueux a été beaucoup étudiée mais les mécanismes mis en jeu ne sont pas encore parfaitement compris. Certains phénomènes comme la dissolution de la matrice sous forme de piqûres en présence de chlorures ou la dissolution des particules intermétalliques de phase S ont cependant été mis en évidence. Les nombreuses études menées à ce propos ont permis de proposer quelques mécanismes qui seront détaillés dans les paragraphes suivants.

#### II.3.1. Corrosion par piqûres

Les matériaux utilisés dans l'aéronautique sont souvent soumis à des atmosphères salines et pour tous les alliages d'aluminium, il est quasiment impossible de limiter l'amorçage des piqûres en milieu chloruré. La corrosion par piqûres qui est donc particulièrement problématique a été largement étudiée et bien qu'il s'agisse d'un phénomène complexe, les conditions d'initiation et de propagation sont aujourd'hui bien connues<sup>22</sup> (Figure 9).

**Amorçage :**

C'est l'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  à la surface du film d'oxyde naturel qui provoquerait la rupture locale de ce dernier, en particulier aux points faibles (fissures, inclusions, précipités, etc.). Beaucoup de piqûres sont initiées simultanément et leur densité peut atteindre  $10^{10}/\text{cm}^2$  pour les alliages au cuivre comme le 2024<sup>2</sup>. À l'endroit où la rupture du film se produit, l'oxydation rapide de l'aluminium en ions  $\text{Al}^{3+}$  provoque la formation de complexes  $\text{AlCl}_4^-$ . Les zones cathodiques que sont les particules intermétalliques riches en cuivre sont quant à elles le siège de la réduction de l'oxygène où se produit une augmentation locale du pH (Équation 3).

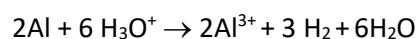
La plupart de ces piqûres se re-passivent spontanément au bout de quelques jours. C'est la réaction cathodique qui est limitante mais dans le cas de l'alliage 2024, le grand nombre de précipités intermétalliques présents permet à certaines piqûres de se propager dans le matériau<sup>14</sup>.

**Propagation :**

Dans le fond de la piqûre, l'hydrolyse d' $\text{Al}^{3+}$  continuellement formé s'accompagne d'une chute locale importante du pH :

*Équation 4*

Ces cations attirent les ions  $\text{Cl}^-$  qui neutralisent électrostatiquement la solution. En plus d'être concentré en chlorures, le fond de piqûre devient agressif : le processus de corrosion est donc entretenu car les protons réagissent avec l'aluminium :

*Équation 5*

Les ions  $\text{Al}^{3+}$ , diffusent vers l'ouverture de la piqûre où ils précipitent en hydroxyde d'aluminium au contact de la solution plus basique (Équation 3). Un dépôt gélatineux sous forme de pustule blanche s'accumule donc à l'entrée de la piqûre finissant par en bloquer l'accès. Les échanges ioniques ainsi limités, les complexes d' $\text{AlCl}_4^-$  sont remplacés par la couche d'oxyde protectrice qui se reforme et la propagation de la piqûre s'arrête.

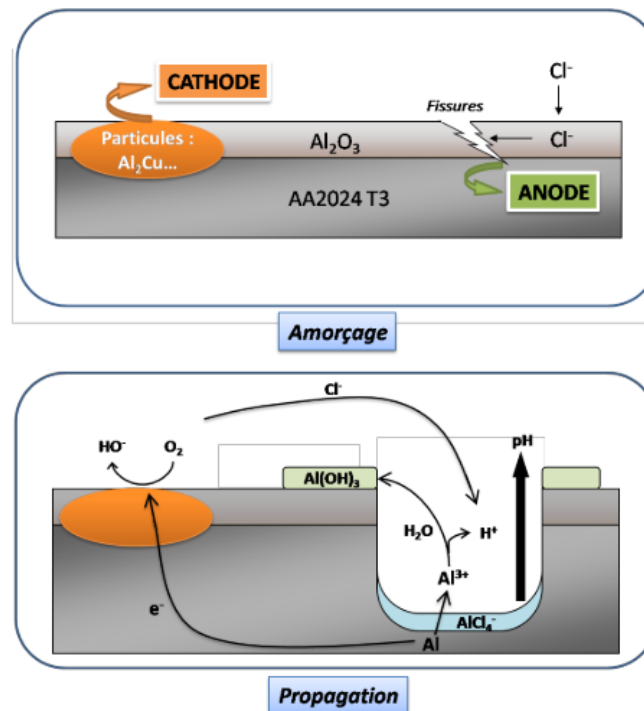


Figure 9 : Schéma illustrant l'amorçage et la propagation d'une piqûre au sein de l'alliage 2024 T3<sup>23</sup>.

### II.3.2. Corrosion galvanique

Afin d'établir clairement les relations gouvernant les couplages galvaniques dans l'alliage 2024, plusieurs auteurs ont mesuré les potentiels de corrosion des différentes particules intermétalliques (Tableau 7). Dépendants des conditions expérimentales (concentration en NaCl, pH, ...), ces potentiels varient légèrement en fonction des études<sup>24,25</sup>. Il est cependant possible en notant les différences entre les particules et la matrice pour des conditions données, d'appréhender les différents couplages galvaniques au sein de ce matériau hétérogène.

Tableau 7 : Potentiels de corrosion de particules intermétalliques présentes dans l'alliage 2024 T3.

$Al_2CuMg$ (S)	$\alpha$ Al (matrice sans particules)	$Al_2Cu$ ( $\theta$ )	Conditions de mesures	Références
- 949 mV/ECS	-850 mV/ECS	-700 mV/ECS	4% NaCl pH 6,1	Li <i>et al.</i> <sup>26</sup>
- 883 mV/ECS	-602 mV/ECS	-665 mV/ECS	0,1 M NaCl pH 6	Birbilis <i>et al.</i> <sup>24</sup>
		-700 mV/ECS	0,5 M NaCl	Buchheit <i>et al.</i> <sup>27</sup>
- 890 mV/ECS			1 M NaCl	Urushino <i>et al.</i> <sup>28</sup>
-830 mV/ECS		-484 mV/ECS	0,1 M NaCl	Boag <i>et al.</i> <sup>29</sup>

### *Dissolution de la matrice d'aluminium*

Le potentiel des particules de phase  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) est plus élevé que le potentiel de la matrice d'aluminium (Tableau 7). La formation de cette pile locale dans la structure du matériau sera donc responsable de la dissolution accélérée de la matrice l'aluminium (zone anodique, moins noble) au contact des particules riches en cuivre (cathodes).

Bien que le comportement électrochimique de ces particules intermétalliques ait suscité moins d'intérêt que celui des particules des phases S, quelques groupes se sont toutefois penchés plus précisément sur les mécanismes mis en jeu. Ainsi Zhang *et al.*<sup>30</sup> suggèrent que l'affaiblissement de la matrice autour des particules est accéléré par l'augmentation locale du pH due à la réduction de l'oxygène sur le cuivre (Équation 3). Finalement, les particules qui ont de moins en moins de contact physique avec la matrice finissent par se décrocher : ce phénomène est appelé **dé-alliage** (de l'anglais *de-alloying*).

### *Dissolution des particules de phase S*

Les particules de phase S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) sont considérées comme des sites importants d'initiation de la corrosion localisée ; de nombreuses études ont donc cherché à comprendre la complexité des phénomènes mis en jeu. Si l'on s'intéresse à leur potentiel, on remarque qu'il est plus faible que celui de la matrice (Tableau 7). Ceci induit donc un couplage galvanique local où cette fois, l'anode sera la particule et la cathode, la matrice d'aluminium.

Buchheit *et al.*<sup>8</sup> mettent en évidence la **dissolution préférentielle du magnésium et de l'aluminium** des particules de phase S conduisant à un **enrichissement en cuivre** de ces dernières. Li *et al.*<sup>26</sup> confirment l'enrichissement en cuivre de ces particules par une augmentation du potentiel de corrosion qui devient ainsi supérieur à celui de la matrice. Les particules jouant initialement le rôle d'anode changent donc de comportement au cours du temps d'immersion. Cette inversion de couplage se traduit par une forte dissolution de la matrice adjacente aux particules résiduelles riches en cuivre.

La Figure 10, extraite des travaux de Lacroix<sup>31</sup> montre **l'aspect poreux des particules de phase S** résultant de leur dissolution hétérogène (Mg et Al préférentiellement). Elle met aussi en évidence la **dissolution de la matrice d'aluminium** à son contact résultant comme pour les particules de phase  $\theta$  du couplage galvanique et de l'augmentation locale du pH due à la réduction de l'oxygène sur le cuivre résiduel.

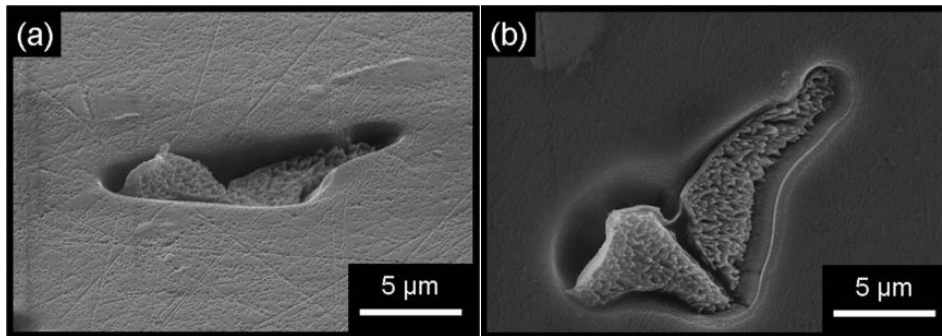


Figure 10 : Images MEB d'une particule de phase S sur un échantillon d'AA 2024 après 180 minutes d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M + NaCl 0,001 M au potentiel de circuit ouvert. (a) incliné de  $70^\circ$  et (b) non incliné.<sup>31</sup>

Le mécanisme de décomposition des particules est complexe mais Hashimoto *et al.*<sup>32</sup> affinent la description de leur structure grâce à l'imagerie électronique haute résolution (Figure 11). Ils suggèrent la transformation des particules de phases S en une structure poreuse de même composition, encapsulant des nanoparticules de cuivre. Cette structure résiduelle de phase S dont les pores auraient tendance à croître au cours du temps se verrait finalement recouverte d'une couche protectrice de cuivre d'environ 2 nm, stabilisant sa dissolution (schéma à droite de la Figure 11).

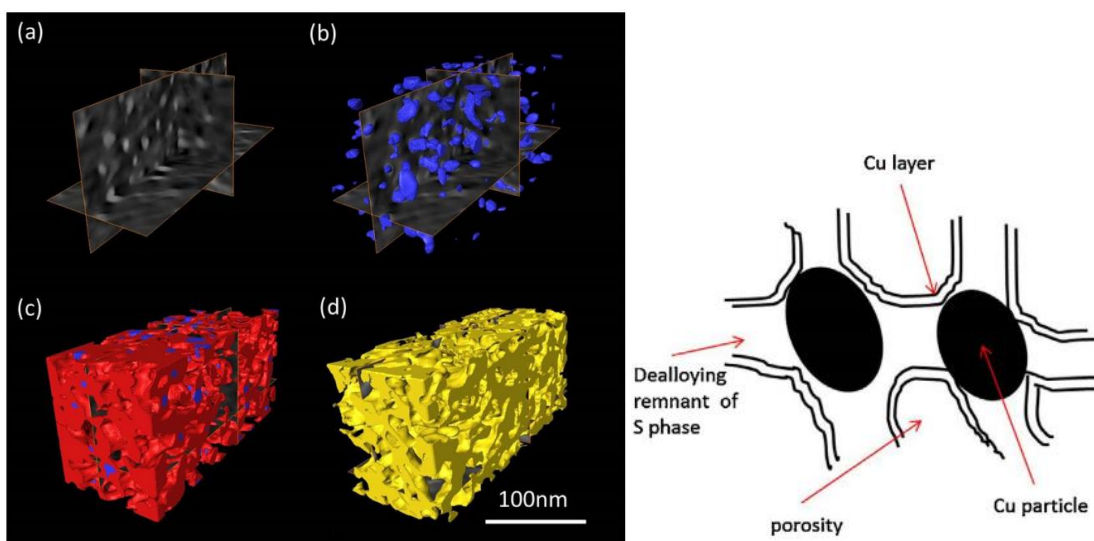


Figure 11 : Morphologie de particules de phase S résiduelles. A gauche, image 3D reconstituée à partir d'analyse STEM -(a) image orthoslice, (b) nanoparticules de cuivre, (c) nanoparticules de cuivre entourées du résidu de phase S et (d) porosité- A droite, représentation schématique<sup>32</sup>.

Certaines études ont mis en évidence la présence d'un **dépôt de cuivre** localisé à la périphérie des particules de phase S dont la dissolution était déjà bien avancée. Buchheit<sup>8,33</sup> et Dimitrov<sup>34,35</sup> suggèrent que des clusters de cuivre se détachent de la particule intermétallique dé-alliée pour se redéposer sur la matrice grâce à une force mécanique locale (convection de la solution, etc.).

D'autres travaux réalisés par Jorcin *et al.*<sup>36</sup> ont cependant démontré la présence de ces dépôts sur le couple modèle Al pur/Cu pur où le cuivre n'est pas mécaniquement fragilisé. En immersion dans un

milieu aéré, l'aluminium est à l'état passif et une couche d'oxyde cuivreux est présente à la surface du cuivre. La réduction de l'oxygène à la surface de l'oxyde cuivreux entraîne une augmentation locale du pH et donc la formation d'une crevasse à l'interface entre le cuivre et l'aluminium qui se dissout. Joma *et al.*<sup>37</sup> se sont donc intéressés à l'influence du milieu confiné à l'intérieur de cette crevasse sur les phénomènes de dissolution/précipitation de particules de cuivre afin de proposer un autre mécanisme. Dans le cas de l'aluminium, et comme pour les phénomènes de piqûration, il a été montré que ces zones confinées s'enrichissent en  $Al^{3+}$ , conduisant donc à une acidification du milieu due à leur hydrolyse (Équation 4). Grâce à des mesures en cellule électrochimique à couche mince d'électrolyte, ils ont montré que ce pH acide atteint localement dans le fond de la crevasse induisait la dissolution de l'oxyde cuivreux présent à la surface des particules intermétalliques de cuivre<sup>21</sup>. Finalement, en migrant vers le haut de la crevasse et au contact de la matrice qui a un potentiel suffisamment négatif (-600 mV/ESS) pour les réduire, les ions cuivreux se redéposent sous forme métallique à la surface de la matrice.

La présence de ces particules nanométriques de cuivre est confirmée par Lacroix et al.<sup>38</sup> grâce à une mesure de potentiel de surface (couplage AFM, SKPFM). Même si la dissolution / re-déposition du cuivre met probablement en jeu plusieurs phénomènes dont tous ne sont pas encore parfaitement élucidés, ces auteurs proposent un schéma récapitulatif des mécanismes mis en jeu (Figure 12), de la dissolution préférentielle des particules de phase S au dépôt de nanoparticules de cuivre aux alentours.

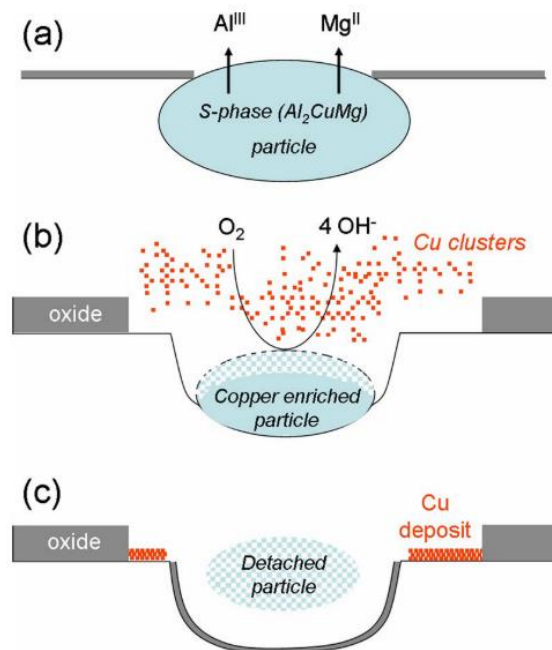


Figure 12 : Schéma du mécanisme de dissolution préférentielle des particules de phase S au potentiel de circuit ouvert en milieu  $Na_2SO_4/NaCl$  proposé par Lacroix et al.<sup>38</sup>.



Boag *et al.*<sup>39</sup> ont mis en évidence que la vitesse de dé-alliage dépend de la nature de la particule. Il semblerait ainsi que pour des particules isolées, celles de phase S soient attaquées en premier, suivies par celles de type AlCuFeMn puis  $(Al,Cu)_x(Fe,Mn)_ySi$ . Dans la suite de leurs travaux<sup>40</sup>, ils évoquent aussi qu'un effet coopératif entre les particules pourrait intervenir dans la corrosion de ce type d'alliage.

Les mécanismes mis en jeu ne sont pas encore bien interprétés, en particulier en ce qui concerne la dissolution du cuivre et le dépôt de nanoparticules. Il est cependant évident que ces dépôts ont un effet négatif sur la résistance à la corrosion de l'alliage puisqu'ils contribuent à augmenter la surface cathodique ce qui équivaut à une augmentation du nombre de sites potentiels de corrosion galvanique.

### **Bilan :**

- La corrosion d'un métal en solution aqueuse résulte de deux réactions électrochimiques simultanées :
  - l'oxydation du métal dans la zone anodique
  - la réduction de  $O_2$  dissous ou  $H^+$  dans la zone cathodique
- L'aluminium est un métal passif, protégé en milieu neutre par une couche d'oxyde native.
- En présence de chlorures, c'est un métal qui est particulièrement sensible à la corrosion par piqûres.
- La microstructure hétérogène de l'alliage 2024 T3 génère des zones de faiblesse dans le film passif ainsi qu'un couplage galvanique locale. Bien que les mécanismes de corrosion en résultant soient complexes, plusieurs phénomènes ont cependant été observés et décrits :
  - La dissolution de la matrice d'aluminium pouvant conduire à un dé-alliage des particules intermétalliques
  - La dissolution des particules de phase S ( $Al_2CuMg$ ) moins noble que la matrice conduisant à une re-déposition de nanoparticules de cuivre (plus nobles que la matrice) à la périphérie des particules attaquées

La différence de potentiel entre l'aluminium et ses éléments d'alliage étant toujours effective, la **corrosion du 2024-T3 s'auto entretient**. Afin d'éviter ou du moins limiter ces phénomènes il est donc primordial de développer des revêtements efficaces pour protéger les alliages.

### III. Protection contre la corrosion

La durée de vie des avions civils est d'environ trente ans. Durant cette période, ils sont exposés à des conditions agressives (froid, humidité, chocs, ...) propices à leur dégradation. Afin de limiter les phénomènes de corrosion, il est donc indispensable de mettre en place des moyens de protection efficaces, durables et résistants aux conditions auxquelles les avions sont soumis.

Pour que le métal se corrode, il faut que les espèces comme  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $Cl^-$ ,... traversent le revêtement jusqu'à sa surface. Afin **d'empêcher l'initiation de la corrosion**, une partie de la recherche dans ce domaine s'est concentrée sur l'amélioration des propriétés barrières des revêtements afin de limiter la diffusion de ces espèces corrosives. Ces revêtements dits « **passifs** » sont généralement des films denses (résines polymères,...) résistants à l'hydrolyse. Cependant un revêtement 100% imperméable n'existe pas et dans les conditions de stress (mécanique, chimique,...) auxquelles ils sont soumis, ils sont susceptibles de se rompre. Dans ce cas, même la meilleure barrière devient inefficace.

C'est pourquoi de nombreuses études ont aussi porté sur le développement de revêtements dits « **actifs** » qui ont pour rôle de **limiter la propagation de la corrosion** généralement grâce à l'utilisation d'espèces inhibitrices (le plus souvent incorporées dans des films barrières). Ces dernières, insérées dans le film protecteur peuvent diffuser vers la surface du métal pour le protéger en cas de pénétration d'eau ou de rupture du revêtement.

L'immense diversité de matériaux, de fonctions chimiques ou de procédés de dépôts rend impossible leur présentation exhaustive. Il est cependant possible de noter quelques points importants qui orientent normalement le développement de revêtements anticorrosion :

- Protection efficace : bonnes propriétés barrières
- Protection durable : bonnes propriétés mécaniques, utilisation d'inhibiteurs de corrosion
- Bonne adhésion sur le substrat
- Bonne adhésion des couches supérieures en cas de système multicouches
- Processabilité au niveau industriel
- Coût et toxicité limités

Pour développer de manière réfléchie un matériau performant, il est important de comprendre les phénomènes mis en jeu. Afin d'introduire la philosophie de ce travail de thèse, j'ai donc choisi de porter dans le début de ce chapitre une attention particulière aux phénomènes de diffusion des espèces agressives à l'intérieur d'un film barrière. Comme leur rôle est primordial dans la protection contre la corrosion, quelques inhibiteurs et leurs mécanismes d'actions seront ensuite présentés.

Finalement, ce chapitre se poursuivra par une présentation des revêtements développés et utilisés par l'industrie aéronautique avant de se terminer par les options envisagées dans cette thèse pour le développement de nouveaux matériaux performants.

### III.1. Les revêtements passifs – propriétés barrières

Pour que la corrosion soit initiée, il faut que les espèces corrosives liquides, ioniques et gazeuses ( $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $Cl^-$ ) atteignent la surface du métal. L'évaluation de la **perméabilité** est donc indispensable pour améliorer les propriétés barrières des matériaux<sup>41</sup>. Plusieurs modèles ont été développés pour tenter d'expliquer la perméabilité. Le premier, assez simple est celui de Graham (1886) qui décrit la perméation comme une succession de 3 étapes<sup>42</sup> :

1. **Adsorption** des molécules dans le polymère
2. **Diffusion** de la zone la plus concentrée à la moins concentrée
3. **Désorption** des molécules de l'autre côté du film

La perméabilité (P) est donc proportionnelle au coefficient de diffusion (D) et à celui de solubilité (S) :

$$P \propto D.S$$

Bien que ce modèle ait été amélioré depuis pour s'adapter à des systèmes plus complexes<sup>42</sup>, il permet d'appréhender les phénomènes mis en jeu.

Les études sur les revêtements protecteurs portent sur de nombreux matériaux comme les oxydes ou les polymères organiques. Ces derniers, peu chers et dont la diversité des précurseurs permet une grande variabilité des propriétés sont au cœur de la recherche sur les films barrières et les phénomènes de diffusion. Comme pointé du doigt dans la revue de Sangaj<sup>43</sup> les relations entre la perméabilité des polymères et les propriétés anticorrosion sont cependant encore assez mal comprises car les systèmes développés sont souvent très complexes :

- La composition des revêtements est souvent très hétérogène (matrice, pigments, inhibiteurs de corrosion, charges inorganiques,...). La combinaison de ces composants, associée à la diversité des précurseurs moléculaires pouvant être utilisés pour la matrice polymérique a forcément une influence sur la perméabilité.
- L'eau, les ions ou les produits de corrosion qui diffusent inévitablement dans le matériau au cours du temps peuvent le modifier et donc altérer ses propriétés.

- Lors de la préparation et du dépôt des revêtements, de nombreuses techniques peuvent être utilisées. Le séchage, l'évaporation du solvant, les traitements thermiques ou photochimiques,... influent sur la microstructure.
- L'adhésion est un critère important, parfois difficile à décorréliser des propriétés barrières lors des études de durabilité. Cependant les fonctions chimiques conduisant à une bonne adhésion (plutôt à caractère hydrophile pour interagir avec l'oxyde ou le métal) sont souvent incompatibles avec des barrières à l'eau (plutôt à caractère hydrophobe).
- La corrosion dépend de la présence d'eau, d'oxygène et d'ions agressifs comme les chlorures à la surface du métal. La taille, la polarité, les interactions de ces derniers avec les matériaux sont différentes. Il est donc nécessaire d'identifier quels sont ceux qui interviennent dans l'étape cinétiquement déterminante de la corrosion et de trouver des compromis dans la synthèse des revêtements.

Même s'ils ne sont pas exhaustifs, les quelques critères évoqués ci dessus illustrent bien la complexité de ces systèmes et le lien fondamental qu'il peut exister entre la **composition**, la **microstructure** et les **propriétés barrières**.

Une question se pose donc : peut-on quantifier et caractériser les hétérogénéités (taille, quantité, distribution dans le matériau,...), qu'elles soient de nature chimique ou morphologique afin d'appréhender les mécanismes de perméation à l'intérieur de ces matériaux ? En effet, les interactions entre les espèces agressives et la matrice ne sont pas encore parfaitement comprises et les techniques de caractérisation actuelles ne permettent pas de séparer facilement les phénomènes mis en jeu : s'agit-il d'adsorption, d'absorption, de condensation capillaire dans les pores résiduels, etc. ?

En élargissant les recherches à d'autres domaines que la corrosion comme les membranes de désalinisation ou le packaging, il est cependant possible d'obtenir quelques pistes permettant de rationaliser la synthèse de films barrières performants<sup>44</sup>.

### *Transport de l'eau*

H<sub>2</sub>O est une petite molécule, susceptible de former des liaisons hydrogène et qui condense facilement. Pour ces raisons, la perméabilité des polymères à l'eau est un phénomène compliqué ayant reçu beaucoup d'attention.

Si l'on s'intéresse à l'interaction de l'eau avec les fonctions de la matrice, Hayward<sup>45</sup> différencie dans ses travaux l'eau « liée », fixée à la matrice de l'eau « libre », pouvant se déplacer dans le matériau. Il met en évidence que la fonctionnalisation de polymères époxy/amine par des halogènes permet de limiter la proportion d'eau liée. Des études comme celles de Takeshita<sup>46</sup> couplant DSC et ATR FTIR ont quant à elles permis d'identifier différents types d'interactions entre les molécules d'eau et la matrice du revêtement. Elles peuvent être liées au polymère par des liaisons hydrogènes ou des interactions de Van der Waals dont la force dépend de la polarité du matériau<sup>47</sup>. Ces molécules peuvent être liées à la matrice sous forme moléculaire ou clustérisées et d'autres peuvent se déplacer dans les pores, seules ou via la sphère de solvatation de différents ions présents en solution.

Sangaj<sup>43</sup> détaille dans son article de revue différents paramètres pouvant influencer la perméabilité des polymères. Parmi ceux-ci sont par exemple listés la polarité et les liaisons hydrogènes, l'encombrement stérique des chaînes latérales, la cristallinité, ... D'un point de vue structural, plus un polymère est **réticulé** et **hydrophobe**, moins l'eau a de chance de diffuser. Cependant, l'expérience a montré qu'ils gonflent tous en présence d'eau<sup>48</sup> et s'il est possible de limiter ce gonflement en utilisant des matériaux hydrophobes, il est quasiment impossible de l'éviter. Comme la quantité d'eau nécessaire pour initier la corrosion à l'interface avec le métal est faible<sup>44</sup>, il est aussi important de porter attention à la diffusion des autres espèces corrosives.

### *Transport de l'oxygène*

O<sub>2</sub> est une molécule apolaire qui interagit assez peu avec les polymères. En présence d'oxygène, la matrice ne subit généralement pas de réarrangement et c'est plutôt la **diffusion** qui gouverne la perméabilité<sup>49</sup>. Comme pour l'eau<sup>43</sup>, ce sont les paramètres structuraux des polymères comme la polarité, l'encombrement stérique des chaînes latérales ou la cristallinité dont dépend la perméabilité. Les effets ne sont cependant pas les mêmes : si l'on prend l'exemple de la polarité, les matériaux hydrophiles présentent une perméabilité à l'oxygène plus faible que les matériaux hydrophobes<sup>43</sup>. En effet, la densité de ces polymères hydrophiles a tendance à être renforcée, en particulier grâce à des liaisons H et donc à diminuer le volume disponible pour la diffusion. Ces propriétés sont antagonistes avec celles de barrières à l'eau ; afin d'optimiser un matériau, il est donc primordial de trouver un compromis entre la diffusion des gaz et des liquides<sup>41</sup>.

A part jouer sur la fonctionnalité des matériaux, un moyen utilisé par exemple dans l'industrie alimentaire pour limiter la diffusion est l'ajout de matériaux anisotropes denses dans la

matrice. Comme schématisé sur la Figure 13 inclure des composés lamellaires denses comme les argiles induit de la tortuosité et augmente donc le chemin à parcourir entre la surface et le métal<sup>50,51</sup>.

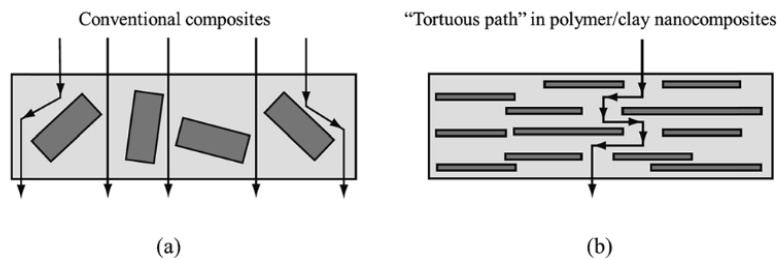


Figure 13 : Influence de la morphologie des charges sur le chemin de diffusion : (a) charges conventionnelles et (b) charges lamellaires orientées.

### Transport ionique

Le transport ionique a beaucoup été étudié dans le domaine des membranes de désalinisation<sup>52</sup> ou la biophysique<sup>53</sup> mais finalement assez peu dans celui de la corrosion. Il semble cependant pertinent de s'inspirer des conclusions faites dans ces domaines pour appréhender celui qui nous intéresse.

Comme suggéré par les travaux de Nakamura<sup>54</sup>, il semblerait que le passage des ions dans une matrice polymère dépende des interactions à l'échelle moléculaire plus que des propriétés diélectriques globales du matériau. Pour qu'un ion (et sa sphère d'hydratation) puisse passer au travers d'un film dense, la présence de fonctions polaires est donc nécessaire. Concernant leur mouvement, Keith<sup>55</sup> évoque des phénomènes de « hopping ». Autrement dit, le déplacement des ions se ferait par une succession de formation / rupture de liaisons électrostatiques avec les fonctions polaires de la matrice. Ainsi, le paramètre important qu'est la distance entre chaque groupes peut être ajusté en jouant sur la concentration des fonctions polaires dans le milieu<sup>44,55</sup>.

Dans le cas des membranes de « Donnan<sup>c</sup> »<sup>56</sup>, la sélectivité ionique peut être contrôlée en ajoutant une charge opposée à l'ion à bloquer, à l'intérieur de la matrice<sup>57</sup>. Bien que cette approche soit assez peu évoquée dans la littérature sur les revêtements anticorrosion, il est possible de s'en inspirer en imaginant des systèmes polymériques possédant des chaînes pendantes dont la charge partielle négative repousserait les Cl<sup>-</sup>. Hugues<sup>58</sup> évoque d'ailleurs cette option dans un article de revue sur la protection des métaux. Ce principe de membrane semi-perméable pourrait ainsi, d'après Croll<sup>44</sup>, expliquer en partie pourquoi les revêtements en polychlorure de vinyl possédant des fonctions C-Cl<sup>δ-</sup>

<sup>c</sup> Membrane semi perméable au passage des ions mettant en application l'effet Gibbs-Donnan, du nom des deux physiciens ayant mis en évidence ce phénomène.

sont si efficaces pour la protection des aciers ou pourquoi les polyuréthanes ( $C=O^{\delta-}$ ) ont une durée de vie légèrement supérieure aux époxy.

En plus de la polarité des fonctions composant le polymère, sa **microstructure** joue un rôle primordial. En effet, les matériaux n'étant jamais complètement réticulés / condensés, ils contiennent intrinsèquement des défauts (pores, fissures, cavités, jonctions entre différentes phases...) qui sont des zones propices à la diffusion des espèces agressives<sup>59</sup>. Ainsi, la quantité et la taille de ces domaines, ajoutés aux hétérogénéités de composition sont des paramètres clés qu'il ne faut pas oublier de considérer lors du design des matériaux.

### **Bilan :**

Les propriétés anticorrosion des films denses dépendent de leurs **propriétés barrières** vis-à-vis des espèces corrosives que sont  $H_2O$ ,  $O_2$  et  $Cl^-$ . Ces différentes espèces n'interagissant pas de la même manière avec les matériaux, il est indispensable de trouver un compromis pour optimiser leurs performances.

Bien que les phénomènes de transport à l'intérieur des revêtements soient complexes, il semble que des **matériaux hydrophobes**, avec le **minimum de fonctions polaires** et **fortement réticulés** soient les plus prometteurs.

Porter attention à la **microstructure**, en particulier pour les matériaux hybrides composés de plusieurs phases, reste cependant indispensable pour optimiser les propriétés barrières des films denses.

## III.2. Adhésion et préparation de surface

Pour qu'un revêtement soit efficace et durable, il est primordial qu'il entretienne des interactions fortes avec le substrat métallique. Ceci permet de limiter les phénomènes de cloquage et de délamination du revêtement. Il est possible de distinguer différentes formes d'adhésion :

- L'adhésion **électrostatique** intervient s'il existe des charges opposées entre le revêtement et le substrat.
- L'adhésion **chimique** dépend des fonctions présentes dans le revêtement et sur le substrat. Ils peuvent ainsi interagir de manière covalente ou former des liaisons plus faibles (liaisons de coordination, les liaisons H)

- L'adhésion **mécanique** qui dépend principalement de la rugosité du substrat. Plus ce dernier est rugueux, plus la surface de contact avec le revêtement est importante. S'il existe d'autres interactions favorables entre les deux, l'adhésion mécanique renforce la cohésion du système.
- L'adhésion par **diffusion** qui concerne plutôt les interfaces polymère/polymère. Il arrive dans les systèmes multicouches que quelques macromolécules diffusent d'une couche à l'autre générant une zone d'enchevêtrement de chaînes renforçant l'adhésion. Pour certains systèmes métal/métal ou métal/céramique recuits, la diffusion thermique peut aussi intervenir dans l'adhésion<sup>60</sup>.

Comme évoqué au début de cette partie, l'eau qui pénètre inévitablement dans les revêtements est souvent responsable d'une perte d'adhésion. Elle peut rompre des liaisons hydrogènes responsables de l'ancrage du revêtement ou juste contribuer à la formation de produits de corrosion s'intercalant entre le film et le métal. En effet, il est difficile de décorrélérer la perte d'adhérence de la corrosion ; on ne sait pas laquelle est responsable de l'autre<sup>61</sup>. Quoi qu'il en soit, il est important de garder ce paramètre à l'esprit lors du développement de nouveaux matériaux car promouvoir l'adhérence est essentiel pour conserver des propriétés durables. Dans cette optique, différents traitements de surface peuvent être envisagés : traitement mécanique (polissage, sablage) ; traitements chimiques (dégraissage et décapage acide ou basique)<sup>62</sup>, plasma<sup>63</sup>,...

### III.3. Les revêtements actifs – inhibiteurs de corrosion

Un film barrière parfait, avec une excellente adhésion sur le substrat et ne risquant pas de se rompre n'existe pas. C'est pourquoi pour assurer la durabilité des matériaux, il est indispensable de pallier ces limitations. Les **revêtements actifs** ont pour rôle de limiter la propagation de la corrosion, généralement grâce à l'action d'espèces inhibitrices. Ces dernières, insérées dans le film protecteur peuvent diffuser vers la surface du métal en cas de pénétration d'eau ou de rupture du revêtement. Il existe plusieurs types d'inhibiteurs, chacun ayant son mode d'action caractéristique<sup>64</sup>.

La corrosion étant un processus électrochimique, les inhibiteurs peuvent intervenir pour limiter une (ou plusieurs) des étapes élémentaires : les **inhibiteurs cathodiques** limitent la réaction de réduction alors que les **inhibiteurs anodiques** réduisent la densité de courant de la réaction d'oxydation. Il existe certains inhibiteurs agissant sur chacun de ces deux réactions. Les mécanismes d'inhibition de la corrosion sont directement liés à la nature chimique de l'inhibiteur et dépendent des conditions d'utilisation (en particulier du pH du milieu). Il est ainsi possible de différencier les **inhibiteurs**



**inorganiques** des **inhibiteurs organiques** qui doivent dans tous les cas remplir les conditions suivantes :

- Etre peu soluble pour ne pas quitter le revêtement mais tout de même assez pour atteindre la surface du métal
- Etre compatible avec la matrice du revêtement sans la détériorer ou en changer ses caractéristiques structurales
- Protéger le métal sans altérer l'adhésion de la couche protectrice

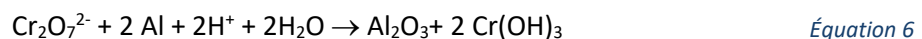
Dans le cas de l'alliage 2024 T3, limiter le dé-alliage des particules de phase S pourrait par exemple être un bon moyen de limiter la corrosion localisée. Dans cette optique, les composés capables d'interagir avec les composants des particules, notamment le cuivre, semblent donc de bons candidats.

### III.3.1. Les inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs inorganiques ont généralement tendance à former une couche d'oxyde/hydroxyde passive et peu soluble à la surface du métal. Cette dernière limite ou empêche la corrosion en bloquant le passage des espèces corrosives réactives. Ils sont généralement employés en milieux neutres ou basiques. Les inhibiteurs les plus efficaces connus à ce jour et toujours utilisé par l'industrie aéronautique sont les chromates.

#### *Le chrome VI*

Breslin *et al.*<sup>65</sup> proposent un mécanisme de passivation où les anions  $\text{CrO}_4^{2-}$  (ou  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) qui sont de forts oxydants s'adsorbent à la surface de l'oxyde d'aluminium avant d'être réduit au niveau des défauts selon la réaction suivante :



Il se forme alors une couche mixte d'oxydes-hydroxydes de chrome et d'aluminium, insoluble et donc protectrice. Les ions  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  incorporés dans le film passif auront alors la possibilité de se réduire ultérieurement afin protéger d'autres zones endommagées. C'est cette réduction du chrome sur l'aluminium qui est mise à profit pour la préparation des couches de conversion chromique (cf p.50)

Kolics *et al.*<sup>66</sup> ont étudié l'interaction des chromates avec les particules intermétalliques. En comparant les données obtenues dans des solutions 0,1 M NaCl, avec et sans 10 mM  $\text{NaCrO}_4$ , ils mettent en évidence l'adsorption rapide du chrome à la surface de l'alliage, que ça soit au niveau de la matrice ou des particules. Le film formé contient environ 60% de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  et 40 % de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , confirmant la

réduction partielle des chromates en un film d'oxyde incorporant du chrome hexavalent. La présence de chromates réduit considérablement le dé-alliage des particules de phase S et la matrice d'aluminium protégée par cette couche d'oxyde mixte n'est pas attaquée. L'interaction forte et irréversible du chrome avec ces particules intermétalliques riches en cuivre permet de limiter de façon durable les réactions de réduction, il s'agit donc d'un inhibiteur cathodique<sup>67</sup>. La modification de la couche d'oxyde d'aluminium limite aussi la dissolution anodique<sup>68</sup>.

Un effet positif sur la corrosion par piqûre a aussi été noté. En effet, Kendig *et al.*<sup>69</sup> ont étudié l'influence du chrome hexavalent sur l'inhibition de la corrosion grâce à des analyses de charges de surface. Ils ont montré que l'adsorption de chromates diminuait le pH de charge nulle de l'oxyde d'aluminium (de  $\sim 11$  à  $\sim 8,2$ ) et donc la proportion de charges positives disponibles en surface, rendant l'adsorption de chlorure moins favorable. Le ratio  $[\text{Cl}^-]/[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  doit cependant être minimisé pour une meilleure efficacité.

Cependant, le fort pouvoir oxydant du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en fait un élément très **toxique**<sup>67</sup>. Classé parmi les espèces CMR (cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques), son utilisation est très réglementée par les directives européennes RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances en 2002) et REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of CHemicals en 2006). N'ayant pas trouvé de moyen de substitution efficace, l'industrie aéronautique est l'une des dernières à continuer à utiliser ce composé. Son remplacement devient cependant de plus en plus urgent, c'est pourquoi de nombreux groupes de recherche se sont penchés sur l'efficacité de composés plus compatibles avec la santé et l'environnement.

#### Autres inhibiteurs inorganiques

De structure analogue, les **molybdates** ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) et les **tungstates** ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) ont été testés comme alternative aux  $\text{CrO}_4^{2-}$ <sup>65,70</sup>. Bien qu'ils apportent une certaine protection contre la corrosion (dans les conditions de pH appropriées) grâce à la formation d'une couche d'oxyde, ces espèces sont cependant bien moins efficaces que les ions chromates<sup>71,72</sup>.

Les **phosphates** auraient d'après Konno *et al.*<sup>73</sup>, tendance à s'adsorber en surface de l'oxyde, bloquant ainsi le passage de l'eau et des espèces agressives. Leur affinité pour l'aluminium risque cependant de dissoudre la couche d'oxyde pour former des complexes avec  $\text{Al}^{3+}$  s'ils sont présents en concentration trop importante.

Les **vanadates** sont d'autres composés susceptibles de former une couche protectrice sur le métal<sup>74</sup>. En fonction des conditions expérimentales (pH, concentration,...), des espèces aux comportements différents peuvent être présentes en solution. Iannuzzi *et al.*<sup>75</sup> montrent en effet

grâce à des analyses RMN que les composés décavanadates ( $V_{10}O_{28}^{6-}$ ) avaient un effet négatif sur la corrosion contrairement aux espèces monovanadate ( $VO_3^-$ ) qui inhibent fortement la réduction de l'oxygène.

Les **sels de lanthanides** (La, Ce, Pr, Nd, Pm,....) sont les composés les plus prometteurs pour le remplacement des chromates. Comme ces derniers, ils agissent généralement comme des inhibiteurs cathodiques en formant une couche d'oxyde-hydroxyde insoluble et protectrice, en particulier au niveau des particules intermétalliques ; ils sont cependant moins toxiques<sup>76</sup>. Hinton<sup>77</sup> qui est l'un des premiers à avoir travaillé sur le sujet suggère que le cérium est l'un des lanthanides les plus efficace. Pour ne citer que quelques exemples, Yasakau *et al.*<sup>78,79</sup> observent une résistance de la couche d'oxyde plus importante en présence de  $Ce^{3+}$ , confirmant sa contribution à l'inhibition de la corrosion. Rosero-Navarro *et al.*<sup>80</sup> mettent aussi en évidence la précipitation du cérium et ses propriétés de protections. Ces derniers insistent cependant sur un point qu'il faut garder à l'esprit : l'incorporation d'inhibiteurs dans une matrice peut facilement diminuer ses propriétés barrières en créant de la porosité. Il faut donc toujours trouver un compromis entre la concentration de charges à ajouter pour apporter une protection active tout en minimisant la déstabilisation de la matrice.

### III.3.2. Les inhibiteurs organiques

Mis à part les oxydes inorganiques susceptibles de précipiter sous forme d'oxydes-hydroxydes pour protéger l'aluminium, il existe aussi de très nombreux composés organiques pouvant être utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Quelques molécules sont présentées sur la Figure 14.

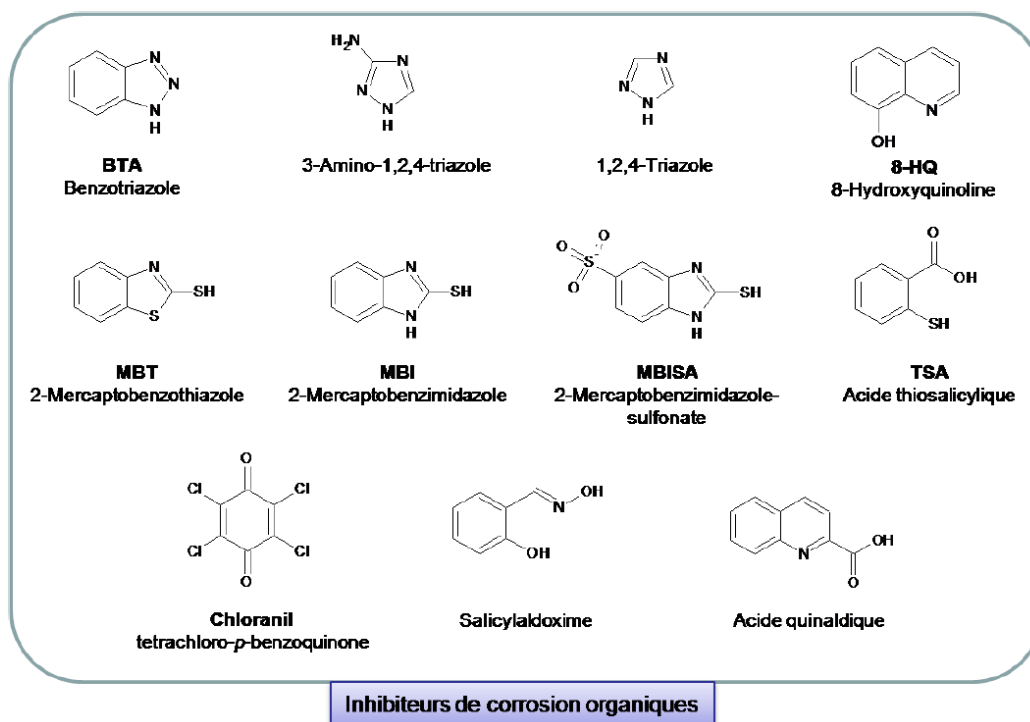


Figure 14 : Exemples de quelques inhibiteurs organiques répertoriés dans la littérature.

Afin d'évaluer les propriétés de différentes molécules ainsi que leurs interactions avec la surface métallique, de nombreux groupes ont commencé par introduire simplement les inhibiteurs dans l'électrolyte. Les dérivés des triazoles et thiazoles sont par exemple connus pour leur inhibition de la corrosion du cuivre<sup>81,82</sup>. Zheludkevich *et al.*<sup>83</sup> ont donc étudié leur efficacité. Ces inhibiteurs semblent s'adsorber à la surface pour former une couche protectrice ralentissant les processus cathodique et anodique. Le 2-mercaptobenzothiazole et le benzotriazole (BTA) semblent d'après cette étude les plus prometteuses ; ils évitent le dé-alliage des particules riches en cuivre. L'interaction privilégiée du sulfure et du cuivre, évoquée par exemple dans les travaux de Cabral *et al.*<sup>84</sup> permettrait d'expliquer la présence de ces molécules à la surface des particules et l'origine de l'inhibition galvanique du matériau.

D'autres molécules comme la 8-hydroxyquinoline (8-HQ), la salicylaldoxime ou acide quinaldique se démarquent par leur efficacité contre la corrosion dans les travaux de Lamaka *et al.*<sup>85</sup>. Comme présenté sur la Figure 15 l'impédance à basse fréquence est plus faible d'un voire deux ordres de grandeurs pour les échantillons placés dans un électrolyte sans inhibiteurs. Ceci est confirmé par la résistance du film d'oxyde  $R_{ox}$ , bien plus élevée en présence de molécules organiques que dans la solution de NaCl pure. La présence de deux constantes de temps dans les données d'impédance ainsi que l'analyse XPS suggèrent la présence d'un précipité insoluble à la surface de la couche d'oxyde. La 8-HQ par exemple est susceptible de former des complexes type  $Al(C_9H_6ON)_3$ ,  $Mg(C_9H_6ON)_2$ ,  $Cu(C_9H_6ON)_2$  avec les éléments d'alliage dès le début du processus de corrosion. C'est la présence de ces composés insolubles en surface qui renforcerait la couche d'oxyde native et la protégerait de la pénétration des ions chlorures et d'autres espèces corrosives.

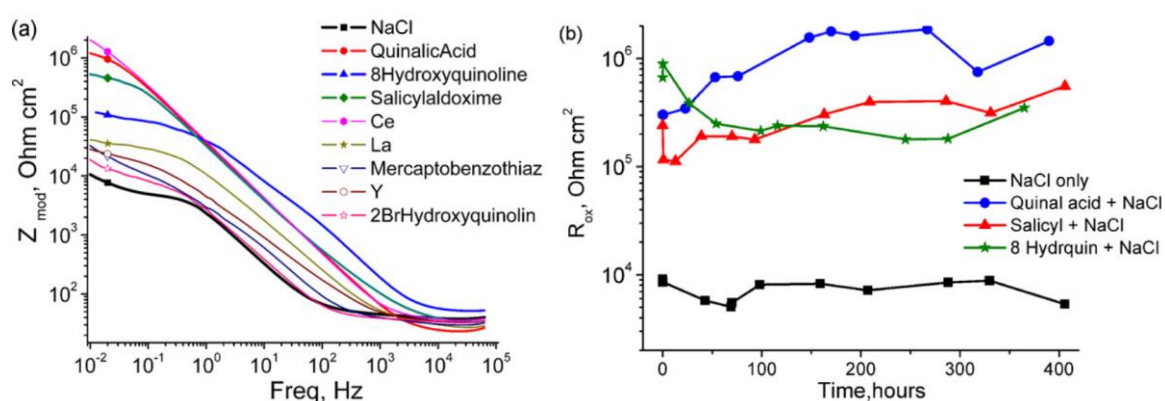


Figure 15 : Module de l'impédance obtenu après 14 jours d'immersion dans NaCl 0,05M, avec et sans inhibiteurs (a) et évolution de la résistance de la couche d'oxyde pendant l'immersion dans NaCl 0,05M avec et sans inhibiteurs (b)<sup>85</sup>.

D'autres composés, principalement à base de N, O, S, P, susceptibles de partager leurs doublets non liants avec les métaux ont évidemment été étudiés. Il est aussi toujours possible de synthétiser à

partir de celles ayant prouvé leur efficacité de nouvelles molécules plus complexes. Les travaux dans le domaine sont nombreux et le but de cette partie n'est pas de lister toutes les molécules pouvant être utilisées. En revanche, deux points méritent d'être soulevés :

Tout d'abord à propos de l'action combinée de plusieurs inhibiteurs. Certains composés sont plutôt décrits comme des inhibiteurs cathodiques (donc visant plus particulièrement le cuivre), d'autres agissent sur la dissolution de l'aluminium. Associer différentes molécules afin d'améliorer l'efficacité d'un revêtement est donc une option qui doit être envisagée. Plusieurs travaux comme ceux de Marcelin *et al.*<sup>86</sup> ont ainsi montré l'**action synergique** de la 8-HQ et du BTA grâce à des analyses de spectroscopie d'impédance globale et locale. Elles mettent en évidence que la limitation du couplage galvanique est plus importante en présence de ces deux composés qu'en présence de chacun d'eux séparément. La matrice peut aussi jouer un rôle<sup>87</sup> dans cet effet synergique, les études en solution ne sont donc pas toujours suffisantes pour conclure sur l'efficacité d'inhibiteurs. D'autres résultats peuvent être trouvés dans la revue de Umoren<sup>88</sup> sur le sujet qui prouve la diversité des combinaisons pouvant être effectuées pour optimiser un revêtement.

Finalement pour revenir sur le rôle du revêtement, comme pour les inhibiteurs inorganiques, de nombreuses études ont été menées en incorporant directement des molécules dans la matrice. Malgré l'efficacité prouvée de ces inhibiteurs, les performances anticorrosion des revêtements se trouvent souvent dégradées. Yasakau *et al.*<sup>78</sup> évoquent l'interaction de la 8-HQ avec les alcoxydes de zirconium et la formation de complexes influençant négativement l'hydrolyse et la condensation des précurseurs. De même pour la BTA et son **interaction avec le réseau** de silice dans les travaux de Raps *et al.*<sup>89</sup>. Ces détériorations de films en présence d'inhibiteurs dont la présence est toutefois indispensable ont ouvert la voie à la recherche sur les systèmes encapsulant et libérant sélectivement les molécules en cas de besoin. N'ayant pas de rapport direct avec ces travaux de thèse, cette partie ne sera pas détaillée. Il est cependant possible de trouver des informations à ce sujet dans de nombreux articles<sup>58,90,91</sup>.

**Bilan :**

L'incorporation d'**inhibiteurs de corrosion** dans les revêtements est indispensable pour **limiter la propagation** de la corrosion.

Ils peuvent être de nature **inorganique** comme les chromates, les molybdates, les vanadates ou les sels de lanthanides. Ils protègent généralement la surface en formant une couche d'oxydes-hydroxydes peu soluble. Différentes molécules **organiques** comme la BTA ou la 8-HQ, formant des complexes insolubles avec les éléments métalliques du substrat ont aussi prouvé leur efficacité.

Les espèces les plus efficaces connues à ce jour sont les **chromates**. Ces derniers sont cependant très toxiques et leur remplacement dans les revêtements anticorrosion devient de plus en plus urgent. Malgré une efficacité moindre, certains inhibiteurs comme les **sels de cérium** restent prometteurs bien qu'ils aient besoin d'être utilisés en plus grande quantité que le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ <sup>58</sup>. Plusieurs études ont aussi montré le potentiel que peut avoir l'utilisation synergique de plusieurs composés.

L'incorporation de ces charges dans les revêtements peut cependant déstabiliser la matrice ou créer de la porosité, néfaste aux propriétés barrières. Pour synthétiser un matériau performant, il est donc important de considérer le système dans son ensemble (toxicité, propriétés barrières contre les espèces agressives, diffusion des inhibiteurs jusqu'à la surface du métal, interactions charge/matrice...).

### III.4. Solutions industrielles

#### III.4.1. Le système à trois couches à base de chromates

Malgré les nombreuses études sur les inhibiteurs de corrosion moins toxiques, aucun substituant aussi efficace que les chromates n'a aujourd'hui été trouvé. Ce sont donc ces ions qui assurent encore la durabilité des systèmes de protection actuellement utilisés dans l'aéronautique. Comme illustré sur la Figure 16, ces derniers sont composés de trois couches : la couche de conversion ou d'anodisation au contact du substrat, un primaire de peinture et une couche de finition. En général, plusieurs procédés/matériaux sont couplés afin d'obtenir une protection optimale.

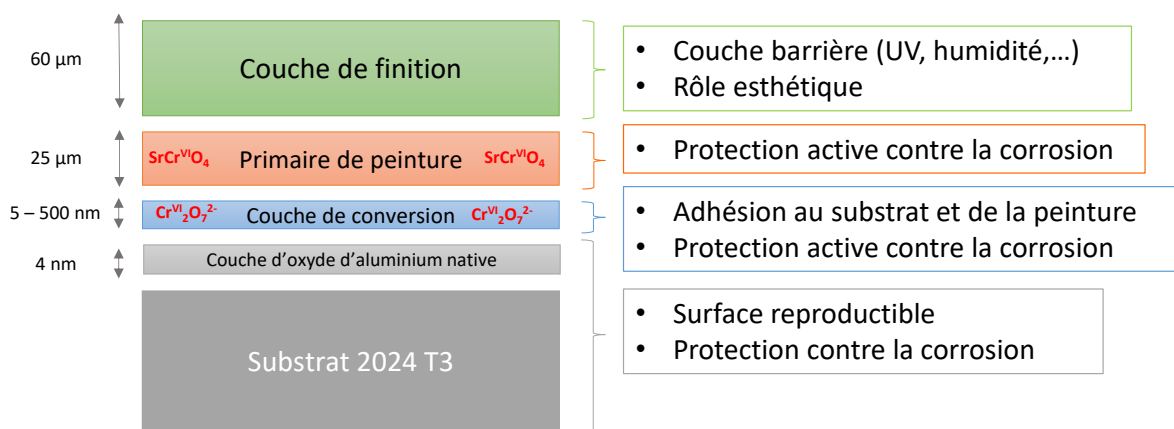


Figure 16 : Représentation schématique du revêtement à trois couches à base de chromates actuellement utilisé dans l'aéronautique.

#### Couche de conversion ou d'anodisation chromique

La **couche de conversion chromique (CCC)** est généralement générée lors de traitements en bains. Elle est formée d'un oxyde mixte de  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$  amorphe et hydratée en surface<sup>92,93</sup>. La quantité de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  qui peut atteindre 60% de la couche en fonction des conditions de traitement apporte à la CCC ses propriétés anticorrosion. Industriellement, c'est aujourd'hui principalement l'Alodine 1200S<sup>94</sup>, développée par Henkel qui est utilisée comme solution de traitement. En plus des ions chromates, elle contient des ions fluorures qui activent la surface en dissolvant la couche d'oxyde native et des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  qui catalysent la formation de la CCC<sup>95</sup>. Cette couche n'est généralement pas homogène sur la surface notamment à cause de la présence des particules intermétalliques. En effet, l'épaisseur de la CCC au-dessus de ces inclusions est bien plus faible (une diminution pouvant aller jusqu'à 90 %).

Dans le cas de l'**oxydation anodisation chromique (OAC)**, il s'agit plutôt d'un traitement électrochimique au cours duquel une tension est appliquée entre une cathode et l'alliage à

protéger<sup>96</sup>. Ce procédé a pour but de faire croître la couche d'oxyde qui peut alors atteindre jusqu'à 5  $\mu\text{m}$ . Comme l'électrolyte employé contient de l'acide chromique  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , les ions chromates peuvent être incorporés dans la couche d'oxyde, apportant une protection supplémentaire contre la corrosion comme exposé dans la partie précédente. Cette couche d'anodisation est généralement assez poreuse et peut présenter des défauts au niveau des particules intermétalliques où la croissance de l'oxyde n'est pas optimale. Elle constitue cependant une bonne base pour l'accroche des revêtements organiques.

Ces traitements ont pour but de former une couche d'alumine reproductible ayant une bonne résistance à la corrosion et favorisant l'accroche des revêtements organiques<sup>96</sup>.

#### *Primaire de peinture*

Le primaire de peinture est une couche organique d'environ 25  $\mu\text{m}$  composée de fonctions époxy réticulées avec des groupements polyamides. Ses principales propriétés sont sa bonne adhésion au substrat, et ses propriétés barrières à l'eau et aux produits chimiques. Elle est assez résistante mais aussi sensible aux rayonnements UV, elle est donc exclusivement utilisée comme couche intermédiaire<sup>97</sup>.

C'est de plus elle qui joue le rôle principal de protection contre la corrosion grâce à l'incorporation de pigments chromates (sous forme de particules de 2 à 6  $\mu\text{m}$ ) dans sa matrice. Les pigments doivent avoir une bonne affinité pour la matrice (pour faciliter la dispersion) ainsi que de bonnes performances vis-à-vis de la protection contre la corrosion. D'autre part, ces pigments doivent avoir une solubilité dans l'eau permettant leur mobilité jusqu'au substrat tout en évitant la formation de cloques en surface des revêtements au contact de l'eau. L'agent répondant de manière optimale à tous ces critères et aujourd'hui utilisé par l'industrie aéronautique est le chromate de strontium  $\text{SrCrO}_4$ <sup>98</sup>. Le cation joue un rôle secondaire dans les performances inhibitrices mais permet d'optimiser la qualité de l'inhibiteur, notamment via sa solubilité. Il est important de noter que la densité de ce primaire de peinture joue un rôle clé dans la protection. En effet, il est primordial de trouver un bon compromis entre les propriétés barrières vis-à-vis des espèces agressives (protection passive) et la diffusion des inhibiteurs de corrosion (protection active).

#### *Peinture de finition*

Cette troisième et dernière couche apporte les propriétés barrières du revêtement. Composée principalement de résines polyuréthane, elle protège les couches inférieures des rayonnements



ultraviolets, de l'humidité et de l'environnement agressif. Elle possède aussi une protection mécanique aux sous couches grâce à sa résistance à l'abrasion. Elle peut être appliquée par spray coating et mesure environ 60  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette résine obtenue grâce à la réaction d'isocyanates et de polyols possède des propriétés d'auto-cicatrisation grâce aux liaisons hydrogènes à l'intérieur de la matrice. Cet avantage en fait donc un matériau de choix pour la peinture de finition<sup>97</sup>. Pour finir, cette dernière couche joue aussi un rôle esthétique pour l'appareil.

#### III.4.2. Quelques solutions déjà industrialisées

Dans l'optique de limiter l'utilisation du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , de nombreuses études ont été menées depuis les années 80. Bien qu'aucun système multicouche complet exempt de cet inhibiteur toxique n'ait aujourd'hui vu le jour, quelques avancées, principalement concernant le remplacement de la couche de conversion ont cependant eu lieu.

Très récemment, le SOCOSURF TCS / SOCOSURF PACS de Socomore a été qualifié par Liebherr-Aerospace Toulouse et Collins Aerospace comme solution de conversion et de colmatage sans  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ <sup>99</sup>. Il s'agit d'une solution de traitement de surface à base de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  qui permet d'obtenir des couches d'oxydation anodiques entre 2 et 5  $\mu\text{m}$  passant les tests normalisés de brouillard salin et conforme à REACH<sup>100</sup>. Il s'agit d'un des procédés les plus prometteurs, associé au primaire et à la peinture de finition.

Un intérêt particulier a aussi été porté aux formulations sol-gel qui commencent à se retrouver dans certains systèmes de protection des avions. Par exemple, le revêtement BOEGEL<sup>101</sup> utilisé par Boeing en remplacement de la CCC résiste à l'attaque au brouillard salin neutre pendant 2500 h (alors que la tenue minimale pour Airbus est de 336 h) lorsqu'il est surmonté du primaire époxy avec  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Composé d'alcoxyde de zirconium et agents de couplage à base de silicium, il adhère bien au métal et à la surcouche.

**Bilan :**

Les revêtements actuels sont composés de 3 couches :

- Une couche de conversion chromique ou d'anodisation chromique apportant une protection active contre la corrosion grâce à la présence de chromates et renforçant l'accroche de la couche de peinture avec le substrat.
- Un primaire de peinture base époxy, couche barrière limitant la diffusion des espèces agressives et apportant une protection grâce à la présence de  $\text{SrCrO}_4$  dispersé dans sa matrice.
- La peinture de finition en polyuréthane, résistante aux UV et protégeant le reste du système de l'environnement extérieur. Les liaisons hydrogènes dans la matrice lui confèrent des propriétés d'auto-réparation particulièrement intéressantes pour son application.

Aujourd'hui, quelques procédés exempts de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  dans la couche de conversion ont été développés et sont déjà utilisés. Cependant aucun système complet compatible avec la réglementation REACH n'a encore vu le jour.

### III.5. Nouveaux revêtements sol-gel

Aucun inhibiteur précédemment évoqué n'a encore été incorporé dans une formulation aujourd'hui commercialisée pour remplacer les chromates. Bien que les performances de certains d'entre eux soient prometteuses, elles sont encore trop loin des exigences industrielles. L'optimisation des propriétés barrières des différentes couches, l'interaction avec la matrice et le relargage contrôlé d'inhibiteurs non toxiques, l'adhésion des revêtements,... restent donc toujours des problématiques d'intérêt auxquelles il est de plus en plus urgent de trouver des réponses. Dans cette optique, un rappel du **cahier des charges** pour les revêtements anticorrosion appliqués à l'alliage 2024 T3 est important :

- Bonne adhésion sur le substrat (mécanique et/ou chimique)
- Bonne adhésion des couches supérieures en cas de système multicouches
- Protection efficace : bonnes propriétés barrières
- Protection durable :
  - Bonnes propriétés mécaniques
  - Utilisation d'inhibiteurs de corrosion
- Procédé de dépôt adaptable industriellement
  - Grandes surfaces

- Peu coûteux
- Détection visuelle rapide de la présence du film
- Traitement post dépôt rapide et ne dégradant pas les propriétés mécaniques de l'alliage 2024 T3<sup>102</sup>
- Matériau compatible avec la réglementation REACH
  - Pas de chromates ou d'autres composés toxiques
  - Limiter l'émission de composés toxiques : synthèse sans solvants organiques.

Les **résines polymère** beaucoup évoquées jusqu'à présent répondent à plusieurs de ces critères. Étant légères et assez flexibles, elles peuvent s'accommoder aux éventuelles dilatations du substrat en conditions opérationnelles sans être sujettes aux phénomènes de craquelures. Elles sont résistantes à l'hydrolyse et présentent souvent de bonnes propriétés barrières. Cependant, leur préparation nécessite souvent des solvants organiques toxiques et ils présentent d'assez mauvaises propriétés mécaniques. Finalement, ces résines polymériques n'ont que peu de chance d'établir de liaisons covalentes avec le substrat, des problèmes d'adhésion peuvent donc rapidement être rencontrés (adhésion essentiellement mécanique dans la rugosité du substrat).

Afin de pallier quelques-uns de ces problèmes tout en conservant les avantages des résines polymériques, la synthèse de **matériaux hybrides organiques / inorganiques sous forme de réseaux interpénétrés** semble être une solution adaptée<sup>103,104</sup>. En effet, apporter une fonctionnalité inorganique peut permettre de créer des liaisons covalentes avec le métal tout en améliorant les propriétés mécaniques. Concevoir un matériau où les deux composantes sont interpénétrées à l'échelle nanométrique permet de plus d'éviter les problèmes interaction charge/matrice et de limiter les zones hétérogènes générant de la porosité néfaste aux propriétés barrières. Ce type de matériau est facilement obtenu par le **procédé sol-gel**. Les nombreuses méthodes de dépôt et les conditions douces relatives à cette chimie en font donc un procédé de choix pour l'industrie<sup>105,106</sup>.

Bien qu'il existe de très nombreux axes de recherche concernant les revêtements anticorrosion, la partie qui suit se limitera au développement de matériaux par voie sol-gel visant dans un premier temps à remplacer la couche d'anodisation puis éventuellement les deux premières couches des systèmes actuels. Elle débutera par une présentation des réactions chimiques mises en jeu ainsi que des différents paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour optimiser les formulations. Elle se poursuivra ensuite par une étude bibliographique sur les différents systèmes développés dans la littérature pour des applications anticorrosion.

## III.5.1. La chimie sol-gel

Le terme sol-gel est l'abréviation de « solution-gélification ». Un « sol » est une suspension colloïdale d'objets de tailles nanométriques dans un solvant approprié. Il s'agit d'un état transitoire pouvant, grâce à des réactions d'hydrolyse-condensation, précipiter ou évoluer vers un état « gel » visqueux constitué de particules ou d'un réseau de longues chaînes emprisonnant le solvant. « Chimie douce » est un terme souvent employé pour désigner de ce procédé, faisant ainsi référence à la particularité qu'ont ces réactions à se produire à température ambiante<sup>107</sup>.

Les précurseurs utilisés sont généralement des **alcoxydes de métaux ou de métalloïdes** de type  $M(OR)_x$  où M est un métal / métalloïde de valence x comme Si, Ti, Zr,... et R un groupement organique. La grande pureté et la diversité importante de ces précurseurs permet la synthèse contrôlée d'une grande quantité d'oxydes ou de matériaux hybrides, sous forme de films minces, de poudre, de fibre, de monolithes,... Finalement, les procédés de mise en forme nombreux et compatible avec une production industrielle, ont rendu cette méthode de synthèse attractive dans de nombreux domaines<sup>105</sup> comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux, la catalyse hétérogène, etc.

Les réactions mises en jeu et conduisant au réseau d'oxyde se produisent généralement en solvant organique (alcool parent de l'alcoxyde utilisé<sup>d</sup>) suite à l'ajout d'eau. Il s'agit de réactions d'**hydrolyse** et de **condensation** dont les réactions sont détaillées ci-dessous (Tableau 8).

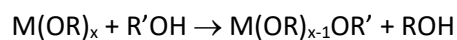
Tableau 8 : Réactions d'hydrolyse et de condensation pour un alcoxyde de formule  $M(OR)$

<b>Hydrolyse</b>		$M-OR + H_2O \rightarrow M-OH + ROH$	(1)
<b>Condensation</b>	Alcoxolation	$M-OR + M-OH \rightarrow M-O-M + ROH$	(2)
	Oxolation	$M-OH + M-OH \rightarrow M-O-M + H_2O$	(3)
	Olation	$M-OH + M-OH_2 \rightarrow M-OH-M + H_2O$	(4)

Le **temps de gel**  $t_g$  correspond au temps nécessaire pour que le sol se transforme en gel. Cette grandeur permet de caractériser et de comparer les systèmes et les facteurs pouvant l'influencer sont nombreux. Sont énoncés ci-dessous quelques **paramètres jouant sur les cinétiques d'hydrolyse - condensation** qui doivent donc être pris en compte lors de la synthèse et de la mise en œuvre du procédé de mise en forme.

<sup>d</sup> Alcool R-OH correspondant au groupement organique de l'alcoxyde

- **La nature du centre métallique** : Les métaux de transitions sous forme d'alcoxydes présentent généralement une coordinence frustrée (coordinence maximale plus élevée que leur degré d'oxydation) et sont plus électropositifs que le silicium. Ces deux caractéristiques en font donc des précurseurs bien plus réactifs que les alcoxydes de silicium<sup>108</sup>.
- Dans le cas des précurseurs « peu » réactifs comme les alcoxydes de silicium, le choix de **catalyseurs** (pH du milieu réactionnel) permet de contrôler la cinétique des réactions et donc la morphologie du matériau obtenu. Pour obtenir des films transparents, une catalyse acide sera favorisée. Dans le cas de précurseurs d'oxydes de métaux de transition, il faudra utiliser des inhibiteurs afin de contrôler les réactions d'hydrolyse-condensation et donc d'éviter la précipitation du sol<sup>108</sup>.
- **La nature des groupements R**. Plus particulièrement leur encombrement stérique et leurs effets électroniques (attracteur ou donneur)<sup>108,109</sup>.
- Le **taux d'hydrolyse**  $h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)]_x}$ <sup>110,111</sup>. En tant que réactif dans les réactions d'hydrolyse, l'eau joue un rôle primordial dans la cinétique des réactions sol-gel ainsi que dans la morphologie des matériaux obtenus.
- Le **solvant** : Il doit être compatible avec tous les précurseurs en présence en solution ainsi qu'avec les produits de réactions. Le plus simple est donc d'utiliser l'alcool parent, correspondant au ligand –OR de l'alcoxyde. Ceci permet ainsi d'éviter les réactions de trans-estérification susceptibles de modifier les cinétiques de réactions.



*Équation 7*

La mouillabilité sur le substrat, la volatilité, l'inflammabilité ou la toxicité sont aussi à prendre en considération.

- La **température**. Plus elle est élevée, plus les réactions d'hydrolyse – condensation sont rapides. Elle joue un rôle essentiel lors de la préparation du sol, de son vieillissement et du stockage.
- Le contrôle de la réactivité dépend aussi la **concentration en espèces réactives**. Plus elle est faible, moins les molécules ont de chance de réagir ensemble.

Dans les conditions de chimie douce, et en particulier pour la silice, les matériaux obtenus sont généralement des oxy-hydroxydes, il peut aussi rester quelques fonction alcoxydes ( $\text{Si(O)}_{2-x}(\text{OH})_y(\text{OR})_z$ ). Ce sont les post-traitements comme les recuits qui permettent d'obtenir des oxydes condensés.

### **Bilan :**

La chimie sol-gel permet grâce à des réactions d'hydrolyse-condensation la synthèse d'oxydes de grande qualité, trouvant des applications dans de nombreux domaines. En général, les précurseurs utilisés sont des alcoxydes de métaux de transition de type  $\text{M(OR)}_x$ . La nature du métal M, des groupements alcoxy, le taux d'hydrolyse, le pH de la solution, la présence de complexant, le solvant ou la température sont autant de paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour optimiser la synthèse et donc la microstructure de ces matériaux.

### III.5.2. Les revêtements hybrides

Les oxydes purement inorganiques bien que présentant de nombreuses propriétés intéressantes peuvent ne pas être compatibles avec toutes les applications et il en va de même pour les polymères organiques. Le Tableau 9 présente quelques propriétés de chacune de ces familles.

Tableau 9 : Propriétés des matériaux purement organiques et purement inorganiques.

Propriétés	Composante Organique (polymères)	Composante Inorganique (céramiques, verres)
Force de la liaison	Faible ( <i>van der Waals, liaison H</i> ) et/ou forte ( <i>covalente</i> )	Forte ( <i>iono-covalente</i> )
$T_g / T_f$	Faible	Elevée
Stabilité thermique	Faible ( <i>sauf pour les thermostables</i> )	Elevée
Densité	Faible	Elevée
Indice de réfraction	Faible	Elevé
Propriétés mécaniques	Elasticité élevée Plasticité élevée Caoutchoutique	Dureté élevée Fragilité élevée ( <i>faible ductilité et ténacité</i> )
Hydrophobie / hydrophilie	Hydrophobe ou hydrophile	Hydrophile
Propriétés électroniques et magnétiques	Isolant à conducteur Diamagnétique	Isolant, semi-conducteur Diamagnétique, paramagnétique, etc.
Mise en forme	A faibles températures et pressions	A hautes températures et/ou pressions
Stabilité chimique	Sensibilité aux solvants	Sensibilité aux acides/bases
Adhésion au substrat métallique	Faible ( <i>van der Waals, liaison H, électrostatique</i> ) Complexation possible Mécanique	Fortes ( <i>liaisons covalentes,...</i> ) Mécanique

Afin d'éviter les problèmes intrinsèques à chacune de ces deux familles, la chimie sol gel peut être mise à profit pour synthétiser de **matériaux hybrides organiques – inorganiques**. Afin d'optimiser la synergie entre les phases, les matériaux nano-composite (ayant au moins une de leur composante, organique ou inorganique, de taille nanométrique) sont particulièrement intéressants.

A cette échelle, les propriétés des matériaux étant intimement liées à leur **nanostucture**, les paramètres clés sont donc encore une fois, la morphologie et l'organisation de chaque phase ainsi que **l'interface organique / inorganique**. Afin de caractériser ces interfaces, le type d'interaction chimique ou la surface de contact, une nomenclature a été développée par Sanchez et Judeinstein<sup>112</sup>.

#### *Matériaux hybrides de classe I :*

Les matériaux hybrides de classe I sont caractérisés par **des interactions faibles de type Van der Waals, électrostatiques ou liaisons hydrogènes** entre les phases organiques et inorganiques. Ils présentent l'avantage d'être facilement synthétisés car il suffit la plupart du temps de mélanger les composantes dans un solvant commun.

Sans rentrer dans les détails, il est possible de lister quelques matériaux hybrides de classe I. Les plus simples résultent de l'encapsulation de petites molécules organiques dans une matrice inorganique. Ils peuvent être obtenus par condensation d'alcoxydes autour de molécules organiques ajoutées directement dans le milieu réactionnel ou par imprégnation d'un xérogel inorganique dans une solution de molécules organiques. Ils trouvent par exemple des applications en optique grâce aux propriétés de fluorescence des additifs. Cette approche est aussi particulièrement intéressante pour des applications en médecine pour le relargage de molécules en milieu biologique. Selon le même principe, des particules inorganiques peuvent aussi être incorporées dans une matrice polymère afin d'y apporter un renfort mécanique par exemple. Il est possible d'encapsuler des monomères organiques dans une matrice inorganique. Une étape de polymérisation (UV ou thermique) peut permettre la formation d'un réseau polymérique, interpénétré avec la matrice. Finalement, les deux réseaux peuvent polymériser simultanément.

Des interactions favorables entre la matrice et l'additif permettent une bonne dispersion<sup>113</sup> mais il peut être parfois difficile d'obtenir une réelle nano-ségrégation de phase. Une autre limite peut être, le relargage non contrôlé des molécules n'ayant pas réagi via la porosité de la matrice.

### Matériaux hybrides de classe II :

Dans les matériaux hybrides de classe II, les composantes sont liées par des **interactions fortes de type liaisons covalentes, iono-covalentes ou ioniques**. Ils présentent l'avantage d'être plus stable que les hybrides de classe I.

Les précurseurs classiquement utilisés sont des **organosilanes**  $M(OR)R'$  possédant au moins une liaison métal-carbone ( $M-R'$ ) stable à l'hydrolyse. De manière générale, la stabilité à l'hydrolyse de la liaison Si-C permet d'augmenter celle des liaisons Si-O-Si adjacentes. Le groupement  $R'$  peut être une fonction organique non réactive ; ajoutée pour apporter une fonctionnalité comme l'hydrophobicité aux matériaux (chaines carbonées, groupements fluorés,...). Dans ce cas, ils sont dits « **modificateurs de réseau** ». S'il s'agit de groupement portant une fonction réactive (vinyl, méthacrylate, isocyanate,...), ils sont dits « **formateurs de réseau** » car ils participent à la formation d'un réseau hybride interpénétré grâce à des réactions de polymérisation organique.

La Figure 17, extraite de l'article de Kickelbick<sup>104</sup> illustre quelques schémas de matériaux hybrides qu'il est possible de synthétiser par chimie sol gel.

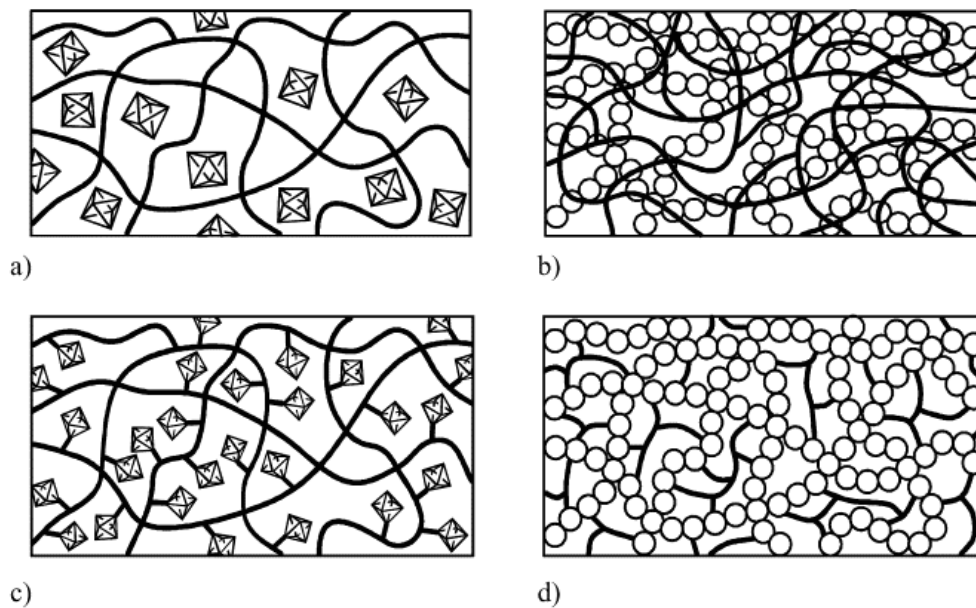
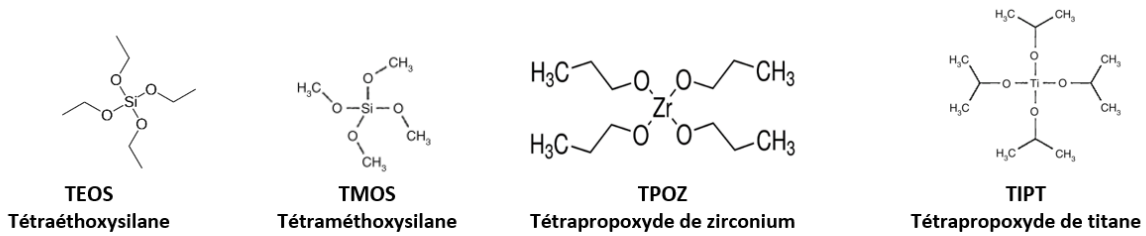


Figure 17 : Différent types de composites hybrides organiques-inorganiques. Encapsulation de composés inorganiques dans un polymère organique (a), liés par des liaisons covalentes (c) et réseaux polymériques interpénétrés sans liaisons covalentes (b) et avec liaisons covalentes (d). Extrait de<sup>104</sup>.

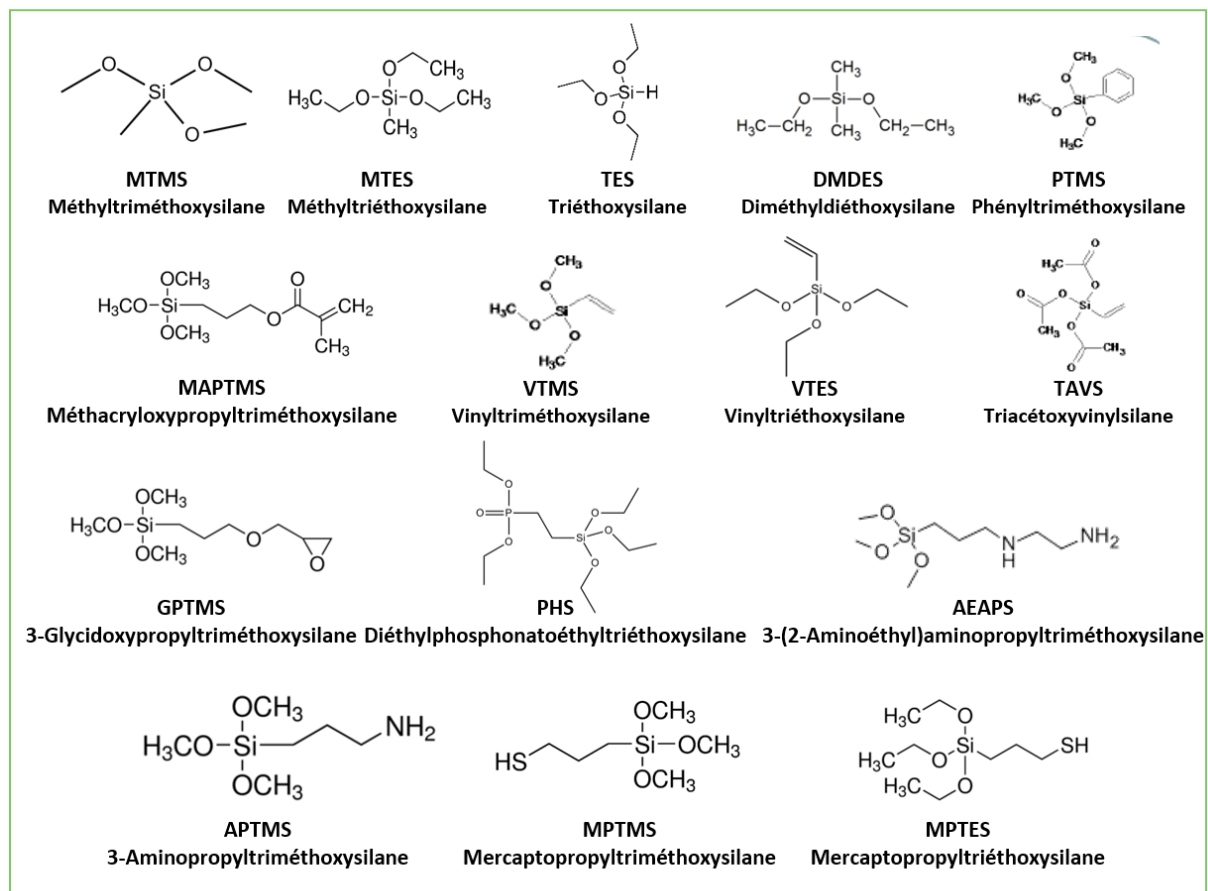
Le nombre des précurseurs disponibles (dont quelques exemples sont donnés Figure 18) rend la synthèse de matériaux hybrides de classe II particulièrement riche et intéressante pour les revêtements anticorrosion. Il est ainsi possible d'imaginer tous types de réseaux en jouant sur les



précurseurs, leur fonctionnalité, l'ordre d'ajout des réactifs, les cinétiques respectives de condensation inorganique et de polymérisation organique, le mélange de précurseurs moléculaires ou préalablement polymérisés, l'ajout de particules fonctionnalisées,... Ces paramètres sont autant de moyen d'influer sur la microstructure et donc les propriétés des matériaux hybrides.



### Organo-silanes



### Bis - silanes

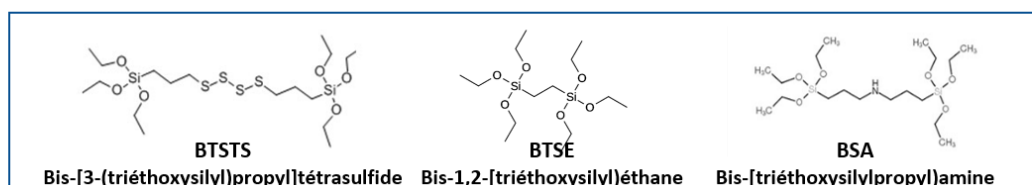


Figure 18 : Quelques précurseurs susceptibles d'être utilisé pour les revêtements sol-gel : silanes, organosilanes et bis-silanes.

**Bilan :**

La chimie sol-gel peut être mise à profit pour la synthèse de **matériaux hybrides organiques – inorganiques**. Les propriétés des deux composantes sont ainsi associées pour obtenir des matériaux multifonctionnels.

L'interface organique/inorganique, les interactions entre les phases et plus généralement la nanostructure jouent un rôle essentiel sur les propriétés du matériau. Basée sur la force des liaisons entre les composantes, une nomenclature a été développée pour caractériser ces matériaux hybrides.

- Les matériaux hybrides de classe I sont caractérisés par **des interactions faibles** de type Van der Waals, électrostatiques ou liaisons hydrogènes entre les phases organiques et inorganiques.
- Les matériaux hybrides de classe II sont caractérisés par des **interactions fortes** de type liaisons covalentes, iono-covalentes ou ionique entre les phases organiques et inorganiques. Les précurseurs de type organosilanes ( $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}\text{R}'_x$ ) sont particulièrement adaptés de ce type de matériaux car ils possèdent des fonctions susceptibles de réagir selon des réactions sol-gel et d'autres, stables à l'hydrolyse pouvant éventuellement être sujettes à des réactions de polymérisation organiques.

En jouant sur les précurseurs, leur fonctionnalité, les conditions de synthèse (ordre d'ajout des réactifs, catalyse,...), les traitements post-dépôt (traitement thermique, UV,...), il est possible d'obtenir différents types de microstructure :

- Phase continue (type polymère organique) dans laquelle sont insérées des nanoparticules inorganiques.
- Phase continue d'oxyde dans laquelle sont dispersées des molécules ou agrégats moléculaires (micelles par exemple) organiques voire des cellules vivantes.
- Réseaux interpénétrés (RIP) : deux phases continues mélangées à l'échelle nanométriques, liées par des liaisons covalentes grâce aux agents de couplage dans le cas des hybrides de classe II.

Les réseaux hybrides interpénétrés au niveau moléculaire sont particulièrement intéressants pour les revêtements anticorrosion. Ils présentent une bien meilleure résistance à l'hydrolyse que leurs équivalents purement inorganiques et sont moins sujets aux fissurations. Les groupements organiques peuvent de plus apporter des propriétés supplémentaires comme l'hydrophobicité par exemple.

### III.5.3. Performance des matériaux hybrides pour la protection contre la corrosion

Comme énoncé précédemment, les précurseurs à base de silice sont moins réactifs que ceux à base de métaux de transition. Le contrôle de leur réactivité est donc plus facile et les études à leur sujet plus abondantes. De plus, la disponibilité commerciale de nombreux organosilanes au niveau de la vingtaine de kilogrammes jusqu'à la tonne permet de se projeter dans une application réelle à l'instar des pneumatiques verts de Michelin.

D'après l'article de revue de Figueira *et al.*<sup>114</sup>, les études sur revêtements hybrides organiques/inorganiques à base de silicium appliqués sur substrats d'aluminium représentent environ 51% de la recherche effectuée entre 2001 et 2013 sur ces matériaux pour des applications anticorrosion. Ce chiffre montre bien l'intérêt porté par la communauté à ce type de revêtement et l'enjeu concernant l'industrie aéronautique. La Figure 19 illustre quels sont les précurseurs les plus couramment utilisés dont les formules et les noms complets sont donnés dans la figure précédente.

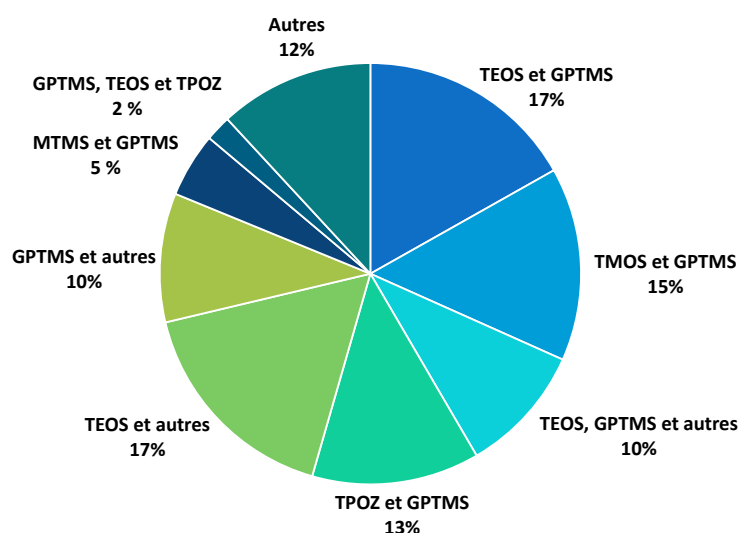


Figure 19 : Précurseurs utilisés pour la synthèse de revêtements hybrides organiques/inorganiques à base de silicium (au moins un des précurseurs contient du silicium) pour les alliages d'aluminium (2001-2013). D'après<sup>114</sup>.

#### La fonctionnalité des précurseurs

Les nombreuses études réalisées sur le **TEOS** ont permis d'appréhender sa réactivité et ses propriétés dans différentes conditions. Il est moins toxique que le TMOS (pas d'émission de méthanol comme sous-produit) et moins cher que la plupart des autres précurseurs. Finalement, sa présence dans un revêtement permet généralement d'améliorer son homogénéité, sa transparence et son module d'élasticité. Toutes ces raisons font de ce précurseur l'un des plus utilisés.

Sheffer *et al.*<sup>115</sup> ont mis en évidence qu'introduire des fonctions méthyl ou phényl via des précurseurs hybrides (MTES, ...) permettait d'améliorer l'hydrophobicité des revêtements sol-gel à base de TEOS. D'autres groupes se sont intéressés à l'influence de la longueur de la chaîne carbonée du groupement non hydrolysable (Si-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>). Metroke *et al.*<sup>116</sup> ont par exemple montré grâce à des mesures d'angle de contact et de résistance de pores qu'ajouter du *n*-hexyltriméthoxysilane (6 carbones) ou du *n*-octyltriméthoxysilane (8 carbones) à des films base TEOS/VTMOS/MAPTMS permettait d'obtenir des films plus épais et plus hydrophobes que pour des longueurs de chaînes plus faibles. Ni *et al.*<sup>117</sup> se sont quant à eux intéressés à des systèmes interpénétrés à base d'une résine époxy commerciale (Epalloy 5000) et sol-gel (*n*-alkyltriméthoxysilane). Ils attribuent l'amélioration des performances observées en présence d'organosilane à une augmentation de l'hydrophobicité et donc des propriétés barrières. Si leur proportion est assez importante (au moins 50% massique), une protection à la surface et dans le cœur du revêtement peut être apportée. En plus de l'apport d'hydrophobicité, la condensation du réseau silicique dans le volume mort du polymère époxy améliore les propriétés barrières de ce dernier. Comme dans les travaux de Metroke, si les chaînes sont trop courtes, l'hydrophobicité risque d'être moins marquée. Dans le cas où les chaînes carbonées sont trop longues ( $n > 8$ ), les phénomènes de ségrégation de phase qui apparaissent deviennent défavorables aux bonnes propriétés barrières. Le meilleur **compromis** est trouvé pour les matériaux à base de poly(*n*-octylsilsesquioxane).

Comme il est possible de le voir sur la Figure 19, le **GPTMS** est aussi l'un des précurseurs les plus étudiés. En 2001, Parkhill *et al.*<sup>118</sup> ont par exemple obtenu des films hybrides à base de TEOS/GPTMS d'environ 2  $\mu\text{m}$  très homogènes. Leur analyse électrochimique et les tests au brouillard salin ont montré que cet hybride possédait de meilleures propriétés anticorrosion que l'Alodine 1200, générant des CCC souvent trop poreuses. Ce précurseur, susceptible de former en même temps un réseau inorganique (via l'hydrolyse condensation des groupements alcoxy) et un réseau organique (via la polymérisation de sa fonction glycidoxy) a la particularité d'augmenter la densité et donc les propriétés barrières des matériaux. De plus, ses groupements époxy terminaux sont de potentiels points d'accroches pour un éventuel primaire de peinture ajouté par-dessus, c'est donc un précurseur très prometteur. Un autre précurseur classiquement utilisé pour la synthèse de revêtements hybrides est le **MAPTMS**, susceptible de former un réseau poly-méthacrylate interpénétré avec le réseau de silice<sup>119,120</sup>.

Le **TPOZ**, est connu pour apporter renfort mécanique aux revêtements<sup>121</sup>. L'oxyde de zirconium étant peu soluble<sup>122</sup>, ce précurseur est aussi susceptible d'améliorer la résistance à l'hydrolyse de matériaux à base de silicium. Voevodin *et al.*<sup>123</sup> préparent un hybride à base de GPTMS et de TPOZ, en utilisant l'acide acétique comme ligand pour stabiliser ce dernier très réactif en présence d'eau.

Concernant l'organisation structurale de cet hybride, les auteurs ont mis en évidence grâce à des analyses XPS un enrichissement en silicium à l'interface revêtement/air et un enrichissement en Zr à l'interface métal/revêtement. Ce matériau, en remplacement de la CCC, associé à un primaire et à une couche de peinture de finition montre des propriétés comparables. En effet, les valeurs du module de l'impédance<sup>e</sup>  $|Z|$  à 0,01Hz sont de  $3,2 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour le film sol gel Zr-GPTMS et  $2,37 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour l'Alodine après 3600 h d'exposition au brouillard salin<sup>f</sup> type Prohesion™ Cabinet. De plus, aucune trace de piqûre n'est observée en surface des matériaux. Ces deux précurseurs ayant prouvé leur efficacité sont d'ailleurs à la base des systèmes commerciaux comme le SOCOGEL A0104<sup>124</sup>.

Les précurseurs **bis-silanes** sont aussi particulièrement intéressants. Susceptible de former des réseaux très réticulés et possédant une bonne résistance à l'hydrolyse grâce aux deux liaisons Si-C<sup>125</sup>, ils peuvent aussi apporter une certaine hydrophobicité aux revêtements. Comme mis en évidence par Cabral *et al.*<sup>84</sup> et Zhu *et al.*<sup>126</sup>, les sulfures présents dans le BTSTS s'adsorbent préférentiellement à la surface des particules riches en cuivre et y forment une couche homogène et protectrice réduisant considérablement la dissolution de la matrice d'aluminium. Les mesures d'impédance montrent ainsi une amélioration des propriétés protectrices, meilleures (pour les temps courts) que le traitement référence aux chromates comme l'illustre le module  $|Z|$  à basse fréquence (Figure 20). Concernant l'organisation structurale, les deux constantes de temps observées en SIE ont été attribuées à la présence d'une phase intermédiaire riche en sulfure à l'interface avec le métal en corrélation avec les analyses XPS. D'autres travaux, réalisés par Wang et Schaefer<sup>127</sup> se sont intéressés à l'influence de ce type de précurseur sur la diffusion ionique. En utilisant la diffusion de neutrons, ils ont montré que les revêtements à base de résine époxy uniquement laissaient passer les ions qui ont ensuite tendance à s'accumuler à l'interface avec le métal. En ajoutant du BTSTS, le revêtement se densifie, réduisant la taille des pores et donc le passage des chlorures.

---

<sup>e</sup> Les détails de cette technique d'analyse sont donnés à la fin de ce chapitre et en Annexe 2.

<sup>f</sup> Vaporisation d'une solution salée dans une enceinte confinée produisant une atmosphère accélérant les phénomènes de corrosion.

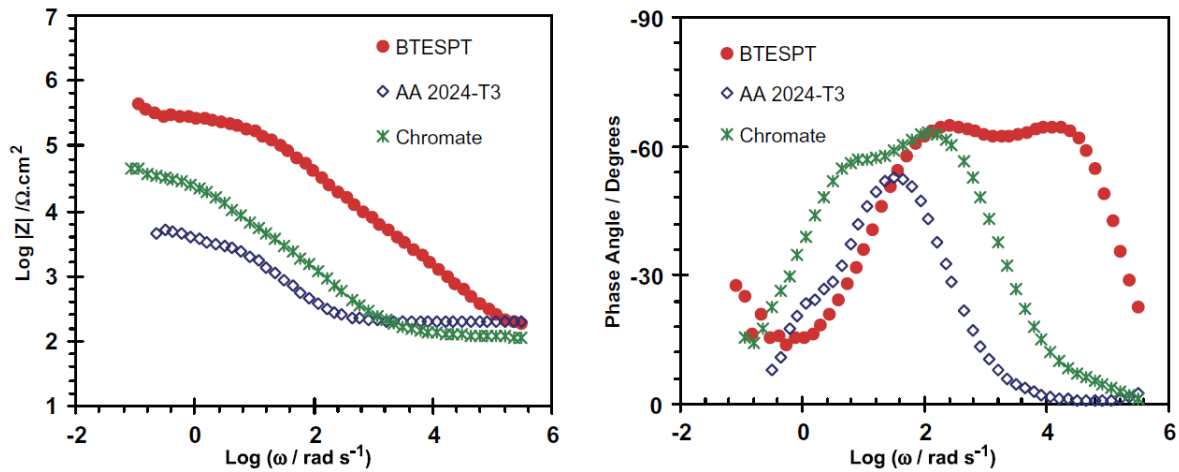


Figure 20 : Diagrammes de Bode pour les échantillons immergés 24 h dans NaCl 0,1 M.<sup>84</sup>

Pour améliorer les propriétés barrières, nous avons vu dans la [partie III. \(p.38\)](#) qu'il pouvait être utile d'insérer des matériaux anisotropes susceptibles d'augmenter le chemin de diffusion des espèces agressives. Dun *et al.*<sup>128</sup> ont donc utilisé cette approche en synthétisant des films à base GPTMS et de graphène. Ils ont ensuite étudié l'influence de l'ajout d'heptadecafluorodécyl triméthoxysilane (FAS), composé hydrophobe. Ils observent qu'en présence de ce précurseur fluoré, l'angle de contact augmente (de 68 ° à 113 °), tout comme le degré de réticulation. La présence de fonctions fluorées rend la dispersion du graphène plus difficile, il est donc incorporé au revêtement en moins grande quantité. L'analyse en spectroscopie d'impédance montre une amélioration des propriétés protectrices en présence de FAS. Ces résultats prouvent l'effet positif des fonctions hydrophobe mais appuient aussi la nécessité de trouver un compromis entre la quantité de charges (graphène) et la réticulation/densité d'un matériau. Dans cet exemple, une grande quantité de graphène semble incompatible avec la réticulation du réseau et conduit donc à une dégradation des propriétés. Un phénomène assez peu discuté dans cet article et néanmoins à garder à l'esprit lors de l'utilisation de fonctions hydrophobes est la tendance de ces longues chaînes à former des agrégats micellaires<sup>129</sup> pouvant générer des hétérogénéités dans le matériaux.

#### Proportions entre les précurseurs

En plus de la nature et de la fonctionnalité des précurseurs, il est aussi possible de changer leurs proportions.

En 2006, Wu *et al.*<sup>130</sup> se sont par exemple intéressés à différents systèmes TEOS / GPTMS / PDMS. Grâce à des analyses électrochimiques couplées à la RMN et l'ATG, ils ont démontré que la densité et

donc les propriétés anticorrosion dépendaient des rapports molaires GPTMS/TEOS (R), les meilleures performances étant obtenues pour R=4.

Yuan *et al.*<sup>131</sup> ont quant à eux étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique la prise en eau de matériaux à base de résine silicone/époxy (SILIKOPON EF) et d' amino silane (Dynasytan AMEO de EVONIK industries). Leurs études ont montré une forte corrélation entre leurs proportions respectives et la perméation de l'eau. Dans le cas où les précurseurs ne sont pas totalement condensés (excès de l'un par rapport à l'autre), les groupements hydrophiles résiduels contribuent à l'augmentation de la prise en eau. La formulation optimale a été obtenue pour un ratio entre les précurseurs proches de la stœchiométrie.

Dalmoro *et al.*<sup>132,133</sup> confirment l'influence du ratio entre les précurseurs sur la microstructure en étudiant des formulations à base de VTMS/TEOS et GPTMS/VTMS. Ajouter du VTMS permet d'augmenter l'hydrophobicité mais une quantité de TEOS suffisante doit être conservée pour condenser le réseau. D'autre part, le GPTMS ajouté en trop grande quantité semble générer de la porosité défavorable à de bonnes propriétés barrières. Encore une fois, les propriétés optimales sont donc obtenues pour les matériaux denses, réticulés et suffisamment hydrophobes.

#### *Influence des conditions de synthèse*

Comme énoncé précédemment, la chimie du sol gel est très dépendante des conditions de synthèse, qu'il s'agisse du solvant utilisé, du taux d'hydrolyse, du pH de la solution, des traitements post dépôts,...

En étudiant des préparations à base de TEOS / GPTMS / TPOZ, Zheludkevich *et al.*<sup>134</sup> ont mis en évidence que les propriétés des revêtements hybrides dépendaient fortement des conditions de préparation du sol. Des **temps et des températures d'hydrolyse** plus importants du précurseur TPOZ avant son ajout aux précurseurs silylés résultent en la formation d'un plus grand nombre de particules de ZrO<sub>2</sub> incluent dans le revêtement hybride protecteur. La présence de ces particules améliore les propriétés de protection et l'hypothèse formulée par les auteurs à ce sujet serait un effet bloquant des pores résiduels de la matrice TEOS / GPTMS.

En plus du ratio entre les précurseurs, Tavandashi *et al.*<sup>135</sup> ont étudié l'influence du **taux d'hydrolyse** sur les propriétés barrières d'hybrides TEOS / GPTMS. Comme le montrent les photos Figure 21, les meilleures performances sont obtenues pour des taux élevés de GPTMS et un taux d'hydrolyse de 1. Pour les taux d'hydrolyses faibles, la faible résistance à la corrosion est expliquée par une condensation du réseau inorganique insuffisante. Comme l'eau peut participer aux réactions

d'ouvertures de cycles époxy, les mauvaises performances pour les hauts taux d'hydrolyse sont expliquées par une augmentation des fonctions hydrophiles dans le cœur du matériau. Finalement, le TEOS forme un réseau silicique sensible à l'hydrolyse<sup>136</sup> donc si le taux de GPTMS est trop faible, le revêtement risque de ne pas être assez protecteur.

Yasakau *et al.*<sup>137</sup> se sont intéressés à l'influence de quelques paramètres de synthèse sur les propriétés de film à base de TPOT et de GPTMS. Ils pointent du doigt qu'une condensation trop importante risque de provoquer des craquelures ou des zones poreuses atténuant les propriétés barrières et donc les performances anticorrosion. Ils conseillent donc de conserver les solutions au frais pour ralentir les cinétiques d'hydrolyse / condensation et conserver une solution stable plus longtemps.

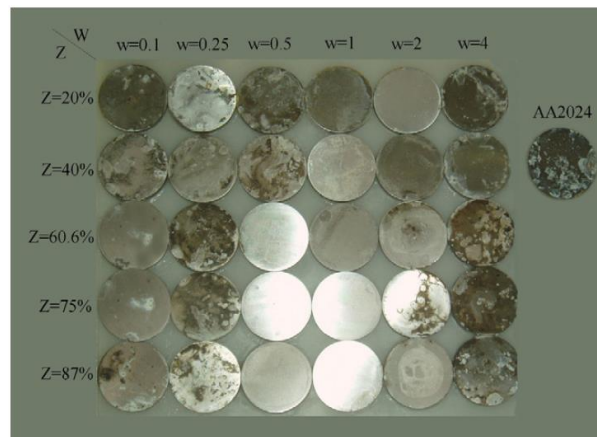


Figure 21 : Photo d'échantillons après 168 h au brouillard salin pour différents pourcentages molaires de GPTMS(Z) et taux d'hydrolyse (W)

Finalement, synthétiser un matériau hybride à partir de polymères déjà pré-formés ou choisir des précurseurs moléculaires induira forcément des différences de microstructure. Les agents de polymérisation, les traitements thermiques,... sont aussi des paramètres qu'il est important de considérer. Pour ne citer qu'un exemple, Metroke *et al.*<sup>138</sup> comparent l'efficacité de différents agents pour la polymérisation des fonctions époxy du GPTMS dans des mélanges GPTMS / TMOS. Il s'avère selon cette étude qu'utiliser des amines permet d'obtenir des réseaux plus condensés et adhérents sur le substrat que lors d'un traitement avec un acide fort ( $\text{HPF}_6^-$ ). L'influence du type de polymérisation et des traitements post-dépôts seront abordés plus en détail dans le chapitre suivant.



Les travaux présentés ici permettent d'illustrer quelques paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour optimiser la synthèse de films denses. Comme expliqué plus tôt, incorporer des inhibiteurs de corrosion dans ces revêtements est cependant indispensable pour obtenir des propriétés anticorrosion durables. Cet aspect ne sera pas évoqué en détail ici mais il rajoute évidemment de la complexité aux systèmes car les inhibiteurs ont tendance à déstabiliser les réseaux polymériques. Si ce sont des particules encapsulant les inhibiteurs qui sont utilisés, les problématiques de dispersion dans la matrice, de cinétiques de relargages et de création d'hétérogénéités sont aussi à traiter. Finalement, il est indispensable de trouver un compromis entre les propriétés barrières aux espèces corrosives et la diffusion des inhibiteurs dans le revêtement pour protéger la surface.

### **Bilan :**

En accord avec la partie précédente, synthétiser un matériau dense et hydrophobe permet de limiter les phénomènes de corrosion. Pour cela, la chimie sol-gel appliquée à la synthèse de matériaux hybrides semble avoir fait ses preuves et reste un procédé très étudié pour le remplacement des revêtements à base de chrome.

Mélanger plusieurs composés (précurseurs, particules, inhibiteurs,...) à l'échelle moléculaire tout en conservant un matériau dense et macroscopiquement homogène reste cependant un défi. Optimiser les ratios, les interactions entre les phases, les conditions de synthèse et les traitements post-dépôt est donc indispensable. Bien que loin d'être exhaustifs, les quelques travaux présentés dans cette partie permettent de soulever les difficultés pouvant être rencontrées et ainsi de réfléchir de manière rationnelle à l'optimisation des systèmes. Bien que le revêtement parfait n'existe pas, quelques points semblent importants :

- Utiliser des agents de couplages comme le GPTMS ou le MAPTMS, susceptibles de former des réseaux organiques et inorganiques interpénétrés à l'échelle moléculaire.
- Ajouter dans toute l'épaisseur du matériau des fonctions hydrophobes comme des fluors ou des alkyls de petite taille pour éviter leur ségrégation.
- Conserver un ratio de précurseur inorganique suffisant pour obtenir une structure condensée et pouvant adhérer au substrat de manière covalente.
- Optimiser la dispersion et le ratio de charges pour conserver une structure dense.

### III.5.4. Revêtements mésostructurés et mésoporeux

La grande surface spécifique, la porosité importante et organisée à grande échelle, le contrôle précis de la distribution et de la tailles de pores font des matériaux mésoporeux des candidats de choix pour un grand nombre d'applications comme la catalyse, les matériaux pour l'optique, la microélectronique, les biomatériaux pour la santé, les revêtements protecteurs, etc.

C'est en 1992 que Beck et coll.<sup>139</sup> ont mis en évidence l'organisation spontanée de précurseurs de silice autour de mésophases formées de tensioactifs lorsque ces derniers étaient mis en solution (Figure 22).

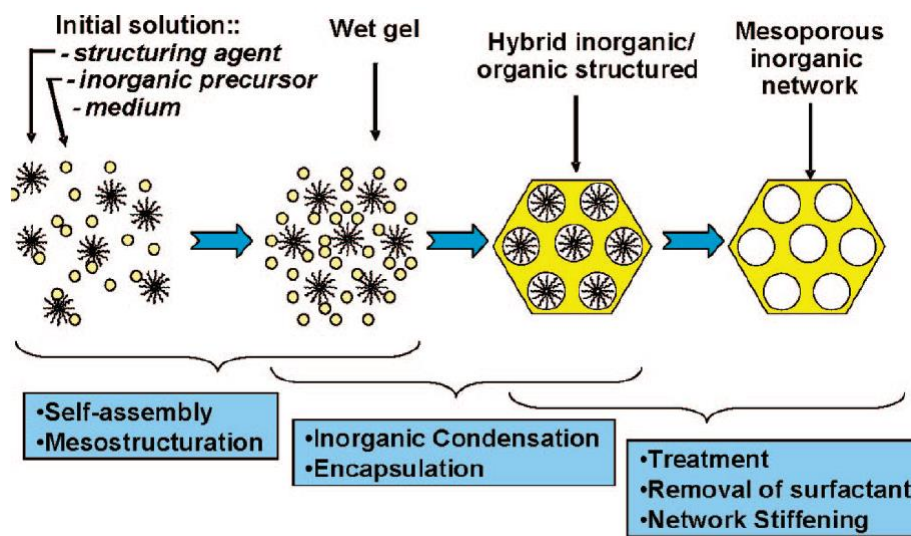


Figure 22 : Schéma illustrant la condensation des précurseurs inorganiques autour de micelles de tensioactifs en solution conduisant à la formation d'un réseau matériaux poreux<sup>140</sup>.

Ces travaux, suivis de ceux d'Ozin<sup>141</sup> et Brinker<sup>142</sup> ont permis de mettre au point la synthèse de films mésoporeux par **auto-assemblage induit par évaporation**, connu sous le nom EISA pour « evaporation induced self assembly ». Il s'agit d'un processus rapide pour obtenir des films poreux et organisés. Comme illustré sur la Figure 23, l'évaporation du solvant durant le processus de dépôt par dip coating (trempage-retrait) concentre les tensioactifs qui s'auto organisent et les espèces inorganiques qui condensent autour des micelles. Finalement, des étapes de rinçage ou un traitement thermique permet ensuite d'éliminer les tensioactifs pour générer la porosité. Les agents peuvent aussi être conservés dans la matrice pour servir de chemin de diffusion pour certaines espèces.

Jouer sur les précurseurs (purements inorganique, hybrides), sur le type et la taille des tensioactifs (ioniques CTAB, copolymère à bloc F127,...), sur le ratio tensioactif/M(OR)<sub>x</sub> ainsi que sur le taux d'eau permet de contrôler la taille des pores ainsi que leur organisation. Finalement les paramètres comme

la température, l'humidité relative, la vitesse de retrait, ... qui sont liés au procédé de dépôt gouvernent l'évaporation du solvant et donc l'organisation des mésophases pendant la formation du film. Les travaux de Grosso *et al.*<sup>143</sup> illustrent bien la diversité des structures qu'il est possible d'obtenir en choisissant les conditions expérimentales adaptées.

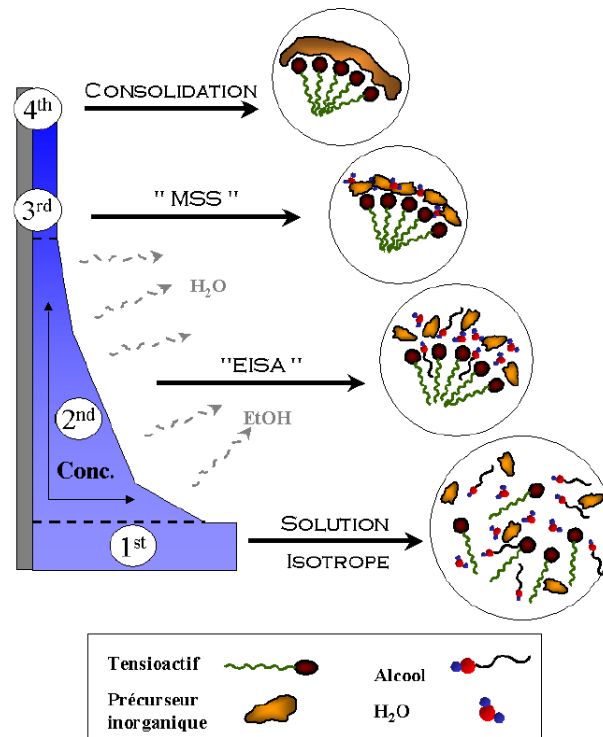


Figure 23 : Mécanisme EISA conduisant à la formation d'un film mésoporeux par dipcoating<sup>143</sup>.

Dans le cas des revêtements anticorrosion qui nous intéressent dans ce travail de thèse, l'idée est de mettre à profit cette **porosité pour faciliter la diffusion des inhibiteurs de corrosion vers la surface du métal**. Bien que cet aspect sur la diffusion des molécules n'ai pas pu être abordé pendant cette thèse, il est tout de même intéressant de citer les travaux de Zürner *et al.*<sup>144</sup> qui ont réussi à suivre le mouvement de molécules uniques à travers des matériaux mésoporeux en couplant la microscopie électronique et la microscopie optique sur molécules luminescentes. Ces travaux ouvrent la voie à la compréhension des interactions molécules/matrice qui peut trouver un intérêt dans le développement de systèmes anticorrosion.

Cette stratégie de choisir un film mésostructuré pour incorporer les inhibiteurs de corrosion a été initiée par Lamaka *et al.*<sup>145</sup> et explorée par Recloux *et al.*<sup>146</sup>. Ces deux groupes mettent en évidence l'effet positif du relargage d'inhibiteurs sur la protection contre la corrosion.

Il est important de garder à l'esprit que ces matériaux poreux présentent cependant de très mauvaises propriétés mécaniques et bien évidemment de très mauvaises propriétés barrières pour les espèces agressives. Il n'est donc pas envisageable de les employer seuls mais plutôt comme composante d'un revêtement multicouches où au moins une couche dense barrière protégerait le système<sup>147</sup>. Thai *et al.*<sup>148</sup> évoquent aussi l'impact positif que peut avoir une couche mésoporeuse sur l'adhésion d'un primaire époxy.

### **Bilan :**

Les **films mésoporeux** sont synthétisés par le procédé EISA basé sur l'organisation de tensioactifs sous forme de micelles autour desquelles peuvent polymériser des précurseurs inorganiques lorsque le solvant s'évapore. Un traitement thermique permet de générer la porosité en dégradant les tensioactifs.

Dans le cas des revêtements anticorrosion, cette porosité peut être mise à profit pour **favoriser la diffusion d'inhibiteurs de corrosion**. N'ayant cependant pas de bonnes propriétés barrières, elles doivent obligatoirement être inclues dans un système multicouches afin d'être protégées par des matériaux denses.

## IV. Quels outils pour optimiser le développement de matériaux performants ?

Le développement de revêtements efficaces et durables nécessite une compréhension précise des phénomènes mis en jeu, depuis leur conception jusqu'à leur fin de vie.

D'un point de vue matériaux, il est par exemple intéressant de connaître la microstructure du revêtement, son épaisseur, ou encore ses propriétés mécaniques. D'un point de vue durabilité, avoir accès au comportement d'un film en milieu opérationnel comme en immersion dans un milieu aqueux, avec l'analyse de son gonflement, de sa dégradation, de son interaction avec l'environnement... permet d'optimiser les formulations. Finalement, d'un point de vue application industrielle, évaluer les cinétiques de condensation lors des traitements (UV ou thermique) post dépôts ou le taux de dégradation des tensioactifs pour les films poreux, permet de choisir le procédé le plus adapté, le plus efficace.

Dans cette optique, l'ellipsométrie apparaît comme une technique d'analyse de choix. Basée sur l'interaction de la lumière avec un revêtement, elle permet d'avoir accès aux propriétés optiques de ce dernier (indice de réfraction, épaisseur,...). Des mesures *in situ* en milieu aqueux, sous atmosphère contrôlée ou pendant les traitements post dépôts permettent de suivre l'évolution du revêtement au cours du temps.

Le suivi *in situ* de l'évolution d'un matériau par ellipsométrie ne suffit cependant pas à appréhender pleinement son comportement vis-à-vis de la corrosion. Pour cela, des mesures électrochimiques permettent de compléter la compréhension du système. En particulier, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'avoir accès à la constante diélectrique d'un revêtement, à sa capacité, à son gonflement au cours du temps... Les phénomènes de transfert de charges sont ainsi évalués, et grâce à des modèles adaptés, il est possible de quantifier le recouvrement du métal par le revêtement.

Cette partie n'a pas pour but de revenir sur les principes d'optiques qui régissent l'ellipsométrie ou les modèles mathématiques cachés derrière l'impédance. Quelques rappels sont disponibles en annexes 1 et 2 ou de manière bien plus complète dans des livres spécialisés<sup>149,150</sup>. Cependant, afin de bien comprendre la philosophie de ce travail, il m'a semblé important d'expliquer plus en détail l'intérêt de ces deux techniques, les informations que l'on peut en extraire et dans quelle mesure elles peuvent être complémentaires pour une étude approfondie des propriétés anticorrosion.

### IV.1. L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation basée sur le changement de polarisation d'un faisceau lumineux réfléchi à la surface d'un matériau plan<sup>149</sup>.

Comme illustré sur la Figure 24, la lumière initialement polarisée rectilignement devient elliptique après réflexion à la surface du matériau. L'appareil mesure la variation d'amplitude  $\Psi$  et le déphasage  $\Delta$  entre l'onde incidente et l'onde réfléchie. Ces grandeurs, appelées angles ellipsométriques dépendent de la longueur d'onde, des **propriétés optiques** et des **épaisseurs** des matériaux avec lesquels la lumière interagit.

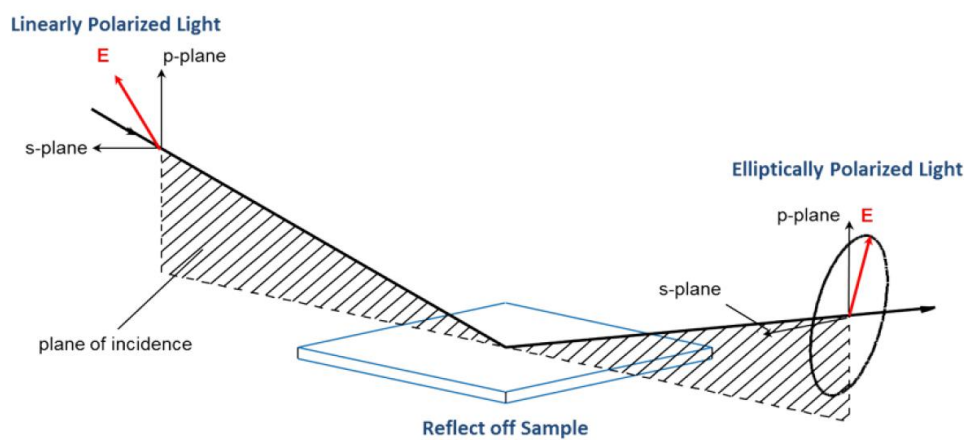


Figure 24 : Principe général de l'ellipsométrie. Le faisceau de lumière initialement linéairement polarisé devient polarisé elliptiquement après réflexion à la surface de l'échantillon.

C'est l'utilisation de modèles mathématiques à ajuster aux données expérimentales qui permet de remonter aux caractéristiques physiques des matériaux. En pratique, l'opérateur effectue les mesures dans une gamme de longueurs d'ondes et à des angles d'incidence choisis. Il construit ensuite un modèle optique adapté à son système. Finalement, les paramètres du modèle sont ajustés pour coller aux valeurs expérimentales. Plus de détails sur le principe de cette technique ainsi que sur les différents modèles qui peuvent être utilisés sont donnés en annexe 1 mais quelques points méritent d'être abordés ici.

Tout d'abord, la propagation de la lumière dans un milieu peut être décrite par son **indice de réfraction** complexe

$$\tilde{n} = n - ik \quad \text{Équation 8}$$

avec  $n$  l'indice de réfraction réel et  $k$  le coefficient d'extinction ( $k = 0$  pour les matériaux transparents).

Par convention ce sont ces grandeurs caractéristiques d'un matériau (Tableau 10) qui sont généralement déterminées et utilisées en ellipsométrie.

Tableau 10 : Indices optiques ( $n$ ) de quelques matériaux à 630 nm. Pour ces matériaux transparents,  $k=0$ <sup>151</sup>

Matériaux			Oxydes condensés		Polymères (hybrides ou organiques)	
	air	eau	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	PDMS	PMMA
Indice optique $n$	1	1,33	1,45	2,15	1,43	1,49

Il est cependant important de garder à l'esprit que  $\tilde{n}$  est lui-même dépendant des **propriétés diélectriques du milieu**. Il est donc possible de relier ces deux grandeurs par les formules :

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon} \quad \text{Équation 9}$$

$$\text{avec : } \tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad \text{Équation 10}$$

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \text{ et } \epsilon_2 = 2nk \quad \text{Équation 11 et Équation 12}$$

où  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  sont respectivement les contributions réelles et imaginaires de la constante diélectrique.

Sensible aux hétérogénéités de composition, l'ellipsométrie nous renseigne donc indirectement sur la densité, la porosité (mélange d'un matériau dense et de trous remplis d'air), sur la présence d'eau ou de solvants à l'intérieur du matériau,... De manière générale, l'indice de réfraction change au cours du temps si un matériau évolue. La revue d'Ogieglo *et al.*<sup>152</sup>, qui regroupe quelques travaux des 20 dernières années sur l'ellipsométrie *in situ* appliquée aux films polymériques, pointe ainsi du doigt le potentiel de cette technique pour la compréhension des phénomènes de diffusion, d'adsorption, de gonflement, de dissolution, etc.

C'est une technique **précise, non destructrice** et permettant une analyse **rapide**. Elle peut être utilisée pour de nombreux types de revêtements, de quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur, à condition qu'ils soient réfléchissants (et donc non diffusants) aux longueurs d'onde d'analyse. Le principe de l'ellipsométrie, les montages et les modèles utilisés pendant cette thèse peuvent être trouvés en annexe 1. Les quelques paragraphes qui suivent ont pour but de présenter brièvement le potentiel des mesures *in situ*, les informations que l'on peut en obtenir et les applications qu'elles trouveront dans ce travail.

#### IV.1.1. Suivi *in situ* de la condensation pendant les traitements post-dépôts

Les revêtements sol-gels nécessitent un traitement post-dépôt pour être consolidés, traitements pouvant être de nature thermique ou photochimique par exemple.

Si l'on considère la **thermo-ellipsométrie**, l'intérêt est donc de suivre l'évolution du film en terme d'épaisseur et d'indice de réfraction pendant le traitement thermique<sup>153</sup>. Ceci permet de mettre en

évidence des phénomènes de frittage, de cristallisation ou encore la dégradation de composés organiques. Astorg<sup>60</sup> a par exemple mis à profit cette technique pour détecter la cristallisation de films minces de TiO<sub>2</sub> et de ZrO<sub>2</sub> ainsi que la migration d'espèces provenant du substrat métallique vers l'intérieur des films lors du recuit.

Cet aspect de l'ellipsométrie a été utilisé à plusieurs reprises dans la présente étude. Comme exposé précédemment, le substrat d'aluminium est sensible aux hautes températures ; la cellule thermique a donc permis de s'assurer que les propriétés n'étaient pas dégradées lors des recuits des films tout en suivant l'évolution de la couche d'oxyde native en surface. D'autre part, l'influence du temps et de la température de recuit sur la dégradation des tensioactifs dans des matériaux mésoporeux a été étudiée (Figure 25.a). Finalement, un suivi cinétique de la photopolymérisation et de la photocondensation sur les films denses hybrides a été réalisé grâce à des mesures *in situ* sous **irradiation UV** (Figure 25.b).

#### IV.1.2. Ellipsométrie environnementale et Porosimétrie par ellipsométrie environnementale

L'Ellipsométrie Environnementale (EE) permet de suivre l'évolution des propriétés optiques et des épaisseurs de films en fonction de **l'humidité relative ou la pression partielle de gaz**. Les échantillons sont placés dans une cellule à l'intérieur de laquelle l'hygrométrie est contrôlée grâce à un débitmètre et des capteurs d'humidité. Kleinfeld *et al.*<sup>154</sup> sont parmi les premiers à avoir reporté des études de gonflement en atmosphère humide. Ils se sont intéressés à la pénétration de l'eau dans des films composites à base de PDDA<sup>§</sup> et de Laponite dont la structure lamellaire en fait de potentiels capteurs optiques. D'autres groupes comme celui d'Eichhorn<sup>155</sup> ont utilisé ce type de cellule pour caractériser l'adsorption de vapeur d'eau dans des films polymères.

L'adsorption de vapeur s'adapte aussi à la caractérisation des matériaux poreux<sup>156</sup>. Les mesures *in situ* en atmosphère contrôlée permettent en effet d'obtenir des isothermes d'adsorption / désorption qui, par analogie avec les isothermes classiques, donnent accès à la géométrie des pores, leurs tailles, la surface et le volume poreux. On parle alors de **porosimétrie** par ellipsométrie environnementale. En pratique, le volume poreux ( $V_{\text{pores}}$ ) est obtenu par comparaison d'indices optiques entre un film poreux et un film dense du même matériau grâce à un modèle Bruggeman EMA. Ce modèle donne aussi accès à la fraction volumique d'eau au sein de la porosité au cours de la mesure. Finalement, la taille et la forme des pores sont accessibles grâce à l'équation de Kelvin qui relie la pression relative à laquelle la condensation capillaire a lieu au rayon des pores, en prenant en

---

<sup>§</sup> poly(diallyldimethylammonium chloride)



compte la tension de surface et le volume molaire du liquide qui condense dans la porosité. La méthodologie développée par Boissière *et al.*<sup>156</sup> pour accéder à toutes ces données est développée en annexe 1.

Dans le cadre de cette thèse, la porosimétrie servira donc à caractériser des films hybrides mésoporeux (Figure 25.c). L'interaction entre les molécules d'eau et le revêtement permettra d'évaluer l'influence de la formulation sur l'hydrophobicité. La cellule environnementale sera aussi mise à profit pour évaluer le gonflement de matériaux denses hybrides en atmosphère humide.

#### IV.1.3. Gonflement en cellule liquide

Comme évoqué dans la partie précédente (p.38), le gonflement des revêtements est une problématique qui touche de nombreux domaines. Plusieurs études se sont donc intéressées à ce phénomène qui peut par exemple être mis en évidence par des analyses gravimétriques<sup>157,158</sup>, infra rouge<sup>159</sup> ou par spectroscopie d'impédance électrochimique<sup>160,161</sup>. Ces techniques peuvent être difficiles à mettre en place ou manquer de précision (typiquement le cas des études par variation de masse). L'ellipsométrie, sensible aux moindres variations dans un matériau s'avère donc une technique de choix pour étudier le gonflement<sup>162,163</sup>, la diffusion<sup>164</sup> de liquides ou la dissolution<sup>165</sup> des revêtements.

Pour ces travaux, la cellule liquide a été utilisée afin d'évaluer l'évolution des matériaux denses barrières en milieu aqueux (Figure 25.d). Les variations d'indice et d'épaisseur nous renseignent sur le gonflement, la diffusion des espèces dans le matériau ou éventuellement l'hydrolyse de ces derniers. Ceci permet d'évaluer la tenue du revêtement dans plusieurs électrolytes (H<sub>2</sub>O pure, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) afin de faire un lien avec les conditions de mesures des propriétés anticorrosion.

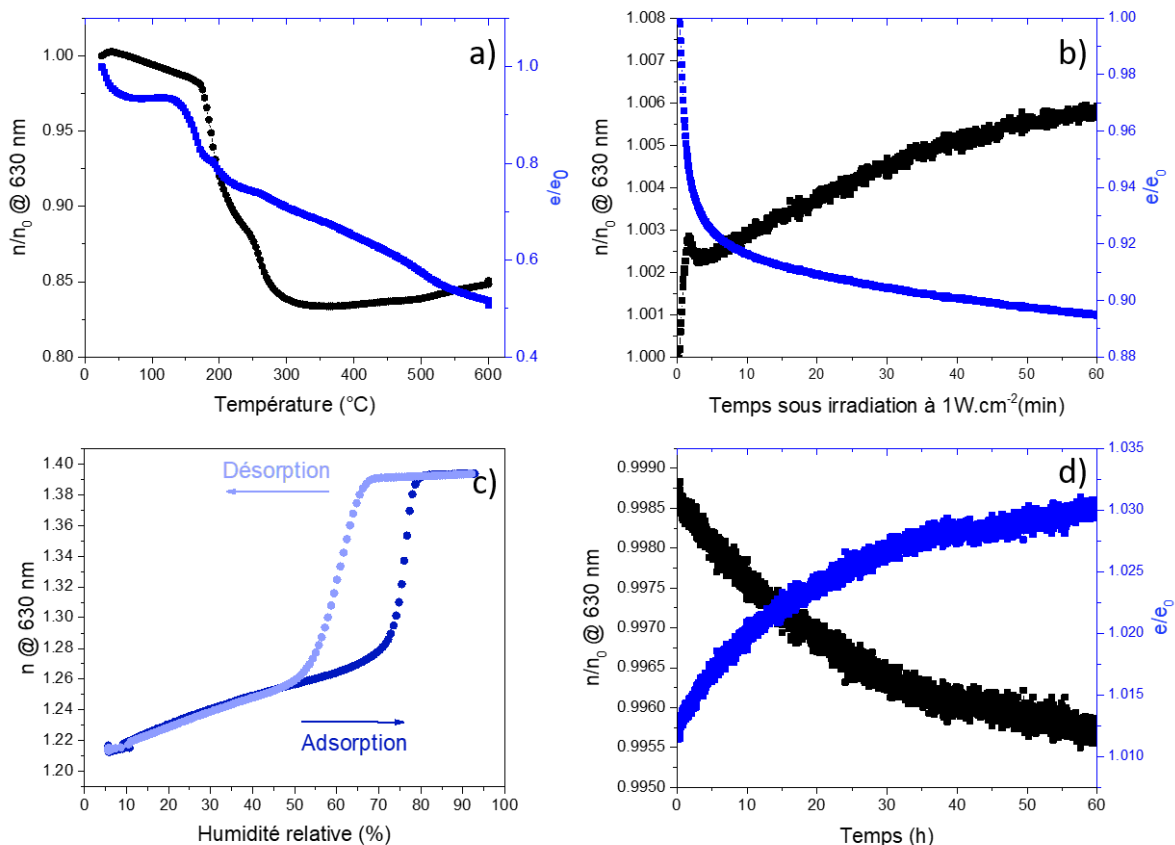


Figure 25 : Exemples d'évolutions d'indice de réfraction ( $n$ ) et d'épaisseur ( $e$ ) pouvant être obtenus par ellipsométrie in-situ. Diminution de l'indice et de l'épaisseur lors du recuit d'un film mésoporeux suite à la contraction et la dégradation des tensioactifs (a), photopolymérisation d'un film hybride provoquant l'augmentation de l'indice et la diminution de l'épaisseur suite à la densification (b), hystérèse d'adsorption-désorption obtenue en ellipso-porosimétrie sur silice poreuse suite à la condensation de l'eau dans les pores (c) et gonflement dans  $\text{H}_2\text{O}$  d'un revêtement hybride dense (d).

#### IV.1.4. Ellipsométrie sur métal

Les substrats classiquement utilisés pour effectuer des mesures en ellipsométrie sont des wafers de silicium. Modélisés de manière précise et parfaitement réfléchissants, ils permettent une caractérisation fiable des revêtements déposés à leur surface. Les observations et les conclusions obtenues dans la littérature à propos du comportement des revêtements dans différents environnements peuvent bien évidemment guider la réflexion sur la synthèse de revêtements barrières pour des applications anticorrosion. Pour compléter cela, il peut cependant être intéressant d'effectuer ces **analyses directement sur des substrats réels** comme l'alliage 2024 T3 afin de prendre en compte les interactions et les phénomènes de diffusion entre le métal et le revêtement.

Les études effectuées directement sur cet alliage sont aujourd'hui assez rares dans la littérature. La difficulté de modéliser le substrat ou l'obligation de travailler sur des matériaux plans parfaitement réfléchissants peuvent en partie expliquer cette observation. Certains se contentent donc d'utiliser l'ellipsométrie pour déterminer l'épaisseur des revêtements déposés sur substrats wafers de silicium dans les mêmes conditions que les films déposés sur métal. Ils émettent l'hypothèse que l'épaisseur sera la même et ne cherchent pas à obtenir d'autres informations de l'ellipsométrie<sup>166</sup>.

D'autres comme Le Pen *et al.*<sup>167</sup> choisissent de travailler sur l'aluminium pur. Ils ont par exemple caractérisé *in situ* de la formation de films à base de BTSE sur substrat 1050 par EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) et ellipsométrie. Ils suggèrent la formation instantanée d'une fine couche d'organosilanes à la surface, zone d'accroche pour la formation d'un film plus épais lors du retrait du substrat par dip coating. Les auteurs pointent du doigt les problèmes qui peuvent être rencontrés comme la modification de la couche d'oxyde au contact des solvants ou les problèmes de modélisation lorsque les mesures *in situ* sont effectuées dans un milieu ambiant plus complexe que l'air. Les études réalisées par Franquet *et al.*<sup>168,169</sup> par ellipsométrie infra rouge sur des films sol gel à base BTSE mettent en évidence la formation des liaisons Si-O-Si et la diminution des Si-OH lors du recuit. Cette technique d'analyse, informant aussi sur la variation d'épaisseur permet de détecter précisément les phénomènes de densification (diminution de l'épaisseur et augmentation de l'indice), directement sur substrat métallique.

Campestrini *et al.*<sup>94</sup> ont utilisé l'ellipsométrie UV/vis et IR pour étudier la formation de la couche de conversion chromique directement sur alliage 2024 T3. Malgré les difficultés à modéliser ce système assez hétérogène (porosité, composition, rugosité,...), les auteurs réussissent à mettre en évidence l'influence du pH sur la croissance de la CCC grâce au couplage avec d'autres techniques d'analyse (IR, microscopie, AFM,...). Les limites de l'ellipsométrie sont données mais les résultats sont cohérents et probablement plus précis que des techniques gravimétriques traditionnellement utilisées par l'industrie. Toujours sur le 2024, Cabral *et al.*<sup>170</sup> ont quant à eux étudié l'influence des paramètres de dépôts sur les propriétés de films à base de BTESPT. Ils ont ainsi mis en évidence que l'épaisseur des revêtements était proportionnelle à la concentration en précurseurs dans la solution ainsi qu'au temps d'immersion avant retrait. Finalement, les propriétés optiques du revêtement dépendent du recuit qui induit une restructuration/condensation du matériau.

Différents modèles ont été utilisés pour caractériser les revêtements dans ces études. Généralement d'indices et d'épaisseurs inconnus, ce sont ces paramètres qui sont déterminés. Cependant, aucun de ces groupes n'a cherché à caractériser de manière précise et fiable les substrats qu'ils utilisent. En effet, soit les propriétés optiques « apparentes » du métal sont estimées à partir d'une mesure sur

substrat nu, soit ce sont les propriétés optiques de l'aluminium<sup>171</sup> qui sont utilisées. Dans ces conditions, des questions de fiabilité des paramètres obtenus peuvent se poser, en particulier lors de mesures *in situ* où la couche d'oxyde comme le métal sont susceptibles d'évoluer au cours du temps. La complexité de ces systèmes rend difficile la réalisation d'études précises mais malgré les quelques faiblesses qui peuvent être relevées, ces mesures sur substrats métalliques ouvrent la voie à une caractérisation fine des revêtements dans des conditions proches de leur potentielle utilisation.

L'ellipsométrie présente d'autres **limitations**. Tout d'abord, les échantillons analysés doivent être parfaitement plans et réfléchissants aux longueurs d'ondes utilisées. Dans le cas des substrats métalliques et dans une gamme UV-visible-NIR, ils doivent donc être poli-miroirs. Lors des mesures *in situ*, en cellule liquide par exemple, le milieu utilisé doit être transparent aux longueurs d'ondes de l'étude. De plus, ce n'est pas une technique d'analyse directe. En effet, si les variations de  $\Psi$  et  $\Delta$  représentent précisément le comportement du matériau, les indices de réfraction et les épaisseurs sont déduits de modèles mathématiques. Certains films très fins, transparents et parfaitement homogènes sont très faciles à modéliser mais la réalité est rarement si simple. La présence d'inhomogénéités, de rugosité de surface, les phénomènes d'absorption,... complexifient donc les modèles et amènent des incertitudes sur les valeurs obtenues ; il est donc indispensable que l'opérateur ait le recul pour vérifier leur validité physique. Finalement, l'ellipsométrie est très sensible aux évolutions (épaisseurs et propriétés optiques) mais elle ne présente pas une très bonne résolution surfacique. En effet, le faisceau lumineux généralement de quelques mm<sup>2</sup> induit forcément un résultat moyenné sur la surface d'analyse. Il existe des appareils munis de micro-spots plus petits mais la résolution ne permettra jamais une caractérisation de la microstructure d'un revêtement.

Pour toutes ces raisons, il est important de compléter les analyses ellipsométriques par d'autres techniques qui peuvent s'avérer complémentaires. Si l'on revient à la problématique des revêtements anticorrosion, l'électrochimie semble par exemple un choix intéressant. Dacres<sup>172</sup> publie en 1994 un rapport technique sur l'utilisation combinée de la spectroscopie d'impédance électrochimique et de l'ellipsométrie pour identifier et évaluer la corrosion sur les avions. Il souligne ainsi l'intérêt de coupler ces deux techniques pour caractériser à la fois un matériau et ses propriétés anticorrosion.

**Bilan :**

L'ellipsométrie est une technique basée sur le changement de polarisation d'un faisceau lumineux réfléchi à la surface d'un matériau plan. Rapide et non destructrice, elle permet d'obtenir grâce à des modèles adaptés, les épaisseurs (de quelque nm à quelques  $\mu\text{m}$ ) de revêtements ainsi que leurs propriétés optiques dans la gamme de longueurs d'ondes comprise entre 190 nm et 1700 nm pour l'appareil utilisé pendant cette thèse.

Sensible aux variations de composition, d'épaisseurs, de densité,... l'ellipsométrie permet donc via les propriétés optiques, de caractériser des matériaux complexes. Assez peu utilisée dans la littérature pour l'étude de couches anticorrosion, elle s'avère cependant une technique de choix pour optimiser la synthèse et suivre le comportement de revêtements dans différents environnements. Durant cette thèse, elle a par exemple été mise à profit pour obtenir grâce à des mesures *in situ* :

- Epaisseurs des revêtements
- Indices optiques (n et k)
- Cinétiques de condensation de matériaux pendant un traitement thermique et sous irradiation UV
- Influence du temps et de la température de recuit sur la dégradation de tensioactifs pour la formation de matériaux poreux
- Porosité : volume poreux, taille et forme des pores, condensation de l'eau dans ces derniers,...
- Gonflement en atmosphère humide
- Gonflement et hydrolyse en milieu aqueux – diffusion de l'eau et d'ions
- Evolution de la couche d'oxyde native sur le substrat 2024 T3 en milieu aqueux et pendant un traitement thermique.

L'ellipsométrie est cependant une technique d'analyse « globale ». Le spot de lumière est généralement de quelques  $\text{mm}^2$  et les modèles utilisés moyennent le comportement du matériau sur la surface d'analyse. Elle ne permet donc pas d'avoir accès à la microstructure de manière précise. D'autre part, si le comportement en milieu aqueux d'un revêtement est directement lié à ses propriétés protectrices, l'ellipsométrie ne permet pas d'évaluer les propriétés anticorrosion. Des techniques complémentaires doivent donc absolument être utilisées pour caractériser pleinement les systèmes.

## IV.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation, à un point de fonctionnement, du système électrochimique étudié. Le signal imposé est sinusoïdal et la mesure s'effectue sur une large gamme de fréquence (f).

L'impédance électrochimique  $Z$  est définie comme le nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{Équation 13}$$

Comme schématisé Figure 26,  $\Delta E(\omega) = E_0 \cdot \sin(\omega t)$  correspond à la perturbation sinusoïdale imposée et  $\Delta I(\omega) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)$  à la réponse en courant du système avec  $E_0$  l'amplitude du signal,  $I_0$  l'amplitude de la réponse en courant,  $\omega = 2\pi f$  la pulsation,  $\varphi$  le déphasage.

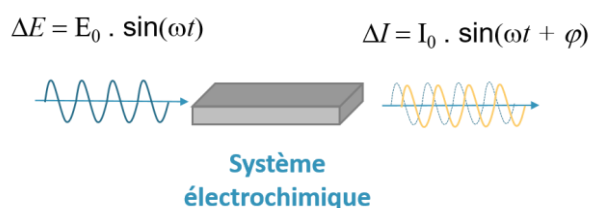


Figure 26 : Schéma du principe d'une mesure d'impédance : application d'un potentiel sinusoïdale et mesure de la réponse en courant du système étudié.

Cette technique permet non seulement de suivre l'évolution des propriétés barrières d'un revêtement mais aussi d'obtenir des informations sur les processus électrochimiques se déroulant à l'interface métal/revêtement au cours du temps d'immersion dans une solution agressive. L'intérêt de moduler la fréquence est donc de pouvoir séparer les phénomènes temporels. Ainsi à basse fréquence auront lieu les phénomènes lents alors qu'à haute fréquence se dérouleront les processus rapides. La Figure 27 illustre quelques caractéristiques de systèmes électrochimiques pouvant être détectés par SIE en fonction de la fréquence d'analyse.

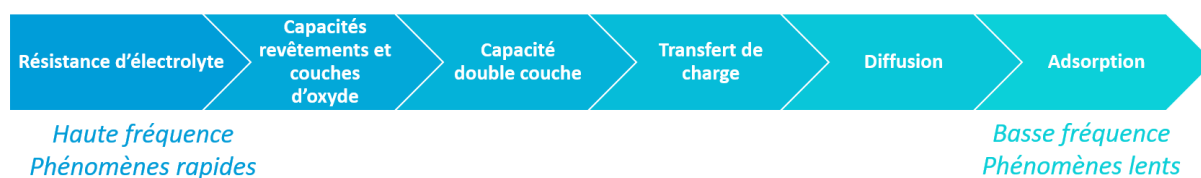


Figure 27 : Phénomènes pouvant être détectés par SIE en fonction de la fréquence d'analyse.

Il est possible de trouver en annexe 2 plus d'informations sur le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique, sur les conditions d'analyse et les précautions à prendre pour effectuer une mesure fiable. Sans rentrer dans les détails, cette partie a plutôt pour but de mettre en avant les informations que l'on peut extraire de cette technique et dans quelle mesure elle est adaptée à l'étude des propriétés anticorrosion.

#### IV.2.1. Représentation graphique de l'impédance

L'impédance est un nombre complexe, caractérisé par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$ . Elle s'exprime comme :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cdot e^{j\varphi(\omega)} \quad \text{Équation 14}$$

$$\text{Ou } Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad \text{Équation 15}$$

Ainsi, il existe deux principaux types de représentation graphique des diagrammes d'impédance. Ils donnent des visualisations différentes mais sont complémentaires.

- La représentation de **Nyquist** qui consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_j(\omega)$  en fonction de la partie réelle  $Z_r(\omega)$  pour les différentes fréquences (Figure 28). L'avantage de ce type de graphique est de pouvoir facilement identifier les phénomènes caractéristiques (diffusion, adsorption,...). Cependant, les valeurs en haute fréquences sont masquées.

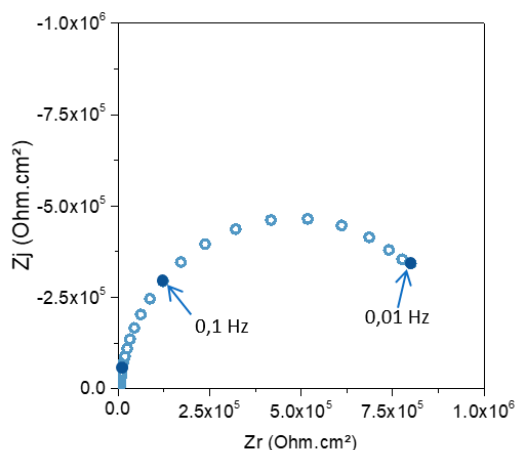


Figure 28 : Représentation de Nyquist typiquement obtenue pour un substrat de 2024 T3 revêtu d'un revêtement dense

- La représentation de **Bode** comprend deux graphiques où sont respectivement représentés le module  $|Z|$  (en échelle logarithmique) et la phase  $\varphi$  en fonction du logarithme de la fréquence (Figure 29). Cette représentation permet une vision plus complète de tout le domaine de fréquence mais il est moins aisé d'y repérer les phénomènes caractéristiques.

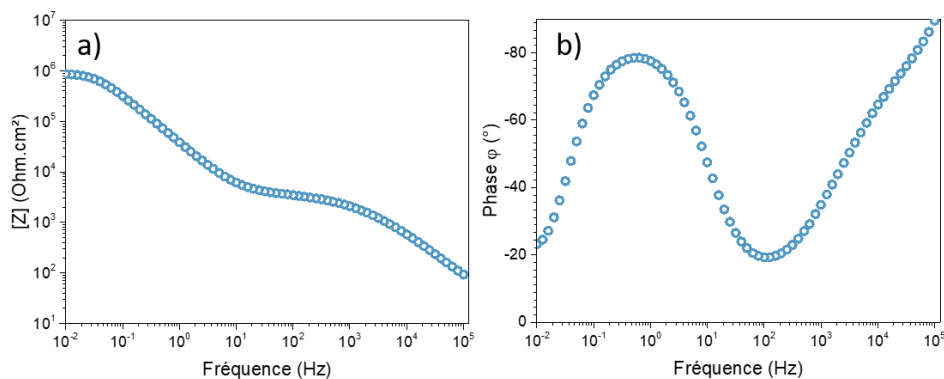


Figure 29 : Représentations de Bode typiquement obtenues pour un substrat de 2024 T3 revêtu d'un revêtement dense. Module (a) et Phase (b) en fonction de la fréquence d'analyse.

#### IV.2.2. Identification des phénomènes physico-chimiques

Lors de la mise en contact de l'électrode de travail avec un électrolyte, différents phénomènes physico-chimiques s'amorcent. L'impédance totale mesurée résulte de tous ces processus qui malgré leurs différentes cinétiques conduisent le système vers un équilibre thermodynamique. L'objectif de l'analyse des diagrammes de spectroscopie d'impédance est d'identifier la contribution de chaque processus et d'en déduire des informations physico-chimiques ou cinétiques concernant l'évolution du système.

- L'impédance de l'électrolyte  $Z_{el}$  contribue à l'impédance totale mesurée. Elle apparaît aux hautes fréquences car il s'agit d'un phénomène rapide (mobilité élevée des ions). On décrit souvent cette contribution comme une **résistance** d'électrolyte  $R_{el}$  :

$$Z_{el}(\omega) = R_{el} \quad \text{Équation 16}$$

- A l'interface électrode/électrolyte se forme une double couche ionique. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un **condensateur** électrique. Ce processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. Une couche d'oxyde de surface ou un revêtement conduisent donc aussi à un comportement capacitif. L'impédance d'un condensateur plan  $Z_C$  de capacité  $C$  s'exprime

$$Z_C = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{Équation 17}$$

$$\text{Où } C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{\delta} \quad \text{Équation 18}$$



Avec  $C$  la capacité,  $\varepsilon$  la constante diélectrique du matériau,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide ( $8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ),  $A$  l'aire et  $\delta$  l'épaisseur du diélectrique.

En mesurant l'impédance d'un substrat revêtu il est ainsi possible, sous réserve de connaître son épaisseur, de déterminer l'évolution de la constante diélectrique d'un revêtement au cours du temps d'immersion.

Dans le cas des revêtements recouvrant la surface de l'électrode, le comportement capacitif n'est cependant pas toujours parfait ; l'impédance peut donc être exprimée par un élément à phase constante (CPE pour *Constant Phase Element* en anglais) qui traduit l'écart à l'idéalité.

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \text{Équation 19}$$

Où  $Q$  et  $\alpha$  sont deux paramètres par définition indépendants de la fréquence. Pour une capacité pure,  $\alpha = 1$  et  $Q = C$ . Lorsque  $0 < \alpha < 1$ ,  $Q$  s'exprime en  $\text{s}^\alpha \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  ou en  $\text{F} \cdot \text{s}^{\alpha-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Plus de détail sur la signification de ces éléments à phase constante, la façon de les obtenir ou de les modéliser sont donnés dans l'annexe 2.

- Les réactions d'oxydation ou de réduction à la surface de l'électrode sont des processus faradiques plus lents qui sont détectables en impédance à des fréquences plus basses. Ces réactions électrochimiques comportent plusieurs étapes, le **transfert de charge**, la **diffusion** (dans la solution ou dans le revêtement), l'**adsorption** et la désorption des composés impliqués...

Chacun de ces phénomènes est théoriquement visible sur les diagrammes d'impédance (différentes constantes de temps pour différentes fréquences) mais en pratique sur des systèmes complexes, les contributions se chevauchent, rendant l'interprétation souvent difficile.

### IV.2.3. Interprétation des données obtenues par SIE

Pour interpréter correctement des mesures d'impédances, il est dans un premier temps indispensable d'identifier au cas par cas les phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Pour ce faire, différents traitements graphiques peuvent être utilisés afin de déterminer des grandeurs caractéristiques comme  $R_{\text{el}}$ ,  $C$ ,  $\alpha$ ,  $Q$ , ... L'étape suivante est ensuite l'établissement de **circuits électriques équivalents** permettant de modéliser les diagrammes d'impédance et ainsi d'obtenir de manière plus précise des grandeurs comme la résistance de transfert de charge ou la résistivité d'un

revêtement. En effet, par analogie avec une impédance électrique, chaque phénomène électrochimique peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine). Correctement placés en série ou en parallèle, ils peuvent ainsi modéliser le système d'étude. Toutes les informations nécessaires à la compréhension du traitement des données d'impédance sont données en annexe 2 ; y sont détaillées les conditions de mesures, les différentes analyses graphiques utilisées pour obtenir ces grandeurs caractéristiques, ainsi que quelques explications concernant la modélisation des systèmes électrochimiques par des circuits équivalents.

### Evaluation du pouvoir protecteur d'un revêtement

Une première estimation des performances peut être faite en comparant, comme l'a fait Van Ooij<sup>173</sup>, la valeur de l'impédance à basse fréquence. Plus cette dernière est élevée, meilleure est la protection. La Figure 30 représente ainsi les diagrammes de Bode obtenus pour des films à base de bis-silane non traités et ayant vieilli à température ambiante pendant des temps différents. Les auteurs mettent ainsi en évidence une densification du réseau sensible à l'humidité ambiante. Cette simple lecture de diagramme (aussi évoquée Figure 15) permet de comparer des échantillons entre eux ou un même échantillon au cours du temps d'immersion.

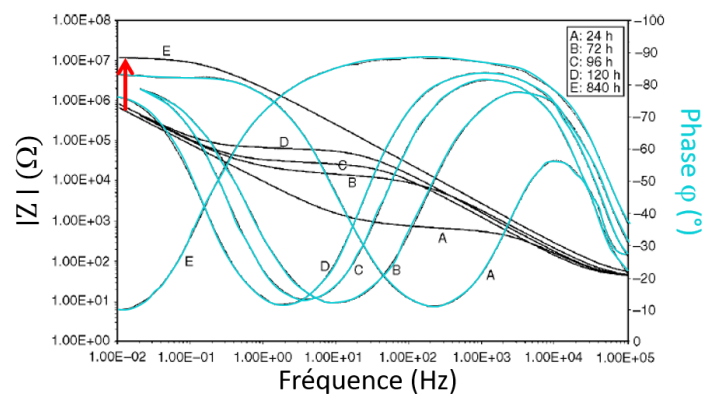


Figure 30 : Diagrammes de Bode obtenus pour des échantillons d'AA 2024 T3 revêtus par un film de bis-silane. Sont comparés différents temps de vieillissement des échantillons à température ambiante avant les mesures dans  $K_2SO_4$  0,5 M. D'après Van Ooij<sup>173</sup>

Afin d'affiner l'analyse, la plupart des auteurs utilisent ensuite des circuits équivalents pour simuler leurs données expérimentales. En fonction du système, le circuit peut changer au cours du temps (apparition de nouvelles contributions) où être conservé. Van Ooij propose ainsi 3 circuits différents prenant en compte la résistance de l'électrolyte, l'impédance du film à base de silanes, l'impédance de la couche d'oxyde native et dans le cas où est expérimentalement observé une nouvelle constante de temps, l'impédance d'une couche intermédiaire entre l'oxyde et le revêtement (Figure 31). A

partir de ces modèles, l'évolution des paramètres comme la résistance ou la capacité d'un revêtement peut être suivie au cours du temps d'immersion.

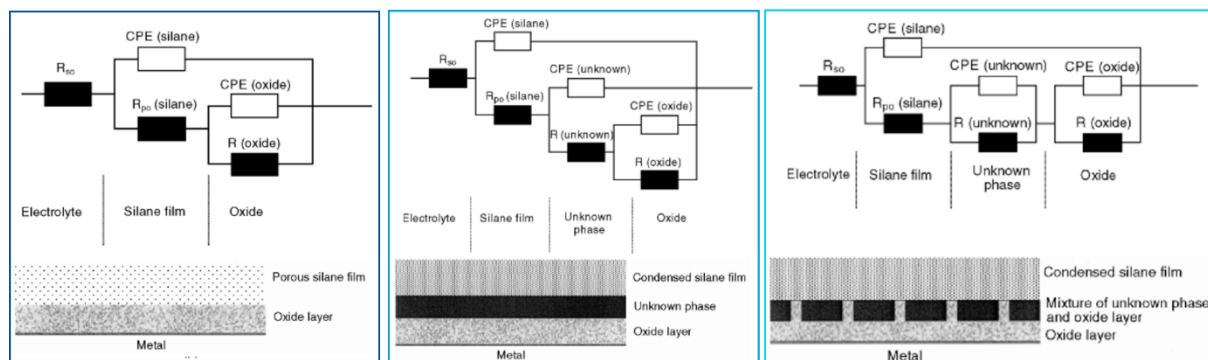


Figure 31 : Circuits équivalents proposés par Van Ooij<sup>173</sup> pour modéliser les diagrammes d'impédance.

L'exemple de Van Ooij<sup>173</sup> choisi ici permet simplement d'illustrer la méthodologie et les moyens utilisés pour récupérer des informations physico-chimiques. Il existe bien évidemment de nombreux autres exemples de circuits équivalents, considérant la double couche à la surface du métal, la résistance dans les pores du revêtement,...

#### Evaluation de l'épaisseur (ou de la constante diélectrique) d'un matériau

La SIE peut aussi être mise à profit pour suivre la **variation de l'épaisseur** d'une couche d'oxyde au cours du temps d'immersion<sup>174</sup>. En effet, la capacité mesurée peut être reliée à l'épaisseur et la constante diélectrique d'une couche (Équation 18). Utiliser cette relation implique cependant de connaître la constante diélectrique du matériau étudié et de faire l'hypothèse qu'elle reste constante au cours du temps.

#### Evaluation du gonflement du revêtement

Dans d'autres travaux comme ceux de Nguyen *et al.*<sup>160</sup> la SIE est aussi utilisée pour évaluer le **gonflement de polymères**. Afin de vérifier la validité de leur modèle<sup>175</sup>, ils comparent ainsi les valeurs de  $\epsilon_w$  (constante diélectrique du matériaux immergé dans l'eau) obtenues expérimentalement à partir de la capacité complexe (Équation 18 et Annexe 2) et mathématiquement en considérant une distribution de résistivité à l'intérieur de la couche (Figure 32- a). Plusieurs modèles comme celui de Brasher et Kingsbury<sup>176</sup> ont été proposés pour déterminer la prise en eau des matériaux à partir de leur constante diélectrique. Nguyen *et al.* utilisent donc ensuite des mesures gravimétriques comme comparaison afin d'estimer le gonflement par un modèle cohérent (Figure 32-b). Cet apport de l'impédance s'avère donc particulièrement intéressant dans le cadre de cette thèse, cette méthodologie sera donc plus détaillée dans le chapitre 3.

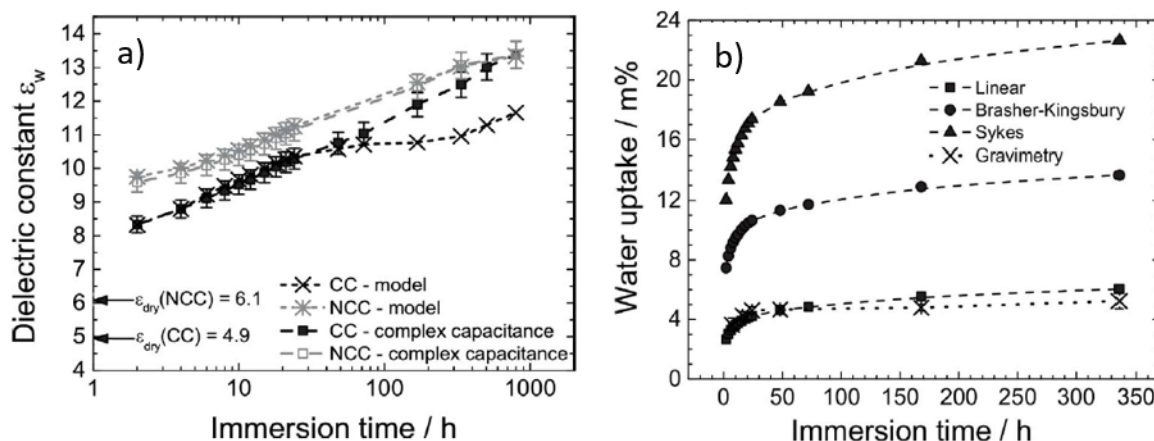


Figure 32 : (a) Evolution de la constante diélectrique de revêtements polymériques (Bisphenol A-epoxy et polyaminoamide) contenant des nanoparticules de  $TiO_2$  et de  $SiO_2$  avec du  $SrCrO_4$  (CC) ou sans (NCC). (b) Evolution de la prise en eau de ces échantillons déterminée à partir des mesures d'impédance par différentes lois et par gravimétrie.<sup>160</sup>

Si l'impédance est une technique puissante, il faut cependant **rester vigilant lors du traitement des données**. En effet, ajouter des contributions dans un circuit équivalent permet toujours d'obtenir une bonne corrélation avec les courbes expérimentales. Cependant, la signification physique de tous ces paramètres n'est pas forcément évidente. Le CPE par exemple, introduit dans les modèles pour illustrer l'écart à l'idéalité des systèmes par rapport à une capacité pure est un élément extrêmement flexible permettant d'ajuster facilement les diagrammes. Il est cependant parfois difficile de lui trouver une signification physique. Il est communément admis que ce comportement CPE serait dû à des inhomogénéités dans le revêtement mais certains auteurs se contentent d'appliquer un modèle sans prendre de recul. D'autres comme Musiani *et al.*<sup>177</sup> ont montré qu'une distribution de résistivité dans l'épaisseur du revêtement (modèle de loi de puissance développé dans l'annexe 2) pouvait expliquer ce comportement CPE. Si cette hypothèse semble convenir pour quelques systèmes<sup>178,179</sup>, il est important de garder à l'esprit qu'il n'est pas forcément universel car tous ne se comportent pas de la même façon.

Revenons maintenant à la relation entre la capacité, l'épaisseur et la constante diélectrique d'un revêtement (Équation 18), qui peut par exemple être utilisée pour suivre la variation de l'épaisseur d'une couche au cours du temps d'immersion sous réserve de connaître sa constante diélectrique. Si elle est, pour beaucoup de matériaux, référencée dans la littérature, elle peut varier en fonction des conditions de mesures ou de l'état (cristallographique, hydratation,...) il est donc parfois compliqué de trouver une valeur précise. Dans le cas de revêtements hybrides de composition complexe, les constantes diélectriques ne sont pas forcément référencées. Finalement, considérer  $\epsilon$  comme constante malgré d'éventuels phénomènes d'hydratation est une approximation qui dans beaucoup

de cas peut être discutable. A l'inverse, étudier le gonflement via la variation de la constante diélectrique implique de connaître précisément l'épaisseur des revêtements.

Afin d'interpréter correctement des données d'impédance, il est important de garder du recul sur les modèles mathématiques qui sont parfois durs à corrélérer avec des phénomènes physico-chimiques et de garder à l'esprit que les approximations faites ( $\epsilon$  constante,...) peuvent induire des erreurs. C'est pourquoi coupler des méthodes d'analyse est indispensable pour avoir une vision globale des systèmes étudiés.

### **Bilan :**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation du système électrochimique étudié. On applique un potentiel sinusoïdal de faible amplitude à un système et on mesure sa réponse en courant.

Effectuer ces mesures dans une **large gamme de fréquence** (100 kHz à 10 mHz) permet de séparer les phénomènes temporels qui peuvent être :

- La résistance de l'électrolyte
- Les propriétés du revêtement ou de la couche d'oxyde native (capacité, épaisseur, constante diélectrique, pouvoir protecteur)
- La capacité de la double couche électrique à la surface du métal
- Les réactions faradiques (oxydation / réduction) impliquant plusieurs étapes élémentaires (transfert de charge, diffusion, adsorption).

Une analyse graphique appropriée et l'utilisation de **circuits électriques équivalents** permettent d'identifier et de déterminer la contribution de ces paramètres physico-chimiques à l'impédance globale.

La SIE est une technique reconnue et éprouvée pour l'étude des propriétés anticorrosion car elle est sensible et permet une caractérisation poussée des systèmes. La **signification physique** des modèles obtenus n'est cependant pas toujours évidente à trouver, il est donc important de garder du recul sur l'interprétation des résultats. Afin d'avoir une compréhension globale et cohérente des systèmes et d'affiner les modèles, il est donc primordial de coupler les techniques d'analyses.

## V. Conclusion et philosophie du travail

### V.1. Problématique

L'alliage d'aluminium 2024 T3 est utilisé dans l'aéronautique pour sa légèreté et ses bonnes propriétés mécaniques. Riche en éléments d'alliage comme le cuivre ou le magnésium, il présente une **microstructure hétérogène** qui le rend cependant particulièrement **sensible à la corrosion**. En effet, la différence de potentiel entre les différents éléments génère un couplage galvanique qui provoque la dissolution de la matrice d'aluminium au contact des particules intermétalliques. De plus, en présence de chlorures, la couche d'oxyde passive présente à la surface de l'aluminium a tendance à se fragiliser provoquant la formation de piqûres.

De manière générale, la corrosion se produit à l'interface avec le métal en présence d'**eau**, d'**oxygène** ou de **chlorures**. Pour l'empêcher ou du moins limiter ces phénomènes de corrosion, il est indispensable de développer des **revêtements protecteurs**. Aujourd'hui, ce sont des revêtements à trois couches qui sont utilisés dans l'aéronautique : une couche de conversion chromique, un primaire de peinture et une peinture de finition. Les deux premières sont chargées en Cr<sup>VI</sup>, **inhibiteur de corrosion** le plus efficace connu à ce jour. Cependant, le Cr<sup>VI</sup> est toxique et son utilisation est fortement contrôlée par la réglementation européenne. Il devient donc primordial de trouver de quoi le remplacer.

Dans cette optique, la recherche sur les revêtements anticorrosion suit deux axes principaux :

- Le développement de **films denses barrières** ayant pour but d'empêcher l'initiation de la corrosion en limitant la diffusion des espèces corrosives. Ces revêtements dits **passifs** sont généralement des films **denses fortement réticulés, hydrophobes et résistants à l'hydrolyse**.
- L'incorporation **d'inhibiteurs de corrosions moins toxiques** que les chromates dans des revêtements dits **actifs**, permettant de limiter la propagation de la corrosion. Bien que moins efficaces, différents inhibiteurs inorganiques comme les sels de lanthanides susceptibles de former à la surface du métal une couche d'oxyde protectrice ou des molécules organiques complexant l'aluminium ou le cuivre ont montré des résultats prometteurs.

**Un des objectifs de ce travail de thèse est donc de synthétiser de nouveaux revêtements anticorrosion répondant au cahier des charges de l'aéronautique :**

- Bonne adhésion sur le substrat
- Bonne adhésion des couches supérieures en cas de système multicouches
- Protection efficace : bonnes propriétés barrières
- Protection durable :
  - o Bonnes propriétés mécaniques
  - o Utilisation d'inhibiteurs de corrosion
- Procédé de dépôt adaptable industriellement
  - o Grandes surfaces
  - o Peu coûteux
  - o Détection visuelle rapide de la présence du film
  - o Traitement post dépôt rapide et ne dégradant pas les propriétés mécaniques de l'alliage 2024 T3
- Matériau compatible avec la réglementation REACH
  - o Pas de chromates ou d'autres composés toxiques
  - o Limiter l'émission de composés toxiques : synthèse sans solvant organique.

## V.2. Nos outils

La **chimie sol-gel**, appliquée à la synthèse de **matériaux hybrides organiques/inorganiques** a démontré une certaine efficacité lors la synthèse de revêtements anticorrosion. En effet, cette chimie permet d'apporter une bonne adhérence sur le substrat et de relativement bonnes propriétés mécaniques grâce à la composante inorganique tout en conservant une bonne flexibilité et une certaine hydrophobicité grâce à la composante organique. L'immense diversité de précurseurs hybrides permet la synthèse d'une multitude de revêtements denses, interpénétrés à l'échelle nanométrique et présentant les propriétés requises pour un film barrière.

Pour **optimiser la synthèse des revêtements**, il est important de pouvoir les caractériser, pendant leur préparation et en conditions d'utilisation. L'**ellipsométrie**, basée sur l'interaction de la lumière avec les matériaux permet d'avoir accès aux propriétés optiques et aux épaisseurs des revêtements. Sensible aux variations de composition et de densité, elle s'avère une technique de choix pour la caractérisation *in situ* des revêtements. Surtout utilisée dans d'autres domaines que la corrosion, elle permet par exemple de caractériser la porosité de films minces, le gonflement en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide, l'hydrolyse, la condensation ou la cristallisation.

Pour **évaluer les propriétés anticorrosion**, il est nécessaire de détecter les réactions électrochimiques se produisant à l'interface avec le métal ainsi que d'évaluer la prise en eau ou les propriétés barrières des revêtements. Pour cela, la **spectroscopie d'impédance électrochimique**, basée sur la mesure de la réponse en courant d'un système suite à l'application d'un potentiel a fait ses preuves. Elle permet grâce à des traitements graphiques adaptés et à des modèles de circuits équivalents d'accéder à différents paramètres physico-chimiques comme la capacité des revêtements, des résistances de transfert de charge,...

Chacune de ces deux techniques spectroscopiques est cependant basée sur des modèles mathématiques ; conserver un œil critique et trouver une signification physique à tous les paramètres obtenus est donc indispensable. De manière générale, avoir trop d'inconnues alourdi les modèles et induit des incertitudes. C'est pourquoi, coupler les techniques d'analyses pour vérifier et affiner les résultats est souvent nécessaire. La gamme d'analyse de la SIE est comprise entre 10 mHz et 100 kHz (dans ce travail), celle de l'ellipsométrie autour des THz (UV-vis-proche IR) ; les propriétés diélectriques des revêtements ne sont donc pas directement comparables (Figure 33) mais le **second objectif de cette thèse est de coupler ces deux techniques pour approfondir la compréhension des systèmes synthétisés (durabilité et protection contre la corrosion)**. La Figure 34 récapitule les principales informations pouvant être obtenues grâce à l'ellipsométrie et la spectroscopie d'impédance.

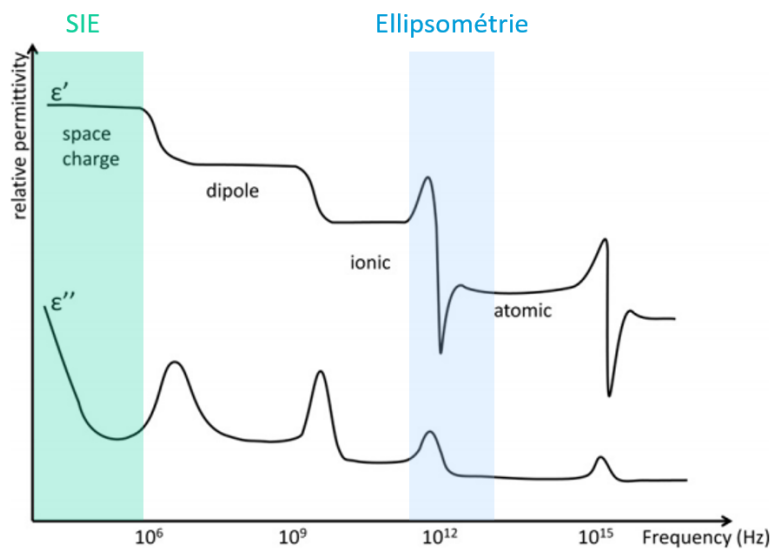


Figure 33 : Gammes de fréquences de la spectroscopie d'impédance électrochimique et de l'ellipsométrie.



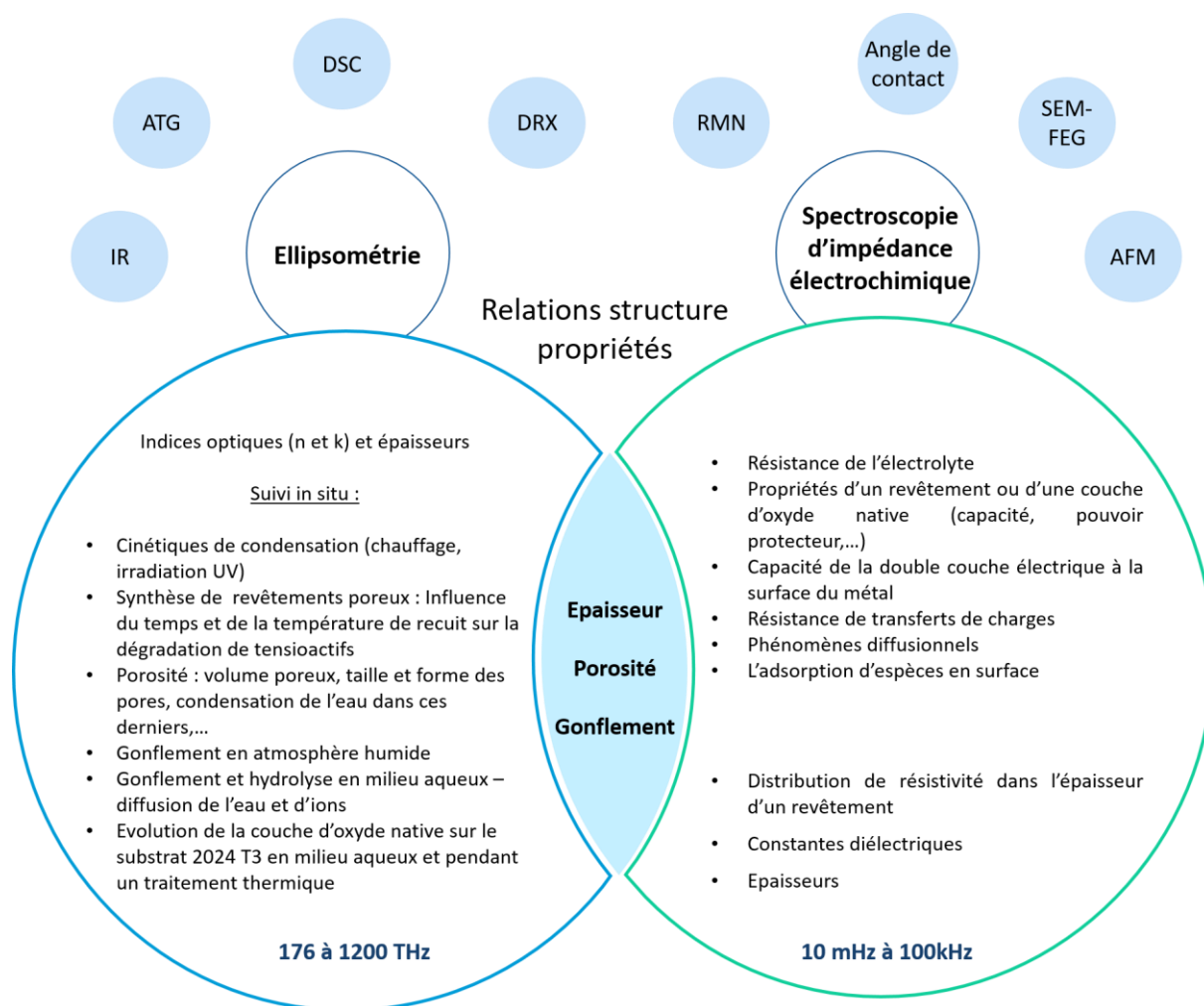


Figure 34 : Schéma illustrant la complémentarité de l'ellipsométrie et de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### V.3. Notre démarche – Philosophie du travail

Comme énoncé précédemment, les revêtements passifs sont généralement des matériaux denses, hydrophobes et non hydrolysables ayant pour but de protéger la surface des espèces agressives en jouant un rôle barrière. Cependant un revêtement 100% imperméable n'existe pas et en cas de rupture, le substrat devient directement exposé. C'est pourquoi, l'incorporation d'inhibiteurs de corrosion est indispensable pour la synthèse de revêtements durables et performants. Ces inhibiteurs, pouvant être sélectivement relargués lorsque la couche est endommagée diffusent alors du revêtement jusqu'à la surface du métal pour le protéger. Cependant ces inhibiteurs auront du mal à diffuser dans un matériau dense, synthétisé pour ne pas laisser passer l'eau ou les chlorures.

Dans l'optique de favoriser leur diffusion, il est possible d'imaginer encapsuler des inhibiteurs de corrosion dans des matériaux poreux. Ces derniers possédant de mauvaises propriétés mécaniques et de mauvaises propriétés barrières, doivent impérativement être intégrés dans un système

multicouches. Cette approche, choisie pour le projet AERO<sup>2</sup> financé par l'ANR<sup>180</sup> sera donc celle adoptée pour ces travaux de thèse (Figure 35)

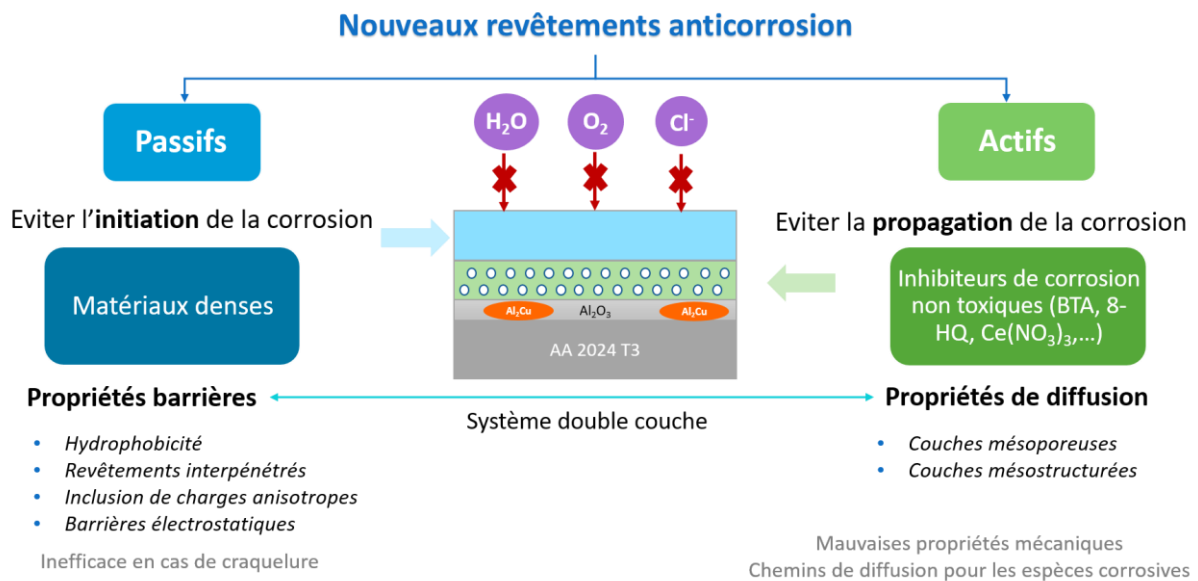


Figure 35 : Démarche adoptée pour la synthèse de revêtements anticorrosion bicouches.

Afin d'en optimiser les propriétés, chacun des matériaux doit être synthétisé et caractérisé indépendamment avant que le système bicouche soit construit. Une fois chaque synthèse optimisée, les propriétés anticorrosion des revêtements sur l'alliage 2024 T3 doivent être évaluées. C'est cet axe qui a été choisi pour la rédaction de ce manuscrit.

Le **chapitre 2** sera consacré à la formulation des revêtements, mésoporeux et denses. L'influence du taux d'hydrolyse, des ratios entre les précurseurs et des traitements post-dépôts sur l'adhésion et la microstructure a été étudiée. Dans ce chapitre, c'est l'optimisation des synthèses dans un premier temps effectuées sur substrats de silicium qui sera présentée. L'accent sera porté sur l'ellipsométrie *in situ* qui nous a permis de caractériser la porosité, la condensation, le gonflement en atmosphère humide et en milieu aqueux des revêtements.

Au cours de cette thèse, un effort a été fait pour aussi caractériser les revêtements directement sur le substrat métallique. L'objectif du **chapitre 3** est donc de présenter les propriétés du substrat nu puis protégé par les revêtements mis au point. Des informations sur l'évolution des matériaux déposés sur substrat d'aluminium au contact d'un électrolyte ont été mesurées par ellipsométrie *in situ* et les propriétés anti corrosion ont été évaluées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans ce chapitre, la méthodologie mise au point pour déterminer précisément les épaisseurs des revêtements ainsi que l'évolution de leurs propriétés diélectriques sera présentée.

## Références

1. Vignes, J.-L., Gilles, A. & Kapala, F. Aluminium - L'Élémentarium. Available at: <https://www.lelementarium.fr/element-fiche/aluminium/>. (Accessed: 11th March 2019)
2. Vargel, C. *Corrosion de l'aluminium*. (Dunod, 1999).
3. Keinborg, M. L'élaboration de l'aluminium de Sainte Claire Deville à nos jours. *Actual. Chim.* (1983).
4. Stucky, M. Traitements thermiques des alliages d'aluminium matériel et recommandations. *Tech. l'ingénieur* (2011).
5. Boisier, G. Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couches d'anodisation colmatées. *Thèse de doctorat, université de Toulouse* (Université de Toulouse, 2008). doi:2008INPT024G
6. Guillaumin, V. & Mankowski, G. Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. *Corros. Sci.* **41**, 421–438 (1999).
7. Prieto Yespica, W. J. Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium. (Université de Toulouse, 2012).
8. Buchheit, R. G., Grant, R. P., Hlava, P. F., McKenzie, B. & Zender, G. L. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al<sub>2</sub>CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2621 (1997).
9. Jakab, M. A., Little, D. A. & Scully, J. R. Experimental and Modeling Studies of the Oxygen Reduction Reaction on AA2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **152**, B311 (2005).
10. Boag, A. *et al.* How complex is the microstructure of AA2024-T3? *Corros. Sci.* **51**, 1565–1568 (2009).
11. Hughes, A. E. *et al.* Sheet AA2024-T3: A new investigation of microstructure and composition. *Surf. Interface Anal.* **42**, 334–338 (2010).
12. Dubost, B. & Sainfort, P. Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium. *Tech. l'ingénieur* **33**, 0–37 (1991).
13. Crolet, J.-L. & Béranger, G. Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages. *Tech. l'ingénieur* **33**, 0–21 (1998).
14. Reboul, M. Corrosion des alliages d'aluminium. *Tech. l'ingénieur* **33**, 1–37 (2005).
15. Landolt, D. *Corrosion and surface chemistry of metals. Choice Reviews Online* **45**, (2007).
16. Hélie, M. *Matériaux métalliques phenomenes de corrosion*.
17. JORCIN, J.-B. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu. *Revue d'Économie Régionale & Urbaine* (2007). doi:10.3917/reru.071.0139
18. Bellenger, F., Mazille, H. & Idrissi, H. Use of acoustic emission technique for the early detection of aluminum alloys exfoliation corrosion. *NDT E Int.* **35**, 385–392 (2002).
19. Glenn, A. M. *et al.* Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation. *Corros. Sci.* **53**, 40–50 (2011).

20. Hughes, A. E., Parvizi, R. & Forsyth, M. Microstructure and corrosion of AA2024. *Corros. Rev.* **33**, 1–30 (2015).
21. Pourbaix, M. *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C.* (1963).
22. Reboul, M. C., Warner, T. J., Mayet, H. & Baroux, B. A ten step mechanism for the pitting corrosion of aluminium alloys. *Corros. Rev.* **15**, 471–496 (1997).
23. Monget, J. Elaboration et caractérisation de revêtements fonctionnels hybrides pour l'aéronautique. (université Pierre et Marie Curie, 2010).
24. Birbilis, N. & Buchheit, R. G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **152**, B140 (2005).
25. Birbilis, N. & Buchheit, R. G. Investigation and Discussion of Characteristics for Intermetallic Phases Common to Aluminum Alloys as a Function of Solution pH. *J. Electrochem. Soc.* **155**, C117 (2008).
26. Li, J. F., Ziqiao, Z., Na, J. & Chengyu, T. Localized corrosion mechanism of 2xxx-series Al alloy containing S(Al<sub>2</sub>CuMg) and  $\theta'$ (Al<sub>2</sub>Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1. *Mater. Chem. Phys.* **91**, 325–329 (2005).
27. Buchheit, R. G. A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3994 (1995).
28. Urushino, K. & Sugimoto, K. Stress-corrosion cracking of aged AlCuMg alloys in NaCl solution. *Corros. Sci.* **19**, (1979).
29. Boag, A. *et al.* Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment. *Corros. Sci.* **52**, 90–103 (2010).
30. Zhang, X., Hashimoto, T., Lindsay, J. & Zhou, X. Investigation of the de-alloying behaviour of  $\theta$ -phase (Al<sub>2</sub>Cu) in AA2024-T351 aluminium alloy. *Corros. Sci.* **108**, 85–93 (2016).
31. Lacroix, L., Ressler, L., Blanc, C. & Mankowski, G. Statistical Study of the Corrosion Behavior of Al<sub>2</sub>CuMg Intermetallics in AA2024-T351 by SKPFM. *J. Electrochem. Soc.* **155**, C8 (2007).
32. Hashimoto, T. *et al.* Investigation of dealloying of S phase (Al<sub>2</sub> CuMg) in AA 2024-T3 aluminium alloy using high resolution 2D and 3D electron imaging. *Corros. Sci.* **103**, 157–164 (2015).
33. Buchheit, R. G., Martinez, M. A. & Montes, L. P. Evidence for Cu Ion Formation by Dissolution and Dealloying the Al<sub>2</sub>CuMg Intermetallic Compound in Rotating Ring-Disk Collection Experiments. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 119 (2000).
34. Dimitrov, N., Mann, J. A. & Sieradzki, K. Copper Redistribution during Corrosion of Aluminum Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 98 (1999).
35. Vukmirovic, M. B., Dimitrov, N. & Sieradzki, K. Dealloying and Corrosion of Al Alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **149**, B428 (2002).
36. Jorcin, J.-B., Blanc, C., Pébère, N., Tribollet, B. & Vivier, V. Galvanic Coupling Between Pure Copper and Pure Aluminum Experimental Approach and Mathematical Model. *J. Electrochem. Soc.* **155**, C46–C51 (2008).
37. Joma, S., Sancy, M., Sutter, E. M. M., Tran, T. T. M. & Tribollet, B. Incongruent dissolution of copper in an Al-Cu assembling. Influence of local pH changes. *Surf. Interface Anal.* **45**, 1590–1596 (2013).

38. Lacroix, L., Ressler, L., Blanc, C. & Mankowski, G. Combination of AFM, SKPFM, and SIMS to Study the Corrosion Behavior of S-phase particles in AA2024-T351. *J. Electrochem. Soc.* **155**, C131 (2008).
39. Boag, A., Hughes, A. E., Glenn, A. M., Muster, T. H. & McCulloch, D. Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. *Corros. Sci.* **53**, 17–26 (2011).
40. Hughes, A. E. *et al.* Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion. *Corros. Sci.* **53**, 27–39 (2010).
41. Comyn, J. *et al.* *Polymer permeability*. (1985).
42. Matson, S. L., Lopez, J. & Quinn, a. Separation of gases with synthetic membranes-Review Article. *Chem. Eng. Sci.* **38**, 503–524 (1983).
43. Sangaj, N. S. & Malshe, V. C. Permeability of polymers in protective organic coatings. *Prog. Org. Coatings* **50**, 28–39 (2004).
44. Croll, S. G. Electrolyte transport in polymer barrier coatings: perspectives from other disciplines. *Prog. Org. Coatings* **124**, 41–48 (2018).
45. Hayward, D. *et al.* The cure and diffusion of water in halogen containing epoxy/amine thermosets. *Polymer (Guildf)*. **38**, 1151–1168 (1997).
46. Takeshita, Y., Becker, E., Sakata, S., Miwa, T. & Sawada, T. States of water absorbed in water-borne urethane/epoxy coatings. *Polymer (Guildf)*. **55**, 2505–2513 (2014).
47. Soles, C. L. & Yee, A. F. Discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **38**, 792–802 (2000).
48. Newey, H. A., Busso, C. J., Wedgewood, A. R. & Beck, T. R. Transport and related properties of paint films. I. Composition and structure. *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 675–694 (1985).
49. Thomas, N. L. The barrier properties of paint coatings. *Prog. Org. Coatings* **19**, 101–121 (1991).
50. Cui, Y., Kumar, S., Rao Kona, B. & Van Houcke, D. Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites. *RSC Adv.* **5**, 63669–63690 (2015).
51. Rhim, J.-W., Park, H.-M. & Ha, C.-S. Bionanocomposites for Food Packaging Applications. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 363–379 (2013).
52. Yang, Z., Ma, X.-H. & Tang, C. Y. Recent development of novel membranes for desalination. *Desalination* **434**, 37–59 (2018).
53. Tagliacuzzi, M. & Szleifer, I. Transport mechanisms in nanopores and nanochannels: Can we mimic nature? *Mater. Today* **18**, 131–142 (2015).
54. Nakamura, I., Shi, A. C. & Wang, Z. G. Ion solvation in liquid mixtures: Effects of solvent reorganization. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 1–5 (2012).
55. Keith, J. R., Mogurampelly, S., Wheatle, B. K. & Ganesan, V. Influence of side chain linker length on ion-transport properties of polymeric ionic liquids. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **55**, 1718–1723 (2017).
56. Sarkar, S., Sengupta, A. K. & Prakash, P. The Donnan membrane principle: Opportunities for sustainable engineered processes and materials. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 1161–1166 (2010).

57. Leung, K., Rempe, S. B. & Lorenz, C. D. Salt permeation and exclusion in hydroxylated and functionalized silica pores. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 1–4 (2006).
58. Hughes, A. E., Cole, I. S., Muster, T. H. & Varley, R. J. Designing green , self-healing coatings for metal protection. *NPG asia Mater.* **2**, 143–151 (2010).
59. Zee, M., Feickert, A. J., Kroll, D. M. & Croll, S. G. Cavitation in crosslinked polymers - Molecular dynamics simulations of network formation. *Prog. Org. Coatings* **83**, 55–63 (2015).
60. Astorg, A. Nouveaux traitements de surface anti-corrosion à base de sol-gel dans le domaine des matériaux du nucléaire : application au cas du générateur de vapeur. (Université Pierre et Marie Curie, 2017).
61. Spengler, E., Margarit, I. C. P. & Mattos, O. R. On the relation between adherence of a paint film and corrosion protection. *Electrochim. Acta* **38**, 1999–2003 (1999).
62. Socomore. Désoxydants aluminium sans chromate ni fluorure. Available at: <https://www.socomore.fr/actualites/desoxydants-aluminium-sans-chromate-ni-fluorure/>. (Accessed: 1st June 2019)
63. Patel, V. K. & Bhowmik, S. Plasma Processing of Aluminum Alloys to Promote Adhesion: A Critical Review. *Rev. Adhes. Adhes.* **5**, 79–104 (2017).
64. Fiaud, C. Inhibiteurs de corrosion. *Tech. l'Ingenieur* **33**, 1–14 (1990).
65. Breslin, C. B., Treacy, G. & Carroll, W. M. Studies on the passivation of aluminium in chromate and molybdate solutions. *Corros. Sci.* **36**, 1143–1154 (1994).
66. Kolics, A., Besing, A. S. & Wieckowski, A. Interaction of Chromate Ions with Surface Intermetallics on Aluminum Alloy 2024-T3 in NaCl Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **148**, B322 (2002).
67. Kendig, M. W. & Buchheit, R. G. Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings. *Corrosion* **59**, 379–400 (2003).
68. Zhao, J. *et al.* Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3. *Surf. Coatings Technol.* **140**, 51–57 (2001).
69. Kendig, M., Jeanjaquet, S., Addison, R. & Waldrop, J. Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. *Surf. Coatings Technol.* **140**, 58–66 (2001).
70. Lopez-Garrity, O. & Frankel, G. S. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Sodium Molybdate. *J. Electrochem. Soc.* **161**, C95–C106 (2013).
71. Badawy, W. A., Al-Kharafi, F. M. & El-Azab, A. S. Electrochemical behaviour and corrosion inhibition of Al, Al-6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions. *Corros. Sci.* **41**, 709–727 (1999).
72. Rehim, S. S. A., Hassan, H. H. & Amin, M. A. Corrosion and corrosion inhibition of Al and some alloys in sulfate solutions containing halide ions investigated by impedance technique. *Appl. Surf. Sci.* **187**, 279–290 (2002).
73. Konno, H., Kobayashi, S., Takahashi, H. & Nagayama, M. The hydration of barrier oxide films on Al and its inhibition by chromate and phosphate ions. *Corros. Sci.* **22**, 913–923 (1982).
74. Guan, H. & Buchheit, R. G. Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 by vanadate conversion coatings. *Corrosion* **60**, 284–296 (2004).

75. Iannuzzi, M., Young, T. & Frankel, G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates. *J. Electrochem. Soc.* **153**, B533 (2006).
76. Bethencourt, M., Botana, F. J., Calvino, J. J., Marcos, M. & Rodriguez-Chacon, M. A. Lanthanide compounds as environmentally friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys : a review. *Corros. Sci.* **40**, 1803–1819 (1998).
77. Hinton, B. R. W. Hinton 1992 - Corrosion inhibition with rare earth metal salts.pdf. *J. Alloys Compd.* **180**, 15–25 (1992).
78. Yasakau, K. A., Zheludkevich, M. L., Karavai, O. V. & Ferreira, M. G. S. Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024. *Prog. Org. Coatings* **63**, 352–361 (2008).
79. Yasakau, K. A. *et al.* Mechanisms of localized corrosion inhibition of AA2024 by cerium molybdate nanowires. *J. Phys. Chem. C* **117**, 5811–5823 (2013).
80. Rosero-Navarro, N. C., Pellice, S. A., Durán, A. & Aparicio, M. Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the protection of AA2024. *Corros. Sci.* **50**, 1283–1291 (2008).
81. Finšgar, M. & Milošev, I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. *Corros. Sci.* **52**, 2737–2749 (2010).
82. Zhang, D. Q., Gao, L. X. & Zhou, G. D. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group. *Corros. Sci.* **46**, 3031–3040 (2004).
83. Zheludkevich, M. L., Yasakau, K. A., Poznyak, S. K. & Ferreira, M. G. S. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. *Corros. Sci.* **47**, 3368–3383 (2005).
84. Cabral, A., Duarte, R. G., Montemor, M. F., Zheludkevich, M. L. & Ferreira, M. G. S. Analytical characterisation and corrosion behaviour of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulphide pre-treated AA2024-T3. *Corros. Sci.* **47**, 869–881 (2005).
85. Lamaka, S. V., Zheludkevich, M. L., Yasakau, K. A., Montemor, M. F. & Ferreira, M. G. S. High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy. *Electrochim. Acta* **52**, 7231–7247 (2007).
86. Marcelin, S. & Pébère, N. Synergistic effect between 8-hydroxyquinoline and benzotriazole for the corrosion protection of 2024 aluminium alloy : A local electrochemical impedance approach. *Corros. Sci.* **101**, 66–74 (2015).
87. Snihirova, D., Lamaka, S. V., Taheri, P., Mol, J. M. C. & Montemor, M. F. Comparison of the synergistic effects of inhibitor mixtures tailored for enhanced corrosion protection of bare and coated AA2024-T3. *Surf. Coatings Technol.* **303**, 342–351 (2016).
88. Umoren, S. A. & Solomon, M. M. Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **5**, (2016).
89. Raps, D. *et al.* Electrochemical study of inhibitor-containing organic-inorganic hybrid coatings on AA2024. *Corros. Sci.* **51**, 1012–1021 (2009).
90. Maia, F. *et al.* Corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules. *Chem. Eng. J.* **283**, 1108–1117 (2016).

91. Zhang, L., Liu, R. & Zhang, J. Organic – inorganic hybrid sol – gel coatings for corrosion protection of aluminum alloys. *Surf. Innov.* **4**, 51–69 (2016).
92. Kendig, M. W., Davenport, A. J. & Isaacs, H. S. The mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from x-ray absorption near edge spectroscopy (Xanes). *Corros. Sci.* **34**, 41–49 (1993).
93. Hughes, A. E., Taylor, R. J. & Hinton, B. R. W. Chromate conversion coatings on 2024 Al alloy. *Surf. Interface Anal.* **25**, 223–234 (1997).
94. Campestrini, P., Böhm, S., Schram, T., Terry, H. & Wit, J. H. W. De. Study of the formation of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminum alloy using spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films* **410**, 76–85 (2002).
95. Juffs, L., Hughes, A. E., Furman, S. & Paterson, P. J. K. The use of macroscopic modelling of intermetallic phases in aluminum alloys in the study of ferricyanide accelerated chromate conversion coatings. *Corros. Sci.* **44**, 1755–1781 (2002).
96. Safrany, J. S. Anodisation de l' aluminium et de ses alliages. *Tech. l'ingénieur* **33**, (2008).
97. Sørensen, P. A., Kiil, S., Dam-Johansen, K. & Weinell, C. E. Anticorrosive coatings: A review. *J. Coatings Technol. Res.* **6**, 135–176 (2009).
98. Sinko, J. Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. *Prog. Org. Coatings* **42**, 267–282 (2001).
99. SOCOSURF TCS / SOCOSURF PACS sans Cr(VI) homologués par Liebherr-Aerospace et Collins Aerospace. Available at: <https://www.socomore.fr/actualites/socosurf-tcs-socosurf-pacs-sans-crvi-homologues-par-liebherr-aerospace-et-collins-aerospace/>. (Accessed: 4th April 2019)
100. Socomore. Traitement de surface de l'aluminium - Gamme complète socomore de produits conformes REACH. (2017).
101. Osborne, J. Advanced Coating Systems for Air Force Aircraft. *A&M Environ. Technotes* **7**, 2002–2005 (2002).
102. Recloux, I. *et al.* Optimization of synthesis parameters of mesoporous silica sol-gel thin films for application on 2024 aluminum alloy substrates. *Appl. Surf. Sci.* **277**, 201–210 (2013).
103. Novak, B. M. Hybrid Nanocomposite Materials—between inorganic glasses and organic polymers. *Adv. Mater.* **5**, 422–433 (1993).
104. Kickelbick, G. *Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. Progress in Polymer Science* **28**, (2003).
105. Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M. & Nicole, L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials : from laboratory to market. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 696–753 (2011).
106. Nicole, L., Rozes, L. & Sanchez, C. Integrative approaches to hybrid multifunctional materials: from multidisciplinary research to applied technologies. *Adv. Mater.* **22**, 3208–3214 (2010).
107. Livage, J. Chimie douce: From shake-and-bake processing to wet chemistry. *New J. Chem.* **25**, 1 (2001).
108. Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259–341 (1988).



109. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol gel science - The physics and chemistry of sol-gel processing*. (1990).
110. Aelion, R., Loebel, A. & Eirich, F. Hydrolysis of Ethyl Silicate. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5705–5712 (1950).
111. Klein, L. C. Sol-gel processing of silicates. *Ann. Rev. Mater. Sci* **15**, 527–48 (1985).
112. Judeinstein, P. & Sanchez, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary Chemistry: Synthesis of Hybrid Materials. *J. Mater. Chem.* **6**, 511–525 (1996).
113. Chemin, N. *et al.* Structure and mechanical properties of mesostructured functional hybrid coatings based on anisotropic nanoparticles dispersed in poly(hydroxyethyl methacrylate). *Chem. Mater.* **20**, 4602–4611 (2008).
114. Figueira, R. B., Silva, C. J. R. & Pereira, E. V. Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *J. Coatings Technol. Res.* **12**, 1–35 (2014).
115. Sheffer, M., Groysman, A. & Mandler, D. Electrodeposition of sol-gel films on Al for corrosion protection. *Corros. Sci.* **45**, 2893–2904 (2003).
116. Metroke, T. L., Gandhi, J. S. & Apblett, A. Corrosion resistance properties of Ormosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy. *Prog. Org. Coatings* **50**, 231–246 (2004).
117. Ni, L. *et al.* Direct-to-metal UV-cured hybrid coating for the corrosion protection of aircraft aluminium alloy. *Corros. Sci.* **89**, 242–249 (2014).
118. Parkhill, R. L., Knobbe, E. T. & Donley, M. S. Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatment for AA2024T3. *Prog. Org. Coatings* **41**, 261–265 (2001).
119. Sakai, R. T. *et al.* Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. *Prog. Org. Coatings* **74**, 288–301 (2012).
120. Belon, C. *et al.* A simple method for the reinforcement of UV-cured coatings via sol-gel photopolymerization. *Macromol. Mater. Eng.* **296**, 509–516 (2011).
121. Melia, G. *et al.* Investigation of the mechanical and thermal fatigue properties of hybrid sol – gel coatings applied to AA2024 substrates. *J. Coatings Technol. Res.* (2016). doi:10.1007/s11998-016-9821-5
122. D.J. Wesolowski *et al.* *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures - Solubility and Surface Adsorption Characteristics of Metal Oxides to High Temperature. Chapter 14* (2004). doi:10.2172/821956
123. Voevodin, N. N. *et al.* An organically modified zirconate film as a corrosion-resistant treatment for aluminum 2024-T3. *Prog. Org. Coatings* **41**, 287–293 (2001).
124. SOCOGEL A0104 : Protection anti-corrosion et promoteur d'adhérence sans chromates. Available at: <https://socomore.fr/shop/revetement/promotion-dadherence/socogel-a0104-2/>. (Accessed: 15th May 2019)
125. Arkles, B., Pan, Y., Larson, G. L. & Singh, M. Enhanced Hydrolytic Stability of Siliceous Surfaces Modified with Pendant Dipodal Silanes. *Chem. a Eur. J.* **20**, 9442–9450 (2014).

126. Zhu, D. & van Ooij, W. J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: Corrosion of AA 2024-T3. *Corros. Sci.* **45**, 2177–2197 (2003).
127. Wang, P. & Schaefer, D. W. Salt Exclusion in Silane-Laced Epoxy Coatings. *Langmuir* **26**, 234–240 (2010).
128. Dun, Y., Zhao, X., Tang, Y., Dino, S. & Zuo, Y. Microstructure and corrosion resistance of a fluorosilane modified silane-graphene film on 2024 aluminum alloy. *Appl. Surf. Sci.* **437**, 152–160 (2018).
129. Jung, J. I., Jae, Y. B. & Bae, B. S. Characterization and mesostructure control of mesoporous fluorinated organosilicate films. *J. Mater. Chem.* **14**, 1988–1994 (2004).
130. Wu, K. H., Chao, C. M., Yeh, T. F. & Chang, T. C. Thermal stability and corrosion resistance of polysiloxane coatings on 2024-T3 and 6061-T6 aluminum alloy. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 5782–5788 (2007).
131. Yuan, X., Yue, Z. F., Chen, X., Wen, S. F. & Li, L. Effect of mixture ratio on water uptake and corrosion performance of silicone-epoxy hybrid coatings coated 2024 Al-alloy. *Prog. Org. Coatings* **78**, 168–175 (2015).
132. Dalmoro, V., Dos Santos, J. H. Z., Aleman, C. & Azambuja, D. S. An assessment of the corrosion protection of AA2024-T3 treated with vinyltrimethoxysilane/(3-glycidyoxypropyl)trimethoxysilane. *Corros. Sci.* **92**, 200–208 (2015).
133. Dalmoro, V. *et al.* Progress in Organic Coatings Improving the corrosion performance of hybrid sol – gel matrix by modification with phosphonic acid. *Prog. Org. Coatings* **80**, 49–58 (2015).
134. Zheludkevich, M. L., Serra, R., Montemor, M. F., Salvado, I. M. M. & Ferreira, M. G. S. Corrosion protective properties of nanostructured sol – gel hybrid coatings to AA2024-T3. *surfa* **200**, 3084–3094 (2006).
135. Pirhady Tavandashti, N., Sanjabi, S. & Shahrabi, T. Corrosion protection evaluation of silica/epoxy hybrid nanocomposite coatings to AA2024. *Prog. Org. Coatings* **65**, 182–186 (2009).
136. Bindini, E. Understanding in vivo degradation of mesoporous silica therapeutic vectors through in situ ellipsometry. (2018).
137. Yasakau, K. A., Carneiro, J., Zheludkevich, M. L. & Ferreira, M. G. S. Influence of sol-gel process parameters on the protection properties of sol – gel coatings applied on AA2024. *Surf. Coat. Technol.* **246**, 6–16 (2014).
138. Metroke, T. L., Kachurina, O. & Knobbe, E. T. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of amine and super acid-cured hybrid organic-inorganic thin films on 2024T3 aluminum alloy. *Prog. Org. Coatings* **44**, 185–199 (2002).
139. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710–713 (1992).
140. Sanchez, C., Boissière, C., Grosso, D., Laberty, C. & Nicole, L. Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity †. *Chem. Mater.* **20**, 682–737 (2008).
141. Yang, H., Coombs, N., Sokolov, I. & Ozin, G. A. Free standing silica films grown at the air-water interface. *Nature* **381**, 589–1996 (1996).

142. Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A. & Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **11**, 579–585 (1999).
143. Grosso, D. *et al.* Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Adv. Funct. Mater.* **14**, 309–322 (2004).
144. Zürner, A., Kirstein, J., Döblinger, M., Bräuchle, C. & Bein, T. Visualizing single-molecule diffusion in mesoporous materials. *Nature* **450**, 705–708 (2007).
145. Lamaka, S. V. *et al.* Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability. *Prog. Org. Coatings* **58**, 127–135 (2007).
146. Recloux, I., Mouanga, M., Druart, M. E., Paint, Y. & Olivier, M. G. Silica mesoporous thin films as containers for benzotriazole for corrosion protection of 2024 aluminium alloys. *Appl. Surf. Sci.* **346**, 124–133 (2015).
147. Recloux, I. *et al.* Active and passive protection of AA2024-T3 by a hybrid inhibitor doped mesoporous sol-gel and top coating system. *Surf. Coatings Technol.* **303**, 352–361 (2016).
148. Thai, T. T., Druart, M. E., Paint, Y., Trinh, A. T. & Olivier, M. G. Influence of the sol-gel mesoporosity on the corrosion protection given by an epoxy primer applied on aluminum alloy 2024 –T3. *Prog. Org. Coatings* **121**, 53–63 (2018).
149. Fujiwara, H. *Spectroscopic ellipsometry, Principles and Applications. Manager* (2007). doi:10.1002/9780470060193
150. Orazem, M. E. & Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy.* (2008).
151. Polyanskiy, M. Refractive index database. Available at: <https://refractiveindex.info/>. (Accessed: 16th April 2019)
152. Ogieglo, W., Wormeester, H., Eichhorn, K. J., Wessling, M. & Benes, N. E. In situ ellipsometry studies on swelling of thin polymer films: A review. *Prog. Polym. Sci.* **42**, 42–78 (2015).
153. Bass, J. D., Grosso, D., Boissière, C. & Sanchez, C. Pyrolysis, Crystallization, and Sintering of Mesostructured Titania Thin Films Assessed by in Situ Thermal Ellipsometry. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7882–7897 (2008).
154. Kleinfeld, E. R. & Ferguson, G. S. Rapid, Reversible Sorption of Water from the Vapor by a Multilayered Composite Film: A Nanostructured Humidity Sensor. *Chem. Mater.* **7**, 2327–2331 (1995).
155. Eichhorn, K. J., Sahre, K., Günther, M., Suchaneck, G. & Gerlach, G. Swelling of a thin B+ implanted polyimide layer - A dynamic spectroscopic ellipsometry study. *Thin Solid Films* **455–456**, 292–294 (2004).
156. Boissière, C. *et al.* Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric. *Langmuir* **21**, 12362–12371 (2005).
157. Miskovic-Stankovic, V. B., Drazic, D. M. & Teodorovic, M. J. Electrolyte penetration through epoxy coatings electrodeposited on steel. *Corros. Sci.* **37**, 241–252 (1995).
158. Toscano, A. *et al.* Water diffusion and swelling stresses in highly crosslinked epoxy. *Polym. Degrad. Stab.* **133**, 255–263 (2016).
159. Morsch, S., Lyon, S., Greensmith, P., Smith, S. D. & Gibbon, S. R. Mapping water uptake in organic coatings using AFM-IR. *Faraday Discuss.* **180**, 527–542 (2015).

160. Nguyen, A. S. *et al.* Determination of water uptake in organic coatings deposited on 2024 aluminium alloy: Comparison between impedance measurements and gravimetry. *Prog. Org. Coatings* **112**, 93–100 (2017).
161. Dornbusch, M. *et al.* Characterization of the water uptake and electrolyte uptake of organic coatings and the consequences by means of electrochemical impedance spectroscopy and UV-vis spectroscopy. *Prog. Org. Coatings* **89**, 332–343 (2015).
162. Chan, K. & Gleason, K. K. Initiated chemical vapor deposition of linear and cross-linked poly(2-hydroxyethyl methacrylate) for use as thin-film hydrogels. *Langmuir* **21**, 8930–8939 (2005).
163. Mikhaylova, Y. *et al.* Study of the solid-liquid interface of hydroxyl-terminated hyperbranched aromatic polyesters (HBP-OH) in aqueous media. I. Characterisation of the properties and swelling behaviour of HBP-OH thin films. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **279**, 20–27 (2006).
164. Filippov, L. K. Study of diffusion in films on planar substrates by Ellipsometry. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 4053–4057 (1993).
165. Manjkow, J., Papanu, J. S., Soong, D. S., Hess, D. W. & Bell, A. T. An in situ study of dissolution and swelling behavior of poly-(methyl methacrylate) thin films in solvent/nonsolvent binary mixtures. *J. Appl. Phys.* **62**, 682–688 (1987).
166. Brachetti, S. B., Dominguez-Crespo, M. A., Rodil, S. E. & Torres-Huerta, A. M. Influence of Surface Pre-Treatment On Electrochemical Properties of CeO<sub>2</sub> thin Films Deposited by R.F. Sputtering On AA7075 Aluminum Alloy. *ECS Trans.* **47**, 157–166 (2013).
167. Le Pen, C., Vuillemin, B., Van Gils, S., Terryn, H. & Oltra, R. In-situ characterisation of organosilane film formation on aluminium alloys by electrochemical quartz crystal microbalance and in-situ ellipsometry. *Thin Solid Films* **483**, 66–73 (2005).
168. Franquet, A., Terryn, H. & Vereecken, J. Composition and thickness of non-functional organosilane films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films* **441**, 76–84 (2003).
169. De Graeve, I., Vereecken, J., Franquet, A., Van Schaftinghen, T. & Terryn, H. Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. *Prog. Org. Coatings* **59**, 224–229 (2007).
170. Cabral, A., Correia, J. P. & Ferreira, M. G. S. Influence of the Deposition Parameters on the Properties of Bis-Triethoxysilylpropyl] Tetrasulphide (BTESPT) Layers on AA2024-T3 – An Ellipsometric Study. *Mater. Sci. Forum* **514–516**, 682–686 (2009).
171. Palik, E. D. *Handbook of optical constants of solids.* (1997).
172. Dacres, C. M., Taggart, B. C., Anderson, C. R. & Whisnant, P. *The use of electrochemistry and ellipsometry for identifying and evaluating corrosion on aircraft.* (1994).
173. Van Ooij, W. J. & Zhu, D. Electrochemical impedance spectroscopy of bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide on Al 2024-T3 substrates. *Corros. Sci. Sect.* **57**, 413–427 (2001).
174. Benoit, M. *et al.* Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals. *Electrochim. Acta* **201**, 340–347 (2016).
175. Nguyen, A. S. *et al.* Impedance study of the influence of chromates on the properties of waterborne coatings deposited on 2024 aluminium alloy. *Corros. Sci.* **109**, 174–181 (2016).

176. Brasher, D. M. & Kingsbury, A. H. Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake. *Journal of Applied Chemistry* **4**, 62–72 (1954).
177. Musiani, M., Orazem, M. E., Pébère, N., Tribollet, B. & Vivier, V. Constant-Phase-Element Behavior Caused by Coupled Resistivity and Permittivity Distributions in Films. *J. Electrochem. Soc.* **158**, C424–C428 (2011).
178. Hirschorn, B. *et al.* Constant-Phase-Element Behavior Caused by Coupled Resistivity and Permittivity Distributions in Films. II.Applications. *J. Electrochem. Soc.* **157**, C458–C463 (2010).
179. Amand, S. *et al.* Constant-phase-element behavior caused by inhomogeneous water uptake in anti-corrosion coatings. *Electrochim. Acta* **87**, 693–700 (2013).
180. Perrot, A. Revêtements Sol-Gel incorporant des Particules Mésostructurées actives élaborées par Aérosol pour la protection contre la corrosion des alliages d ' aluminium Aéronautiques. (Université Pierre et Marie Curie, 2015).

## Chapitre 2

Synthèse des revêtements hybrides



## Table des matières

I.	Introduction.....	109
II.	Films mésostructurés et mésoporeux.....	110
II.1.	Approche choisie.....	110
II.2.	Paramètres de synthèse.....	111
II.2.1.	Protocole général.....	111
II.2.2.	Choix des tensioactifs.....	113
II.2.3.	Influence du temps et de la température de recuit.....	113
II.3.	Influence de la fonctionnalisation sur la porosité.....	114
II.4.	Influence du taux de MTES sur l'hydrophobicité.....	120
II.5.	Choix des formulations améliorées.....	122
II.6.	Conclusions sur les films mésoporeux.....	130
III.	Revêtements hybrides interpénétrés.....	132
III.1.	Introduction.....	132
III.1.1.	Choix du traitement post dépôt.....	132
III.1.2.	Choix des précurseurs.....	133
III.1.3.	Stratégie choisie pour jouer sur la microstructure.....	135
III.2.	Paramètres de synthèse.....	136
III.2.1.	Protocole général pour la préparation des revêtements hybrides.....	136
III.2.2.	Influence du taux d'hydrolyse et de DPI HFP sur la condensation inorganique.....	137
III.2.3.	Influence du taux d'hydrolyse et de DMBF sur la photo-polymérisation des méthacrylates (synthèse en 1 étape).....	142
III.2.4.	Influence du taux d'AIBN sur la polymérisation thermique des méthacrylates (synthèse en 2 étapes).....	145
III.2.5.	Suivi cinétique de la condensation des revêtements hybrides.....	147
III.2.6.	Conclusion sur le choix des paramètres.....	150
III.3.	Etude de la microstructure.....	153
III.4.	Hydrophobicité.....	166
III.4.1.	Gonflement en atmosphère humide.....	167
III.4.2.	Gonflement en cellule liquide / Résistance à l'hydrolyse.....	170
III.5.	Conclusion sur les revêtements hybrides denses.....	176
IV.	Conclusion générale du chapitre.....	179
	Références :.....	181





## I. Introduction

L'étude du revêtement bicouche décrite dans ce chapitre sera décomposée en deux parties : une première dédiée aux films mésoporeux directement en contact avec le substrat métallique et une seconde portant sur les revêtements dits barrières basés sur les réseaux interpénétrés (RIP).

Plus particulièrement, la première partie portera sur la synthèse et la caractérisation de **films minces mésoporeux** ; avec notamment leur fonctionnalisation (fonctions hydrophobes ou ioniques) afin de limiter, malgré leur porosité, la diffusion des ions. Ce chapitre présentera donc les conditions de synthèse, l'influence des tensioactifs, des précurseurs utilisés et des traitements post dépôts sur la porosité et sur l'hydrophobicité des matériaux.

Dans la seconde partie, seront abordées les problématiques liées à la préparation de **films denses barrières**. Après la présentation des précurseurs hybrides choisis pour cette étude, cette partie traitera de l'influence de leurs proportions respectives, du taux d'hydrolyse et des traitements post-dépôt sur la synthèse. Deux voies de synthèses ont été explorées et les microstructures des matériaux obtenus pour chacune d'elles ont été caractérisées. Finalement seront présentés les propriétés de gonflement, en atmosphère humide et en milieu aqueux de ces revêtements barrières.

Tout au long de ce travail, plusieurs contraintes ont guidé les recherches. La première, déjà évoquée dans le chapitre précédent, concerne la sensibilité de l'alliage AA 2024 T3 à la température<sup>1</sup>. Un recuit à plus de 150°C modifie considérablement sa microstructure et donc ses propriétés mécaniques. Les synthèses réalisées ont donc pris en compte ce paramètre. La seconde contrainte, concerne la limite de mesure de l'ellipsomètre. Les mesures étant effectuées dans le domaine du visible et du proche infrarouge (400 - 1600 nm), il est nécessaire que l'échantillon ne soit pas diffusant dans cette gamme de longueurs d'ondes. Le substrat doit donc être parfaitement réfléchissant et les couches homogènes avec une épaisseur inférieure à quelques  $\mu\text{m}$ . L'homogénéité des revêtements est un critère important qui ne se limite pas à un aspect purement technique (analyses ellipsométriques). En effet, un aspect diffusif dans le visible est souvent synonyme d'un phénomène de ségrégation de phase à l'échelle (minimale) d'une centaine de nanomètres et/ou de problèmes de mouillabilité, et ce particulièrement si les solutions initiales sont parfaitement transparentes comme dans notre cas. Il en résultera donc des questionnements en termes de performance, de reproductibilité et de durabilité. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus grâce aux études préliminaires réalisées sur substrat modèle de silicium. Les interactions des revêtements mis au point avec l'alliage 2024 T3 et leurs propriétés anticorrosion feront l'objet du chapitre suivant.

## II. Films mésostructurés et mésoporeux

### II.1. Approche choisie

Dans le domaine des revêtements anticorrosion, les matériaux mésoporeux sont mis à profit, en particulier, sous forme de (nano)particules encapsulant les inhibiteurs de corrosion<sup>2,3,4</sup>. Certaines études se sont cependant aussi intéressées au potentiel des revêtements mésoporeux, susceptibles d'accueillir et de favoriser la diffusion des inhibiteurs de corrosion vers la surface du métal. Recloux *et al.*<sup>5,6</sup> ont travaillé sur des films de silice mésoporeuse qui présentent une bonne aptitude à relarguer de la BTA après son incorporation. Outre la présence de cet inhibiteur de corrosion, ce type de revêtement ne possède pas de propriétés anticorrosion intrinsèques car les espèces corrosives peuvent diffuser au travers de son réseau poreux. Albert *et al.*<sup>7,8</sup> améliorent l'hydrophobicité de ce type de matériaux grâce à des agents silylants et démontrent ainsi qu'il est possible d'obtenir de meilleures propriétés anticorrosion. L'utilisation de matrices mésoporeuses comme hôtes pour les IC a fait l'objet de plusieurs sujets de thèse<sup>9,10</sup> et la première partie de notre étude y sera consacrée. Étant intrinsèquement impossible d'en faire des barrières physiques empêchant le passage des acteurs de corrosion, une étude a été menée sur la fonctionnalisation de ces couches par des groupements chargés afin de tester leurs propriétés **barrières électrostatiques**, le but étant de limiter la diffusion des ions Cl<sup>-</sup> tout en conservant une porosité suffisante pour la diffusion d'inhibiteurs de corrosion.

Les revêtements étudiés sont issus de formulations classiques à base de TEOS mais leur particularité réside dans leur fonctionnalisation par des fonctions acide sulfonique. Acide fort totalement dissocié dans l'eau dans une très large gamme de pH, cette fonction sera nommée « sulfonate » dans la suite du manuscrit. L'hydrophobicité des matériaux est, elle, optimisée grâce à l'incorporation de MTES. Finalement, quelques essais en présence de fonctions ammonium chargées positivement ont été réalisés dans l'optique de mettre en évidence l'effet des charges grâce à un « contrôle inverse ». Les différents précurseurs sont présentés dans la Figure 1.

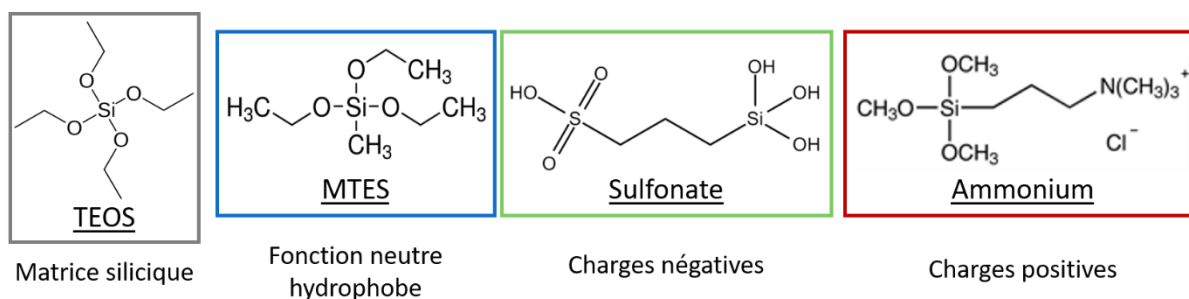


Figure 1 : Précurseurs utilisés pour la synthèse des revêtements mésoporeux.

Cette partie est donc consacrée à l'étude de l'influence des tensioactifs, des précurseurs et des conditions de recuit sur la porosité, l'hydrophobicité et la résistance à l'hydrolyse des revêtements. Les propriétés protectrices analysées en électrochimie seront présentées dans le chapitre suivant.

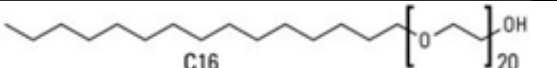
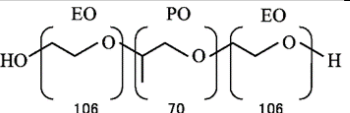
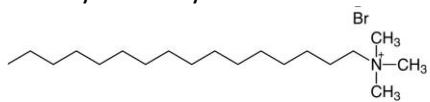
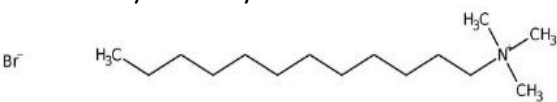
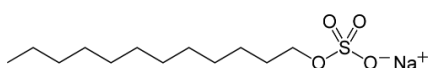
## II.2. Paramètres de synthèse

### II.2.1. Protocole général

#### Précurseurs et tensioactifs

Les noms et les références des précurseurs sont récapitulés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Précurseurs utilisés pour la synthèse de film mésoporeux.

	Nom abrégé	Nom complet - Formules	CAS
Précurseurs silylés	TEOS	orthosilicate de tétraéthyle	78-10-4
	MTES	méthyltriéthoxysilane	2031-67-6
	Sulfonate	3-(Trihydroxysilyl)propanesulfonic acid 30-35 % in H <sub>2</sub> O (1,8 M) 1 Si : 23,33 H <sub>2</sub> O	70942-24-4
	Ammonium	3-(Triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium chloride [35141-36-7] 50 % in MeOH (1,8 M)	35141-36-7
Tensioactifs	Brij 58		58-09-0
	F127		9003-11-6
	CTAB	hexadécyltriméthylammonium bromide 	57-09-0
	C12	Dodécyltriméthylammonium Bromide 	1119-94-4
	SDS	Dodécylsulfate de sodium 	151-21-3

#### Préparation des solutions

Le Tableau 2 présente les proportions utilisées pour les synthèses. Les rapports molaires sont calculés par rapport à 1 mole de silicium et les premiers tests réalisés pour 0,1 équivalent d'agent fonctionnalisant. Les précurseurs sont mélangés dans un flacon en verre et les solutions sont agitées

pendant 2 à 7 jours à température ambiante (20 °C) afin d'obtenir des oligomères de silice à partir des précurseurs hydrolysés en pH acide. Pour chaque synthèse, environ 10 g de solution sont préparés.

Tableau 2 : Proportions de précurseurs utilisées pour la préparation des solutions sol-gel.

	TEOS	Agent fonctionnalisant			EtOH	H <sub>2</sub> O (HCl 0,05M)	Tensioactif			
		MTES	Sulfonate	Ammonium			Brij 58	F127	CTAB	C12 ou SDS
% molaire	0,9		0,1		20	5	0,05	0,005	0,14	0,14

Les dépôts sont effectués par dip-coating (trempage retrait) à des vitesses variant de 0,5 à 3 mm/s (régime de drainage). Afin de contrôler l'organisation des micelles de tensioactifs, l'atmosphère dans la chambre de dépôt est fixée à ~ 10 % d'humidité relative (HR) pendant le dépôt jusqu'à la disparition des franges d'interférence puis l'échantillon est laissé 2 min sous atmosphère humide (> 70 % HR) afin de favoriser l'organisation de la mésophase hybride. Des wafers de silicium sont dans un premier temps utilisés comme substrats modèles afin d'étudier la structures et les propriétés intrinsèques des films. Les échantillons sont ensuite traités thermiquement dans une étuve à une température et pour une durée choisie.

Ces conditions de dépôts ont été optimisées dans des travaux au laboratoire<sup>11,12</sup> et permettent d'obtenir des films mésostructurés parfaitement homogènes (Figure 2) sur lesquels il est possible d'effectuer des analyses ellipsométriques. Le comportement optique de ces matériaux diélectriques transparents peut être décrit par un modèle de Cauchy (Annexe 1) et les épaisseurs ainsi déterminées sont parfaitement cohérentes avec celles observées en microscopie électronique à balayage<sup>a</sup>.

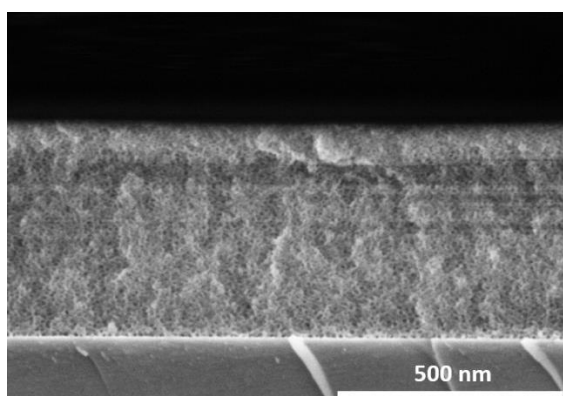


Figure 2 : Coupe en tranche d'un film mésoporeux à base de F127 recuit 15 min à 250°C. Image SEM-FEG (1,6 kV, 3,8 mm x 100 K, SE(U)).

<sup>a</sup> Microscope SEM FEG HITACHI SU-70

### II.2.2. Choix des tensioactifs

Afin d'obtenir des pores de taille et d'organisation différentes, plusieurs tensioactifs ont été testés. En fonction de leur nature chimique, ils ne sont cependant pas tous compatibles avec les solutions sol-gel mises au point. Les tensioactifs ioniques initialement choisis pour favoriser la localisation des charges à la surface des pores ne se solubilisent pas complètement ou sont à l'origine de la formation de précipités (paires d'ions insolubles dans les milieux hydro alcooliques) (Tableau 3). Comme le but de l'étude est de comparer l'influence de la formulation, seuls le Brij 58 et le F127, compatibles avec les trois agents fonctionnalisant, ont été conservés pour l'étude.

Tableau 3 : Aspect des solutions préparées avec différents tensioactifs et différents précurseurs. Les tirets – correspondent aux expériences non réalisées

	MTES (CH <sub>3</sub> )	Sulfonate (S <sup>-</sup> )	Ammonium (N <sup>+</sup> )
<b>CTAB</b>	OK	Solution trouble	-
<b>C12</b>	-	OK	-
<b>SDS</b>	Tensioactif non soluble	-	Tensioactif non soluble
<b>Brij 58</b>	OK	OK	OK
<b>F127</b>	OK	OK	OK

### II.2.3. Influence du temps et de la température de recuit

Les analyses *in situ* réalisées en thermo-ellipsométrie ont permis d'évaluer la température à laquelle les tensioactifs se dégradent. La Figure 3 illustre l'évolution de l'indice de réfraction (n) et de l'épaisseur (e) d'un film mésoporeux avec la température de recuit (film avec 10 % de MTES). La diminution brusque de n est associée à la dégradation des tensioactifs, remplacés au sein de la matrice sol-gel par de l'air d'indice plus faible ( $n_{\text{air}} = 1$ ). Ces mesures effectuées avec une rampe de 10 °C/min montrent que le Brij 58 se dégrade à partir de 160 °C et que le F127 se dégrade à partir de 145 °C.

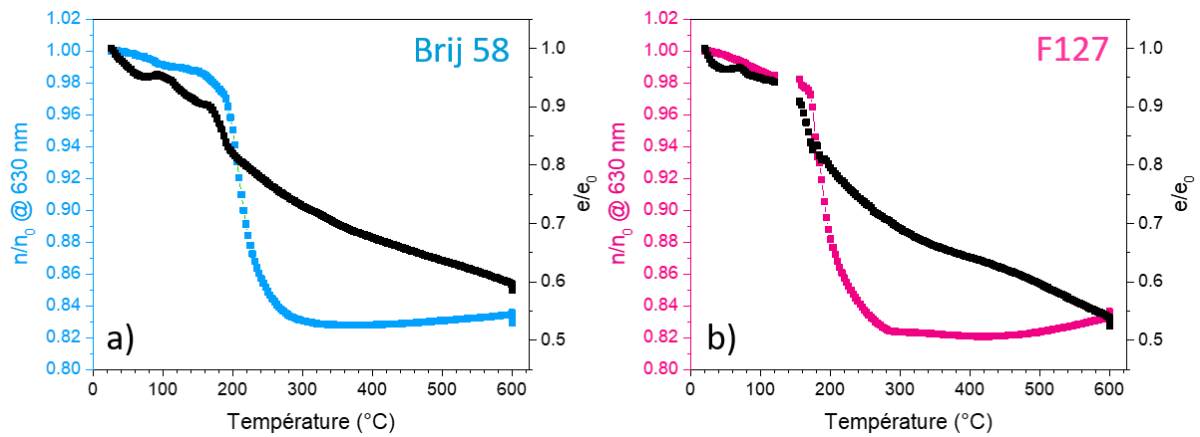


Figure 3 : Evolution de l'indice de réfraction et de l'épaisseur avec la température de recuit pour des films mésostructurés (90% TEOS et 10% MTES) avec du Brij 58 (a) ou du F127 (b) comme tensioactifs.

Une analyse complémentaire réalisée à 250 °C confirme qu'un traitement de 15 minutes à cette température suffit à libérer la porosité (Figure 4).

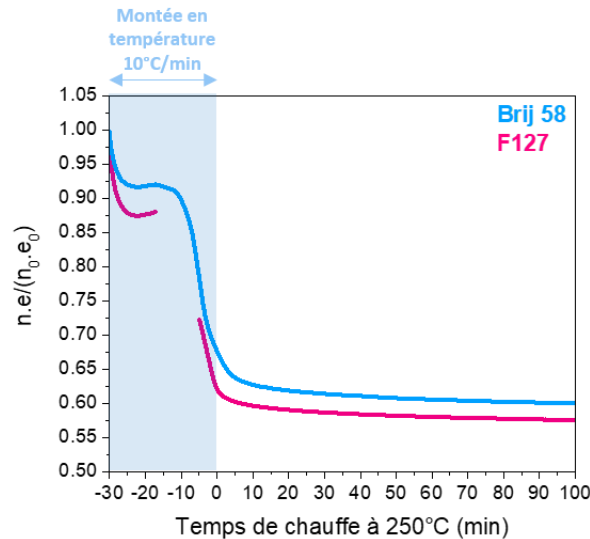


Figure 4 : Evolution de l'épaisseur optique ( $n.e$ ) de couches mésoporeuses au cours du temps pour un recuit en cellule thermique à 250 °C.

Dans un premier temps, les analyses de porosité seront donc effectuées pour des films traités à 250°C pendant 15 minutes afin de s'affranchir de la contribution des tensioactifs.

### II.3. Influence de la fonctionnalisation sur la porosité

Les images obtenues en microscopie électronique à balayage (SEM-FEG<sup>b</sup>) montrent une influence marquée de la fonctionnalisation sur l'organisation et la taille des pores (Figure 5). Des pores sont

<sup>b</sup> SEM FEG HITACHI SU-70

visibles en surface pour tous les échantillons. Le Brij 58 forme des pores de petite taille (3 - 5 nm) pour les échantillons fonctionnalisés avec les fonctions méthyles et sulfonates. Le F127, copolymère à bloc de plus grande taille forme des pores plus larges d'environ 7 - 9 nm. En présence de fonctions ammonium, la morphologie des pores se trouve cependant totalement modifiée. Les images montrent des pores beaucoup plus gros et moins organisés.

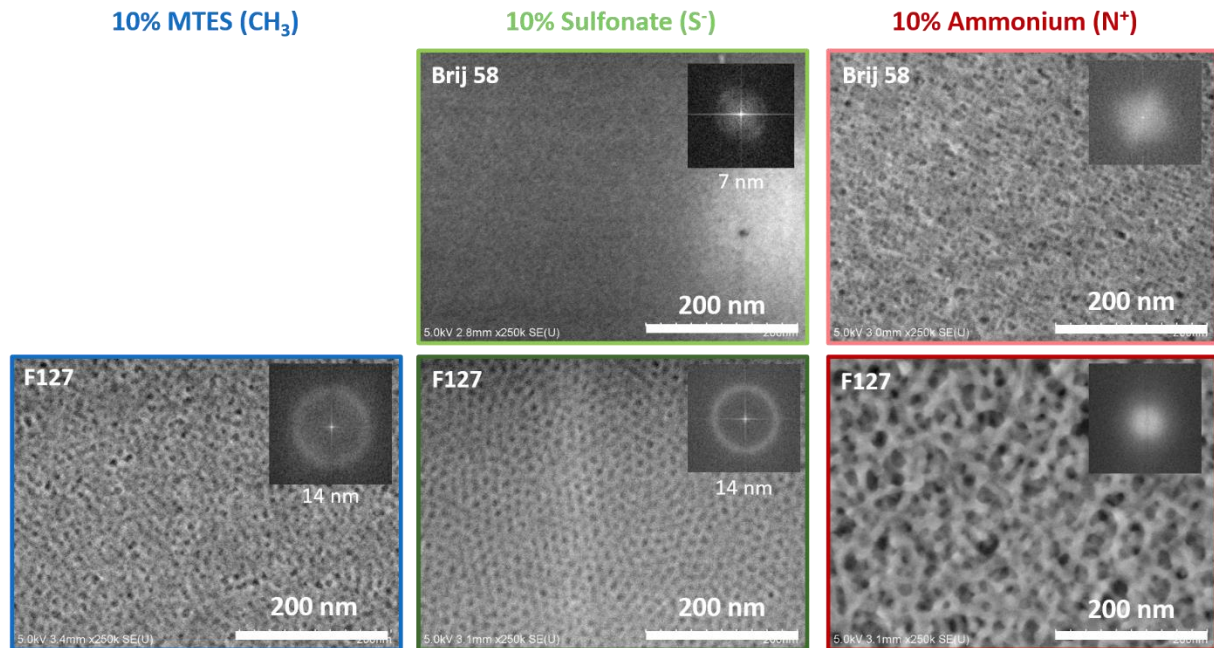


Figure 5 : Influence de la fonctionnalisation et du tensioactif utilisé sur la morphologie de revêtements mésoporeux traités à 250°C pendant 15 min. Images SEM-FEG (5kV, 250k SE(U)) réalisées à la surface des films et transformées de Fourier correspondantes en insert. Le contraste des images a été ajusté à l'aide du logiciel ImageJ.

Les transformées de Fourier réalisées sur ces images de microscopie permettent de caractériser l'organisation des pores à la surface de chacun de ces échantillons. En effet, des cercles de corrélation clairement définis pour les échantillons à base de MTES et de sulfonates indiquent que les structures sont organisées, sans orientation préférentielle mais avec des distances de corrélation bien définies. Des distances de corrélation de 7 nm pour le Brij 58 et de 14 nm pour le F127 ont ainsi été mesurées. La présence d'ammonium semble en revanche provoquer la désorganisation de la structure, car aucune corrélation n'est observée.



La Figure 6 représente la DRX<sup>c</sup> (diffraction des rayons X) réalisée aux petits angles pour les films correspondants aux images SEM-FEG. Cette technique permet de mettre en évidence les plans parallèles à la surface. Des pics de diffraction correspondant à des distances de 75 Å et 72 Å respectivement pour les formulations à base de MTES et de sulfonates avec F127, sont clairement visibles ; confirmant l'organisation des pores dans ces structures. Pour les autres formulations, les larges pics détectés suggèrent que les structures sont moins organisées dans la direction perpendiculaire à la surface.

Cette technique ne permet cependant pas une caractérisation précise de l'organisation des pores, qui pourrait donc être complétée par des analyses GI-SAXS (Grazing Incidence Small Angle X rays Scattering)<sup>13,14</sup>. Dans une optique d'insertion d'inhibiteurs de corrosion, il est indispensable qu'ils puissent diffuser jusqu'à la surface métallique. L'organisation des pores selon une structure cristallographique précise n'est donc pas forcément nécessaire contrairement à l'obtention d'une porosité ouverte avec des pores interconnectés. Le SAXS permettant des analyses rapides n'étant pas disponible, la caractérisation plus précise de l'organisation des pores n'a pas pu être réalisée.

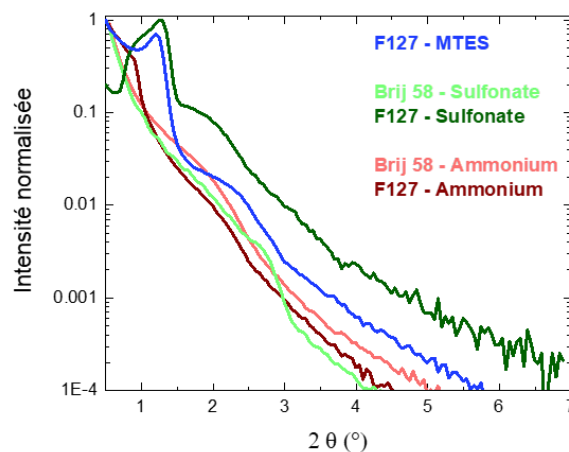


Figure 6 : Diffractogrammes de rayons X (DRX) à bas angles réalisés sur les films mésoporeux traités à 250 °C pendant 15 min.

La porosité de ces revêtements a ensuite été caractérisée par porosimétrie en chambre environnementale grâce à l'ellipsométrie. La méthodologie utilisée est détaillée dans l'annexe 1. Cette étude est importante en soi car elle informe sur le volume de porosité accessible et donc sur les possibilités de diffusion des espèces comme les inhibiteurs de corrosion.

<sup>c</sup> Diffractomètre D8 Avance (Bruker) en mode réflexion à la longueur d'émission  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5443 \text{ \AA}$ ) avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30 mA. Le pas d'acquisition de l'appareil est de  $0,02^{\circ}$  pour un angle de  $2\theta$  variant entre  $0,5$  et  $7^{\circ}$  avec un temps d'acquisition de 1 seconde par pas. Pour les mesures sur film minces, une fente de 3 mm est placée devant le détecteur et un couteau au-dessus de l'échantillon pour diminuer l'intensité du faisceau incident.

### Volume poreux et condensation capillaire

Grâce au modèle d'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (EMA), connaissant l'indice du film poreux vide et celui des murs, il est possible de remonter au volume poreux de chaque revêtement<sup>11</sup>. En effet, l'augmentation de l'humidité relative (HR) dans la chambre de mesure induit une augmentation de l'indice de réfraction suite au remplacement de l'air ( $n_{\text{air}} = 1$ ) présent dans les pores par de l'eau ( $n_{\text{eau}} = 1,33$ ). La mesure en temps réel de cette variation d'indice collectée en ellipsométrie permet donc, toujours grâce à un modèle EMA de Bruggeman, de remonter à la fraction volumique d'eau dans les pores du revêtement en fonction de l'humidité relative et donc d'obtenir des isothermes d'adsorption-désorption d'eau (Figure 7, a. à c.). Pour les échantillons préparés avec du F127, les volumes poreux obtenus sont ainsi respectivement de 49 %, 36 % et 55 % pour les échantillons à base de MTES, de sulfonates et d'ammonium (Figure 7, a. à c.).

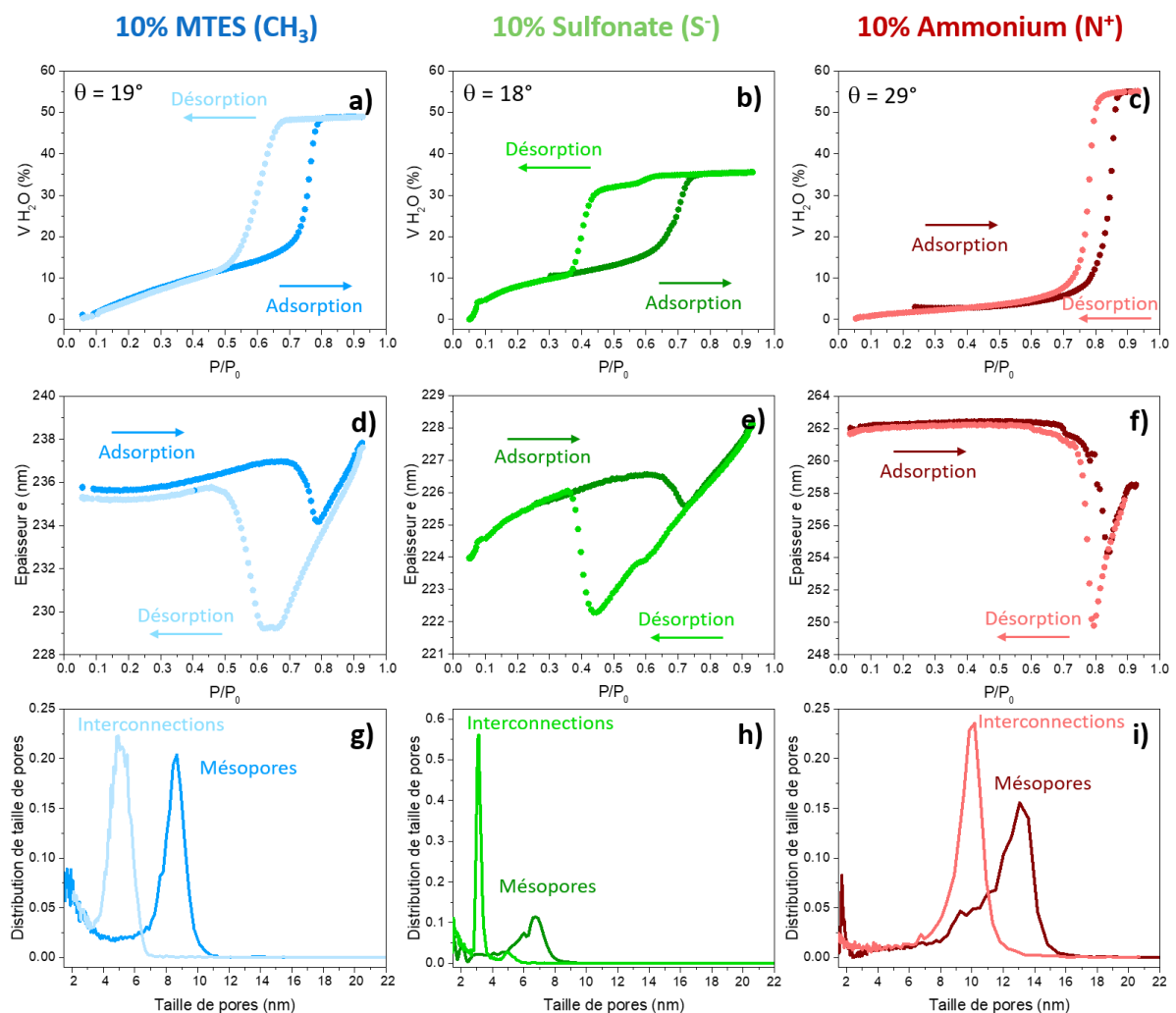


Figure 7 : Caractérisation de la porosité des films mésoporeux (tensioactif F127) : volume d'eau adsorbé dans les pores en fonction de l'humidité relative (a-c), évolution de l'épaisseur avec l'humidité (d-f) et distribution de tailles de pores (g-i). Les angles de contact à l'eau mesurés en surface des échantillons sont donnés en insert.

Si l'on s'intéresse à la variation d'épaisseur avec l'humidité relative (Figure 7, d. à f.), une augmentation progressive est dans un premier temps observée pour certains échantillons (d et e). La formation d'une couche d'eau sur la surface extérieure pourrait être évoquée pour expliquer ce phénomène mais elle ne peut à elle seule être responsable d'une augmentation de plus de 1 nm. Plusieurs études réalisées au laboratoire suggèrent que ce serait plutôt la relaxation des contraintes accumulées à l'intérieur du revêtement lors du procédé de fabrication qui serait responsable de cette augmentation d'épaisseur. En effet, les micropores se remplissent généralement spontanément d'eau aux faibles HR, ce qui permet au film de relâcher, grâce à un léger gonflement, les tensions accumulées lors du dépôt et du recuit générant la dégradation des tensioactifs. Le remplissage des micropores par l'eau est de plus compatible avec la légère augmentation de  $n$  (et donc de  $V_{H_2O}$ ) dans cette zone d'humidité relative.

La brusque augmentation de  $V_{H_2O}$  visible sur les courbes d'adsorption de chacun des trois revêtements est quant à elle associée à la **condensation capillaire** de l'eau dans les mésopores<sup>11</sup> (Figure 7, a. à c.). Ce phénomène génère simultanément une brusque diminution de l'épaisseur. En effet, la condensation de l'eau dans les mésopores génère une pression capillaire suivant la loi de Laplace

$$\Delta P = \gamma \cos\theta \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Équation 1}$$

*Avec  $\gamma$  la tension de surface liquide-vapeur du solvant,  $\theta$  l'angle de mouillage, et  $r_1$  et  $r_2$  les rayons de courbures à l'interface liquide-vapeur, dépendant de la géométrie des pores ( $r_1 = r_2$  pour des interfaces sphériques,  $r_2 \rightarrow \infty$  pour des interfaces cylindriques,...).*

Dans le cas des matériaux hydrophiles ( $\cos \theta \rightarrow 1$ ) présentant des pores nanométriques, les pressions capillaires peuvent atteindre plusieurs centaines de bars et c'est cette différence avec le milieu extérieur qui induit donc une contraction du revêtement. Une fois que les pores sont pleins (plateau atteint sur la courbe  $V_{H_2O} = f(P/P_0)$ ), le rayon de courbure redevient infini et le système relaxe (remontée de l'épaisseur aux hautes humidités relatives). Peu d'études sur ce sujet ont été publiées<sup>15</sup> mais cette interprétation se base sur les nombreux travaux réalisés au laboratoire sur ce type de système. Le but n'est pas ici de rentrer dans les détails physico-chimiques pouvant expliquer ce type de comportement mais de montrer grâce à ces données caractéristiques que les trois revêtements synthétisés présentent des mésopores se remplissant d'eau par condensation capillaire. Cette brusque diminution d'épaisseur suivie par une remontée indique aussi que les pores sont remplis à partir de 90 % d'humidité relative.

Selon la loi de Laplace, plus les pores sont petits, plus la tension est forte. La contraction plus importante observée à la désorption (Figure 7, d. à f.) suggère donc la présence de connections entre les pores dont le diamètre plus est faible que ceux des pores eux-mêmes (restriction). La présence de ces pores (ou interconnexions) plus petits est aussi mise en évidence par les hystérèses sur les courbes a. à c. (Annexe1).

#### Taille des pores

Pour le film à base de sulfonate, la condensation capillaire se produit autour de 63 % HR, pour celui à base de MTES, à 71 % HR et pour celui à base d'ammonium, à des humidités plus élevées (81 % HR). Ce **décalage du seuil de condensation capillaire** peut avoir deux origines principales : une augmentation de la taille des pores ou une augmentation de l'angle de mouillage. Il n'est pas possible de mesurer l'**angle de mouillage** à l'intérieur des pores, l'hypothèse est donc faite que  $\theta$  mesuré en surface de l'échantillon (Figure 7) est représentatif de l'hydrophilicité dans la porosité. Le film le moins hydrophile est bien celui à base d'ammonium mais les faibles différences entre les échantillons suggèrent que l'angle de mouillage n'est pas seul responsable du décalage du seuil de condensation capillaire. La **distribution de taille de pores** peut quant à elle être estimée, à partir de la pression relative  $P/P_0$  à laquelle la condensation capillaire se produit, de la tension de surface  $\gamma$  et en approximant la géométrie des pores, et ce d'après le modèle de Boissière *et al.*<sup>11</sup>. Les Figure 7, g. à i. représentent les distributions de taille de pores obtenues grâce à ce modèle pour une hypothèse de pores sphériques. Les résultats obtenus, en accord avec les observations MEB, confirment que les pores les plus gros sont obtenus pour les films à base d'ammonium.

Les mêmes analyses ont été effectuées sur des films dont la porosité était générée par du Brij 58 pour lesquels les volumes poreux comme les tailles de pores sont attendus plus faibles. La qualité des mesures enregistrées ne permet cependant pas de déterminer avec précision les interconnexions dont la faible taille est à la limite de la précision du modèle. Cependant les caractéristiques de ces différents revêtements sont récapitulés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Caractérisation de la porosité des revêtements obtenue grâce aux analyses ellipso-porosimétriques.

	MTES (CH <sub>3</sub> )		Sulfonate (S <sup>-</sup> )		Ammonium (N <sup>+</sup> )	
	F127	Brij 58	F127	Brij 58	F127	Brij 58
<b>Tensioactif</b>	F127	Brij 58	F127	Brij 58	F127	Brij 58
<b>V poreux</b>	49%	-	36%	17 %	55%	44%
<b>Taille des pores</b>	8,6 nm	-	6,8 nm	< 3 nm	13 nm	6,4 nm
<b>Tailles des interconnexions</b>	4,9 nm	-	3 nm	< 3 nm	10,2 nm	4 nm

#### II.4. Influence du taux de MTES sur l'hydrophobicité

Les revêtements à base de silice pure sont relativement sensibles à l'hydrolyse<sup>16</sup>. Afin de limiter leur dégradation en milieu aqueux, des études comme celle de Fontecave *et al.*<sup>17</sup> se sont intéressées à l'influence de la fonctionnalisation de la silice sur son hydrophobicité et sa résistance à l'hydrolyse. Ils ont entre autre mis en évidence que la constante de dissolution était d'autant plus faible que le taux de fonctions méthyles était élevé. En s'inspirant de ces observations, nous nous sommes donc intéressés à l'influence du taux de MTES, comportant une fonction  $-CH_3$  sur l'hydrophobicité ; le but étant d'obtenir des revêtements assez résistants pour permettre l'étude de leurs propriétés électrochimiques en milieu aqueux en s'affranchissant d'éventuels phénomènes de dissolution. Il est d'ailleurs à ce propos intéressant de noter que Recloux *et al.*<sup>5</sup> dans leurs travaux sur l'encapsulation d'inhibiteurs de corrosion dans des films mésoporeux à base de TEOS ne prennent pas en compte ces problématiques de dissolution qui pourraient entre autre expliquer les mauvais résultats obtenus dans leur étude.

##### Protocole

Les protocoles de préparation des échantillons sont similaires à ceux présentés précédemment (II.2.1) Les ratios TEOS/MTES sont calculés toujours par rapport à 1 mole de silicium et pour ces tests préliminaires, seul le F127 est utilisé comme tensioactif (Tableau 5). Après dépôt par dip-coating, les échantillons sont recuits à 250 °C pendant 15 min.

Tableau 5 : Proportions de précurseurs utilisées pour l'étude de l'influence du taux de MTES sur l'hydrophobicité.

	TEOS	MTES	EtOH	H <sub>2</sub> O (HCl 0,05M)	F127
<b>% molaire</b>	1 - x	x	20	5	0,005

##### Résultats

Quelle que soit la formulation, tous les revêtements sont homogènes et d'épaisseur similaires. De simples mesures d'angle de contact à l'eau<sup>d</sup> (Figure 8) mettent en évidence l'augmentation de l'hydrophobicité pour des taux de  $-CH_3$  croissants.

<sup>d</sup> Drop Shap Analysis System (DSA 30) de la marque Krüss.

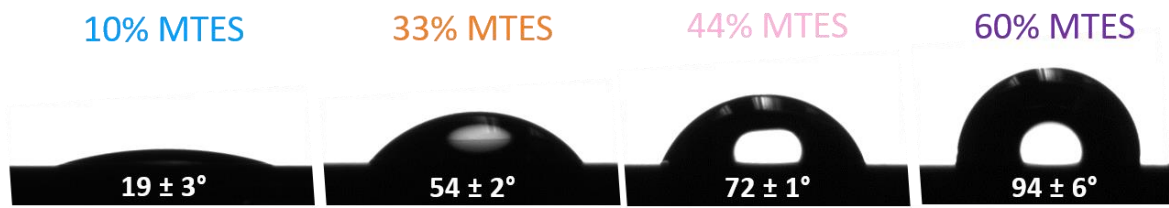


Figure 8 : Evolution de l'angle de contact à l'eau en fonction du taux de MTES dans le revêtement – F127 utilisé comme tensioactif.

La Figure 9 présente l'évolution de l'indice de réfraction avec l'humidité relative pour ces différents revêtements. Encore une fois, l'effet de la fonctionnalisation est assez net. Pour 10 % de MTES, l'hystérèse caractéristique de la condensation capillaire de l'eau dans les pores est visible et le plateau, atteint à environ 80 % HR, prouve que les pores sont complètement remplis. Pour 33 % de MTES, l'hystérèse est toujours visible mais la condensation capillaire commence à bien plus haute humidité relative. Cet effet, attribué dans la partie précédente à des pores de plus grande taille, peut ici être expliqué par l'augmentation de l'hydrophobicité du matériau qui décale l'adsorption d'eau dans les pores vers des HR plus élevées. De plus, l'indice final est plus faible et aucun plateau n'est atteint ; ceci suggère que les pores ne sont pas totalement remplis. Pour des taux de MTES plus importants (44 % et 60 %), aucune augmentation d'indice n'est visible, les matériaux sont trop hydrophobes pour que l'eau condense dans les pores. Il est à noter que les indices de ces films sont très faibles ce qui confirme la présence d'air au sein des revêtements ; des isothermes à l'éthanol pourraient par exemple permettre de quantifier la porosité accessible.

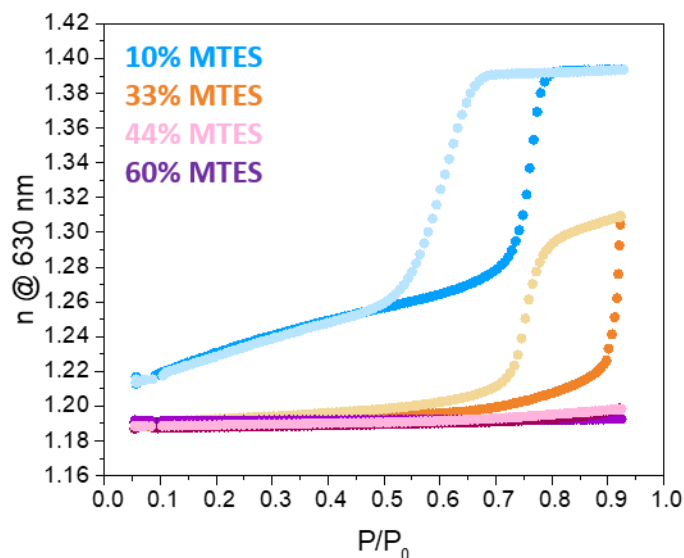


Figure 9 : Influence du taux de MTES sur l'évolution de l'indice de réfraction en atmosphère humide – F127 utilisé comme tensioactif.

Il est important de garder à l'esprit que les conditions de mesure d'ellipso-porosimétrie ne sont pas comparables à l'immersion en solution aqueuse des revêtements (étude des propriétés

électrochimiques). En milieu liquide, il semble peu probable que l'eau ne puisse pas diffuser à travers des pores de 8 - 9 nm. Cependant, améliorer leur hydrophobicité et limiter leur hydrolyse semble cependant indispensable en vue d'une application anticorrosion. Dans cette optique, augmenter le taux de MTES semble une bonne option qui permet en plus de conserver des revêtements homogènes sans ségrégation de phase à l'échelle macroscopique et donc de bonne qualité optique.

## II.5. Choix des formulations améliorées

Afin d'obtenir des films mésoporeux suffisamment hydrophobes, les formulations de base (II.2.1) sont enrichies en MTES. Les films réalisés avec les fonctions ammoniums présentant une morphologie de pore très différente des deux autres et ce, avec une taille de pores plus importante et une distribution de cette dernière bien plus large (Figure 7) n'ont pas fait l'objet d'un développement ultérieur. La suite de l'étude sera donc centrée sur des revêtements de formulation à base de 60 % de MTES, avec et sans groupements sulfonates (Figure 10).

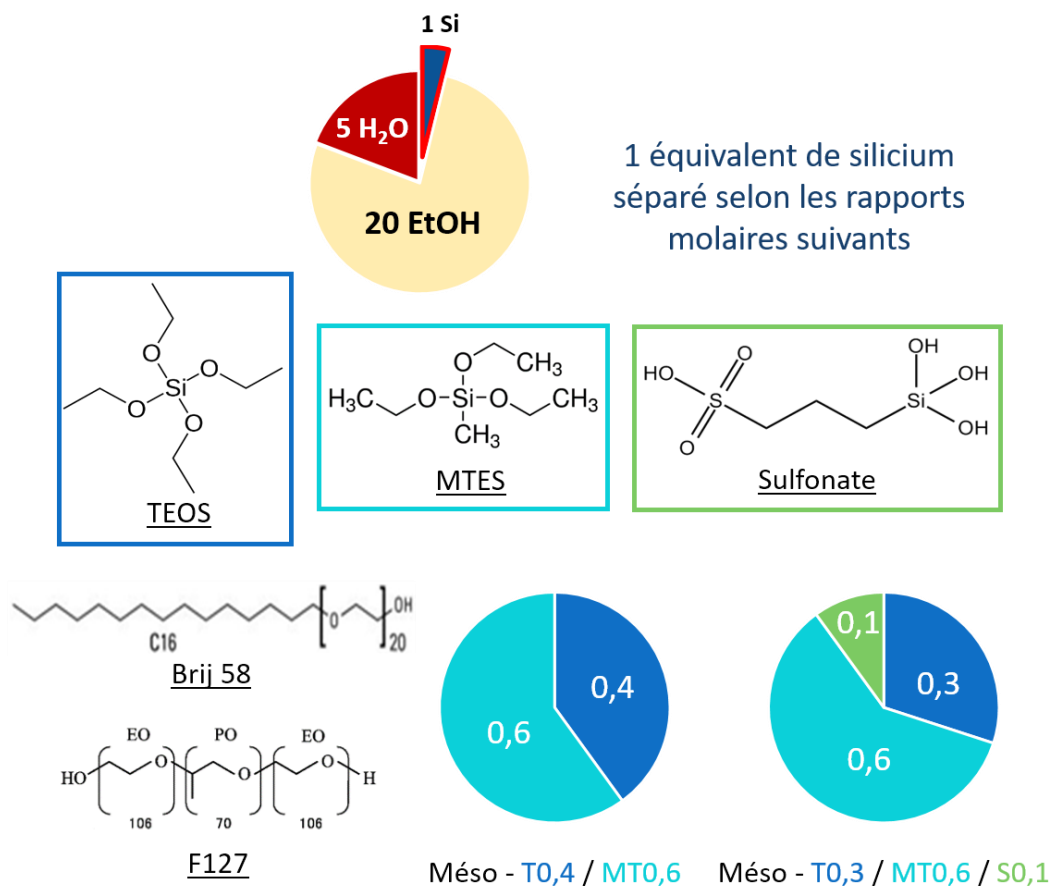


Figure 10 : Formulations choisies pour les films mésoporeux, avec et sans sulfonates. Pour chacune d'elles, le Brij 58 et le F127 sont utilisés comme tensioactifs.

## Porosité

Après un recuit à 250 °C pour éliminer le tensioactif et donc libérer une fraction de la porosité, la tenue à l'hydrolyse et l'influence de l'immersion dans l'eau sur la porosité des revêtements ont été évaluées. Pour ce faire, les échantillons ont été placés 5 minutes à l'étuve à 130 °C avant la mesure par ellipso-porosimétrie afin d'éliminer d'éventuels composés volatils. Les résultats obtenus avant immersion et après 24 h et 48 h dans l'eau sont présentés sur la Figure 11.

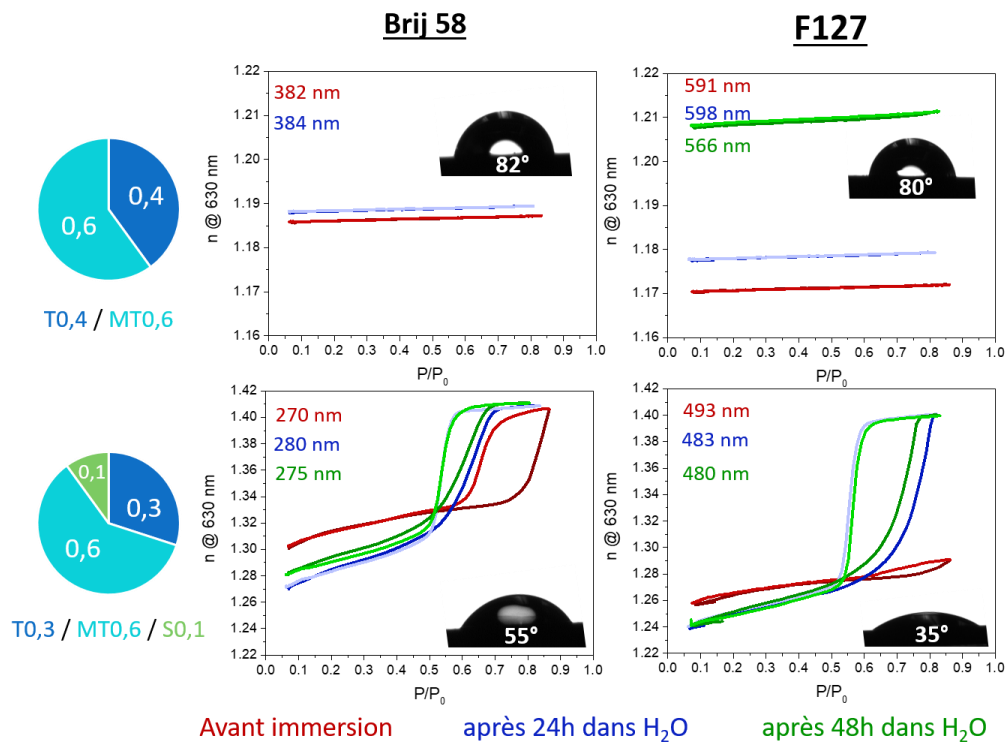


Figure 11 : Isothermes d'adsorption-désorption d'eau pour des revêtements avant et après immersion dans l'eau. Les épaisseurs mesurées sont données à une HR de 15%. Les angles de contacts en insert ont été mesurés pour les échantillons après immersion dans H<sub>2</sub>O.

Comme attendu, les films de formulation T<sub>0,4</sub> / MT<sub>0,6</sub> sont hydrophobes. Aucune hystérèse indiquant la condensation de l'eau dans les pores n'est détectable, pourtant la faible valeur d'indice prouve bien que le film est poreux. Lorsque le Brij 58 est utilisé comme tensioactif, aucune variation significative d'indice n ou d'épaisseur n'est observée, indiquant que le revêtement n'a pas été altéré par son immersion de 24 h dans l'eau. Dans le cas du F127, de faibles augmentations d'indices et diminutions d'épaisseur sont visibles. Ces observations peuvent être interprétées par une légère dégradation du matériau après 48 h dans l'eau. La légère hydrolyse du matériau génère la formation de fonctions hydroxyle de surface augmentant l'hydrophilie, ce qui se caractérise par la diminution de l'angle de contact (d'environ 94 ° à environ 80 °). Cependant, le revêtement reste assez hydrophobe pour que l'eau ne puisse condenser dans les pores. La variation d'épaisseur reste cependant relativement faible, d'autant plus qu'il ne s'agit pas de suivis *in situ*, il est donc impossible d'effectuer des mesures



exactement sur la même zone de l'échantillon. Il est possible de conclure sans aucun doute que malgré une immersion prolongée dans l'eau, ce type de revêtement s'hydrolyse peu.

Pour les formulations à base de sulfonates (T0,3 / MT0,6 / S0,1), le comportement des revêtements est différent. Tout d'abord, des hystérèses sont visibles même avant immersion dans l'eau, indiquant que les revêtements sont plus hydrophiles que leurs équivalents sans sulfonates. Après 24 h et 48 h dans l'eau, les hystérèses se décalent vers les valeurs de plus basse pression relative, les pores semblent totalement remplis d'eau (plateau atteint aux hautes humidités relatives) et l'indice de réfraction à sec diminue légèrement. Cependant aucune diminution d'épaisseur significative n'est observée.

Les fonctions sulfonates sont hydrophiles, il n'est donc pas étonnant que l'hydrophobicité soit moins importante dans le cas de ces revêtements ; ce qui est confirmé par les mesures d'angle de contact. Notons tout de même que 10 % de sulfonates suffisent à annuler l'effet des 60 % de MTES présents. Après immersion dans l'eau, l'hydrophilicité du matériau est indéniablement exaltée. L'angle de contact diminue légèrement (d'environ 5 °), suggérant comme pour les revêtements sans sulfonates, une légère hydrolyse du revêtement. Cependant, cette variation est relativement faible et l'épaisseur ne varie pas de manière significative. Pour expliquer l'évolution des hystérèses, il est aussi possible d'imaginer un scénario où les fonctions sulfonates hydrophiles sont initialement repliées en interaction avec le réseau silicique et donc non exposées à la surface des pores. Au contact de l'eau, elles peuvent se réarranger pour tapisser de manière bien plus marquée les parois des pores et donc se retrouver en interaction directe avec l'eau.

### Bilan :

Afin d'améliorer leur hydrophobicité et leur résistance à l'hydrolyse, les revêtements à base de TEOS ont été méthylés grâce à l'incorporation de 60 % de MTES dans les formulations.

Les études préliminaires réalisées sur des films mésoporeux vides (recuits à 250 °C) suggèrent que cette fonctionnalisation hydrophobe est efficace pour améliorer les propriétés des revêtements (angle de contact à l'eau plus élevé, pas de pénétration d'eau par condensation capillaire à 90 % d'humidité relative, pas - ou peu - d'hydrolyse après 48 h d'immersion dans l'eau).

Dans le cas où 10 % de sulfonates sont présents, les films redeviennent cependant hydrophiles après immersion dans l'eau, probablement suite à un réarrangement des fonctions chargées sur les parois des pores. Cette fonctionnalisation ionique avait pour but initial de limiter la diffusion des Cl<sup>-</sup> mais la contrepartie à payer est que la diffusion de l'eau liquide au sein de la matrice redevient possible.

### Température de recuit

Une température de recuit à 250 °C n'est cependant pas compatible avec le substrat 2024 T3. Afin d'évaluer l'influence des temps de recuits à des températures plus faibles sur les caractéristiques des matériaux mésostructurés, des suivis ellipsométriques *in situ* en cellule thermique ont été effectués (Figure 12).

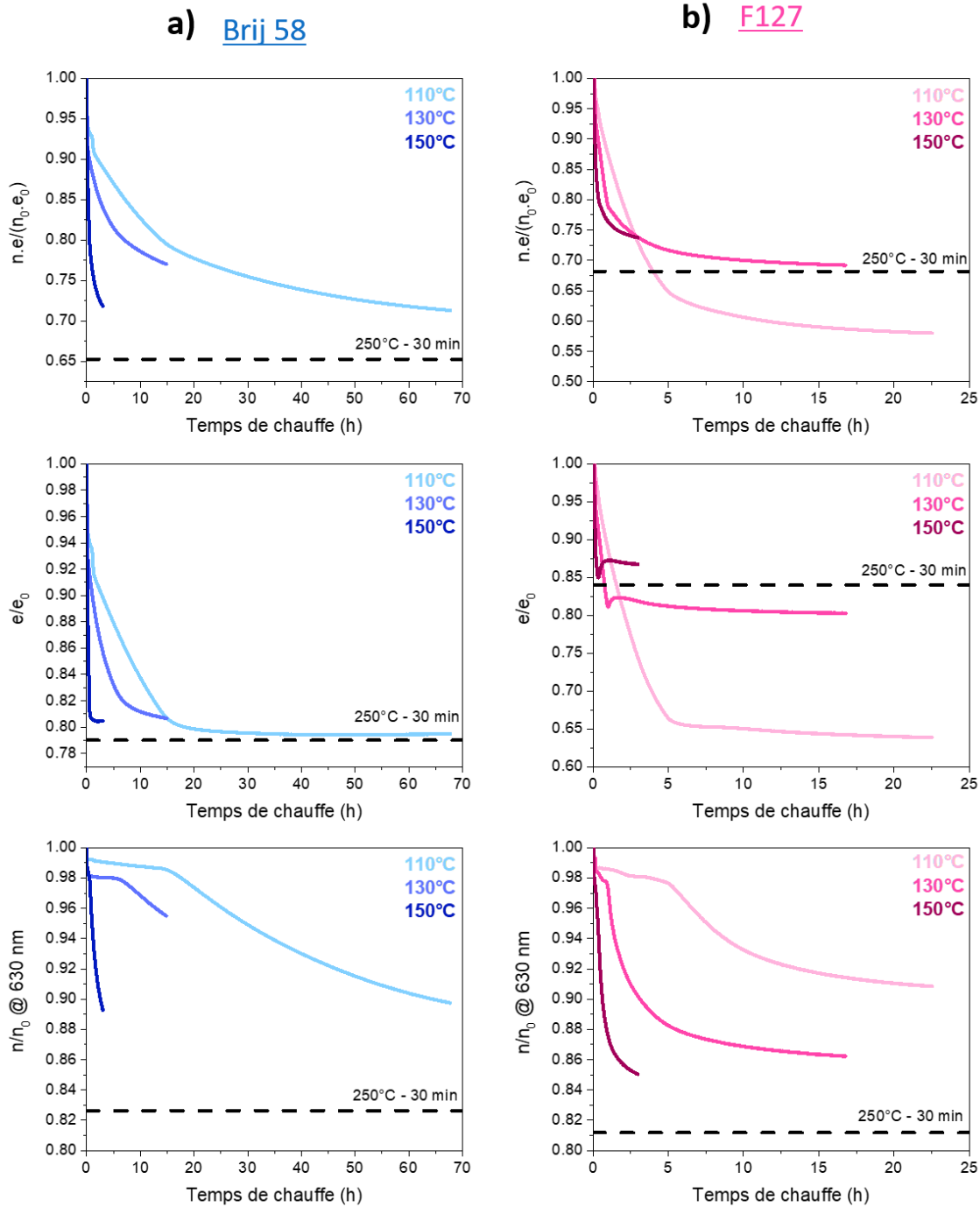


Figure 12 : Evolution de l'épaisseur optique relative, des épaisseurs relatives et des indices de réfraction en fonction du temps et de la température de recuit pour des films mésoporeux de formulation T0,4 / MT0,6 avec le Brij 58 (a) ou le F127 (b) comme tensioactif.

Pour les films sans sulfonates l'indice de réfraction ( $n$ ) et l'épaisseur ( $e$ ) diminuent quelle que soit la température de recuit (110 °C, 130 °C ou 150 °C). Même si ces températures sont inférieures aux températures de dégradation « instantanée » des tensioactifs (Figure 4), ces derniers se décomposent partiellement générant une certaine porosité dans les matériaux. Malgré plusieurs heures de chauffe, aucun indice de réfraction n'atteint celui de films dont les pores sont « vides » (250 °C, 30 min) mais comme attendu, plus la température de recuit est importante, plus la création de porosité est rapide.

Notons que l'indice  $n$  reflète la quantité de matière présente par unité de volume. En théorie, lorsque de la porosité est créée,  $n$  diminue. Cependant si ce phénomène est associé à une brusque diminution de l'épaisseur due à la contraction du revêtement,  $n$  n'est pas représentatif de la cinétique de dégradation des tensioactifs. Suivre l'évolution de l'épaisseur optique ( $n.e$ ) permet donc de suivre sans ambiguïté l'évolution de la perte de matière.

Dans le cas du Brij 58 (courbes bleues), les propriétés optiques tendent de manière cohérente vers celles obtenues pour un recuit à 250 °C pendant 30 minutes (référence). Une diminution d'épaisseur de 20 %, similaire à celle de la référence, est atteinte après 20 h de recuit à 110 °C. Durant cette période, le système se contracte, se densifie. A partir de 20 h, la perte de matière est associée à la création de porosité (tensioactif remplacé par de l'air) car  $n$  commence à chuter. Pour les températures plus importantes, les mêmes phénomènes sont observés mais pour des temps plus courts ; il semble même qu'à 150 °C, la densification du réseau ait atteint son maximum après moins d'une heure de recuit (épaisseur quasiment figée).

Le comportement des revêtements avec le F127 (courbes roses) est similaire. Le réseau se densifie durant les premières heures de recuit avant que la création de porosité ne soit détectable. La comparaison des temps de traitement avec les courbes bleues confirme que le F127 se dégrade à plus basse température que le Brij 58. Les résultats obtenus pour le recuit à 110 °C pour lequel la contraction semble anormalement importante sont cependant difficiles à expliquer. Une hypothèse pourrait être que la consolidation des murs à cette température n'est pas assez importante pour éviter un effondrement partiel du revêtement mais ceci n'expliquerait pas vraiment la différence de comportement entre les deux tensioactifs. Il serait nécessaire de reproduire cette série de mesures afin de confirmer les résultats obtenus.

Pour les films avec 10 % de sulfonates, toutes ces mesures assez longues n'ont pas pu être réalisées mais quelques analyses complémentaires réalisées *ex situ* soulèvent une différence de comportement. Comme il est possible de le voir sur la Figure 13, les indices de réfraction des revêtements avec sulfonates sont bien plus importants que ceux sans sulfonates pour un même temps de recuit,

suggérant que la porosité n'est pas générée facilement. L'hypothèse selon laquelle la présence intrinsèque des fonctions sulfonates induirait une augmentation de  $n$  peut être écartée car les indices de réfraction mesurés sur les échantillons denses (sans tensioactifs) après recuit sont similaires. Même s'il peut exister des interactions stabilisantes entre les sulfonates et les tensioactifs, il semble peu probable que ces derniers ne se dégradent pas du tout. Cette différence d'indice de réfraction doit donc être due à un affaissement du réseau plus important en présence de sulfonates, conduisant à un affaissement de la mésostructure plus important.

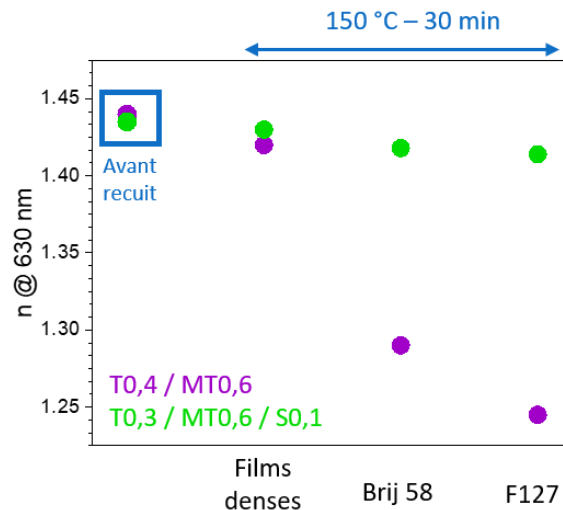


Figure 13 : Indice de réfraction  $n$  des revêtements avec et sans sulfonates avant et après recuit de 30 minutes à 150 °C.

Pour confirmer cette hypothèse, quelques mesures *in situ* pendant un recuit à 150 °C ont été effectuées. La Figure 14 illustre très clairement que la perte de matière (eau, solvant, tensioactif,...) due au recuit est assez proche pour chacun des deux matériaux (Figure 14 a). Pour le revêtement sans sulfonates la densification du réseau est terminée après 40 minutes de recuit à 150 °C mais la diminution de l'épaisseur est plus lente et surtout plus importante pour les films contenant des sulfonates (Figure 14 b). Pour ces derniers, l'indice  $n$  (Figure 14 c) reste constant jusqu'à 100 minutes de recuit, confirmant un effondrement de la mésostructure.

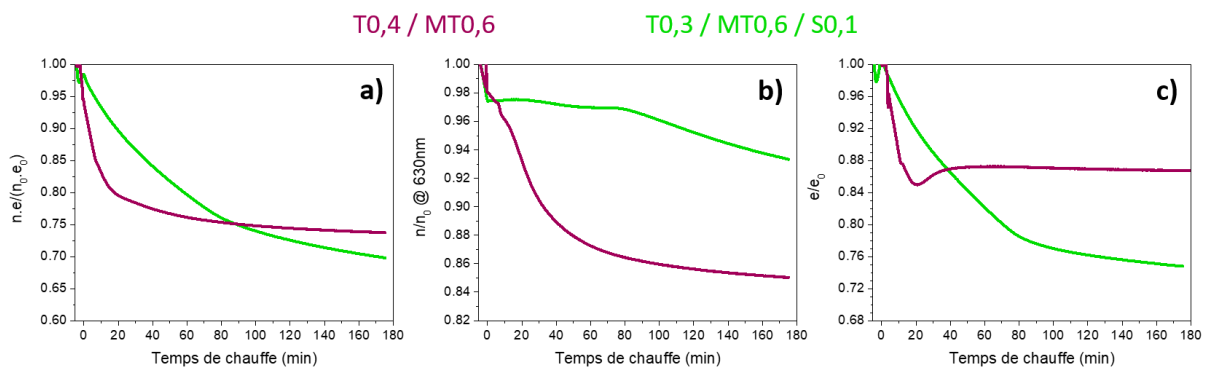


Figure 14 : Comparaison des propriétés optiques des revêtements avec et sans sulfonates au cours du temps de recuit à 150°C. Tensioactif F127.

Remplacer du TEOS ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ) par un silane hybride portant une fonction sulfonate ( $\text{SiR}'(\text{OR})_3$ ) induit par définition une réticulation moins importante, donc une rigidité du matériau plus faible. Il semble donc plausible qu'une partie de la porosité ait été bouchée suite à un affaissement de la structure, moins condensée en présence de sulfonates. Il est aussi possible que ces fonctions soient engagées dans des liaisons H dans le réseau, limitant la condensation de la silice à basse température.

Ces hypothèses pourraient permettre d'expliquer pourquoi, même pour un revêtement pour lequel les pores sont normalement vides, l'indice de réfraction est plus important en présence de sulfonates que sans (Figure 11).

### Porosité pour un recuit à 150 °C

Afin d'évaluer la porosité et l'hydrophilicité des revêtements recuits à « basse » température, des mesures de porosimétrie ont finalement été réalisées pour les 4 films après un traitement à 150 °C pendant 30 min ; les résultats sont présentés Figure 15.

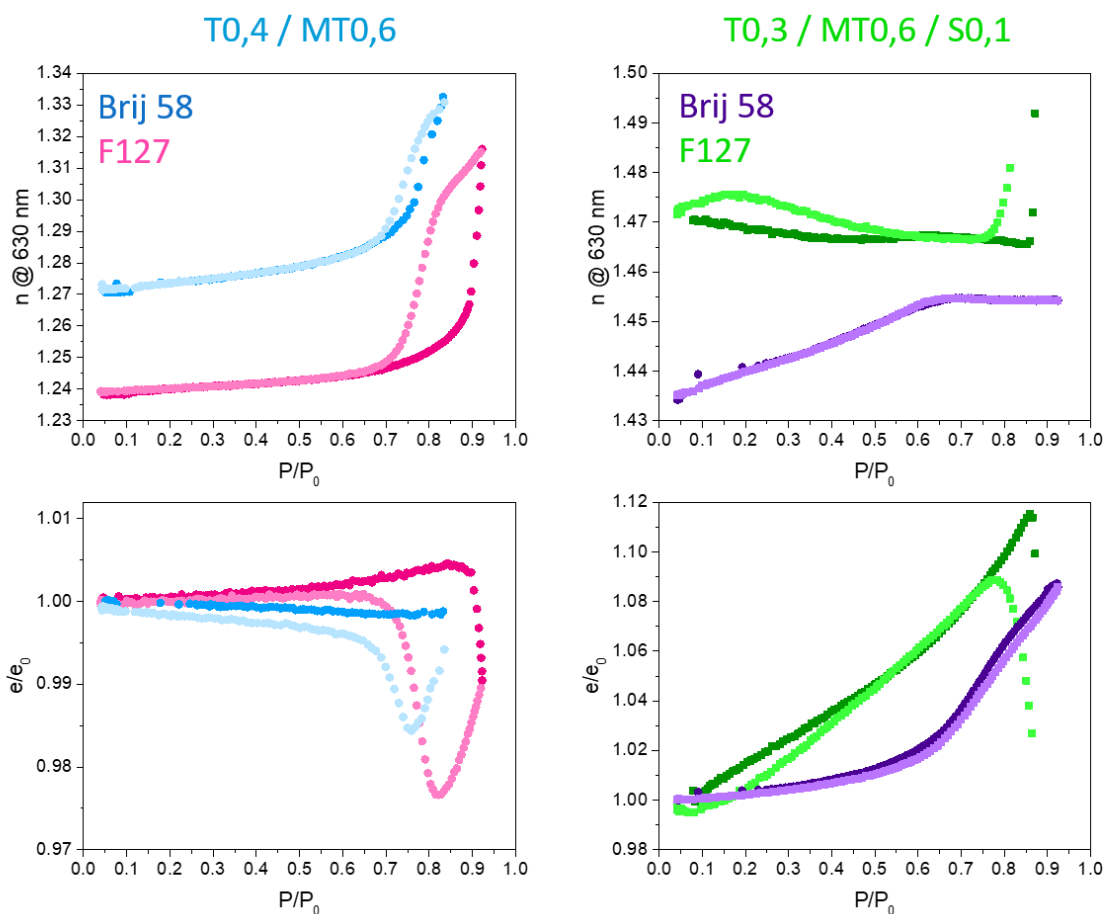


Figure 15 : Evolution de l'indice et de l'épaisseur avec l'humidité relative pour les 4 formulations étudiées après recuit à 150°C pendant 30 minutes.

Pour les revêtements sans sulfonates, les indices obtenus prouvent la présence de pores mais aussi la dégradation incomplète des tensioactifs (un indice de réfraction d'environ 1,18 peut être obtenu pour un recuit à 250 °C conduisant à des pores vides). L'indice  $n$  légèrement plus bas obtenu pour le film avec le F127 (1,24) suggère un volume poreux plus important que dans le cas du Brij 58 (1,27), en cohérence avec les observations précédentes (dégradation plus rapide, pores plus gros, ...). Pour chacun de ces deux revêtements une hystérèse est observée, malgré le caractère hydrophobe attendu pour ce type de formulation, confirmant la présence probable de résidus de tensioactifs et de groupement hydroxyles résiduels apportant une certaine hydrophilie au revêtement. Cependant les hystérèses ne sont pas complètes car aucune ré-augmentation d'épaisseur après la contraction capillaire n'est visible et les plateaux ne sont pas atteints. Les pores ne sont donc pas pleins à 90 % d'humidité relative.

En présence de sulfonates,  $n$  plus important confirme que les pores ne sont pas vides après le recuit de 30 minutes à 150 °C. Comme attendu, les hystérèses classiquement observées ne sont ici pas visibles. Pour le revêtement à base de Brij 58, une augmentation d'indice associée à une augmentation d'épaisseur est cependant mise en évidence. La première partie de la courbe pourrait être associée à un remplissage des micropores, suivi d'un gonflement du matériau. Pour le F127, une microporosité est aussi probablement présente et un début de condensation capillaire semble être visible aux hautes humidités relatives. Ayant lieu à la limite d'humidité pouvant être atteinte et pour un matériau que l'on sait peu poreux et hydrophile (l'indice semble même anormalement élevé), elle n'est probablement pas la preuve de la présence d'une grande quantité de mésopores. On observe aussi une très faible variation d'indice de réfraction lors de l'adsorption d'eau ce qui semble confirmer une faible porosité accessible. Finalement, porter attention aux échelles des graphes  $e = f(P/P_0)$  permet de remarquer le gonflement bien plus important (~ 10 %) des revêtements possédant des sulfonates. Ceci est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle le matériau est moins condensé, moins dense, moins rigide et plus hydrophile.

## II.6. Conclusions sur les films mésoporeux

Afin d'obtenir des films susceptibles d'accueillir et de faciliter la diffusion des inhibiteurs de corrosion, des matrices mésostructurées à base de TEOS ont été synthétisées. L'idée initiale était ensuite d'introduire des charges via des fonctions ioniques liées de manière covalente dans le cœur du matériau afin de faire de ces revêtements des barrières électrostatiques limitant le passage des espèces agressives ioniques. Les synthèses mises au point ont permis d'obtenir des revêtements homogènes et de qualité optique dont la porosité a été caractérisée, en particulier grâce à l'ellipsométrie en chambre environnementale.

Ces analyses ont mis en évidence la présence de pores, d'organisation et de taille comparables en présence de fonctions méthyles et sulfonates mais une mésostructure différente dans le cas d'une fonctionnalisation avec des ammoniums. La mésostructure ayant une influence directe sur les propriétés, ce précurseur initialement choisi comme contrôle inverse (charges positives supposées accélérer la corrosion) a donc finalement été mis de côté.

Les synthèses de films à base de TEOS ont l'avantage d'être facilement contrôlées mais les revêtements ainsi obtenus sont généralement peu résistants en présence d'eau. Afin d'améliorer leur hydrophobicité et leur résistance à l'hydrolyse, ils ont donc été méthylés grâce à l'incorporation de 60 % de MTES dans les formulations. Les études préliminaires réalisées sur des films mésoporeux (recuits à 250 °C) montrent que cette fonctionnalisation permet l'obtention de matériaux hydrophobes dans lesquels la vapeur d'eau ne peut condenser. Il semble évident pour des tailles de pores de plusieurs nanomètres que l'eau liquide puisse y pénétrer en cas d'immersion des revêtements. Cette fonctionnalisation permet cependant aux revêtements de conserver une bonne résistance à l'hydrolyse ; en effet, leurs propriétés optiques restent inchangées après au moins 24 h d'immersion dans l'eau. Recuire ce type de matériau à des températures compatibles avec le substrat d'aluminium (110 °C à 150 °C) pendant des temps plus longs permet d'obtenir des matériaux partiellement poreux et relativement hydrophobes. Contrairement aux recuits à plus haute température, les résidus de tensioactif présents permettent toutefois la condensation d'un peu d'eau dans les pores.

Dans le cas où 10% de sulfonates sont présents, l'hydrophilie est exacerbée. Les fonctions semblent accessibles via la porosité et les analyses après immersion dans l'eau suggèrent leur réarrangement sur les parois des pores. Malgré cet effet, ajouter 60 % de MTES aux systèmes permet sans aucun doute de limiter leur hydrolyse. En revanche, les analyses réalisées après un recuit de 30 min à 150 °C mettent en évidence que le système a tendance à s'affaisser lorsque les tensioactifs sont évacués des pores. Ainsi, les revêtements contenant des sulfonates semblent lors des recuits à basse température, plus

flexibles, moins condensés, plus sensible au gonflement en milieu humide et potentiellement plus sensibles à l'hydrolyse que leurs analogues non chargés.

La structure moins condensée et le caractère hydrophile de ce type de matériau les rendent particulièrement sensible au gonflement. Les tests de propriétés électrochimiques permettront d'évaluer si cette fonctionnalisation est efficace pour limiter le passage de quelques espèces corrosives comme les chlorures bien que la taille des pores et l'hydrophilicité semblent à première vue deux inconvénients importants. Dans tous les cas, il semble que les recuits de 30 minutes à 150 °C ne soit pas assez longs pour consolider la structure contenant des sulfonates, c'est pourquoi les échantillons recuits plus longtemps ont dans un premier temps été sélectionnés pour les analyses électrochimiques.

Pour la diffusion des inhibiteurs de corrosion, la présence de tensioactifs résiduels ne semble pas problématique. Dans les travaux d'une précédente thèse au LCMCP<sup>9</sup>, ces derniers sont volontairement conservés pour servir de phase liquide supportée afin de faciliter le transport des IC au sein de la mésostructure. Le traitement thermique a donc ici plutôt un rôle de consolidation du réseau inorganique que d'un moyen de vider la porosité. Lors de cette thèse, seules quelques études préliminaires en présence d'inhibiteurs de corrosion ont été effectuées mais les résultats seront présentés dans le chapitre suivant traitant de la caractérisation électrochimique des systèmes.



### III. Revêtements hybrides interpénétrés

La chimie sol-gel appliquée à la synthèse de matériaux hybrides a aussi été mise à profit pour synthétiser des revêtements denses. En tant que surcouche, ces derniers ont pour objectif de protéger les revêtements mésoporeux remplis d'inhibiteurs de corrosion. Afin d'en optimiser la synthèse, ils ont dans un premier temps été étudiés indépendamment, d'abord sur wafer de silicium puis sur l'alliage 2024 T3. Après une introduction sur la stratégie de synthèse et les précurseurs choisis, cette partie illustrera l'influence des différents paramètres de synthèse sur les cinétiques de condensation et la microstructure des revêtements.

#### III.1. Introduction

Comme exposé dans le chapitre 1, un revêtement barrière efficace doit idéalement être homogène, dense, hydrophobe et résistant à l'hydrolyse. La synthèse de tels revêtements hybrides nécessite donc l'utilisation d'agents de couplages comme le GPTMS ou le MAPTMS (Figure 18) susceptibles de générer l'interpénétration des réseaux organique et inorganique à l'échelle nanométrique pour limiter les phénomènes de ségrégation et la création d'inhomogénéités<sup>18,19</sup>. En effet, l'interface entre les deux phases et plus généralement la nanostructure joue un rôle essentiel sur les propriétés. Une multitude de matériaux peuvent être synthétisés par voie sol gel comme au niveau des polymères et différents traitements peuvent être choisis pour en optimiser les performances. L'objectif de cette première partie est donc de présenter la stratégie suivie dans cette thèse.

##### III.1.1. Choix du traitement post dépôt

Les réactions d'hydrolyse / condensation se produisant à température ambiante sont généralement insuffisantes pour obtenir un matériau bien condensé. Un traitement thermique est donc souvent nécessaire pour améliorer les propriétés barrières et mécaniques<sup>20</sup>. La température et le temps de ce traitement permettent d'ajuster les performances des revêtements mais les propriétés de l'alliage 2024 se dégradent aux températures trop importantes (> 150 °C)<sup>1</sup>. Pour pallier cette problématique, certains groupes partent de polymères ou de précurseurs déjà pré-condensés et choisissent de laisser leurs matériaux se consolider à température ambiante, souvent pendant plusieurs jours<sup>21</sup>. D'autres<sup>22,23,24</sup> consolident leurs revêtements par des traitements thermiques à des températures inférieures à 150°C mais encore une fois pendant des temps assez longs. En plus de laisser des fonctions hydrophiles dans un réseau partiellement condensé<sup>25</sup>, ce type de traitement est difficilement

adaptable industriellement. En effet, des temps d'attente de plusieurs heures voir plusieurs jours, que ça soit à température ambiante ou pour un recuit à « basse température » ne sont pas envisageables.

Pour s'affranchir de ces problématiques, d'autres équipes se sont intéressées à la **photo-polymérisation**. Cette technologie, compatible avec des applications industrielles<sup>26</sup>, permet en effet de condenser rapidement en une étape des revêtements hybrides grâce à l'utilisation de PAG (Photo Acid Generator) et/ou de PAR (Photo Amorceur Radicalaire). Ni *et al.*<sup>27</sup> ont par exemple synthétisé des revêtements hybrides interpénétrés d'environ 13  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à base de monomères organiques di-époxy et de précurseurs hybrides n-alkyltriméthoxysilane. La polymérisation organique des époxy et la condensation des alcoxydes de silicium sont effectuées simultanément en quelques minutes sous irradiation UV grâce à la présence de Diphényl Iodonium Hexafluorophosphate (DPI HFP), générateur de photoacides (PAG). Bien que les deux réseaux ne présentent pas de lien covalent, les revêtements denses obtenus présentent des propriétés barrières intéressantes. Chemtob *et al.*<sup>28,29</sup> se sont, quant à eux, intéressés à la synthèse d'hybrides à partir d'oligomères diméthacrylates et de MAPTMS (agent de couplage permettant de lier de manière covalente les deux réseaux). Dans ces travaux, la polymérisation inorganique est aussi photo-amorcée grâce à la présence de DPI HFP et c'est un photoamorceur radicalaire qui provoque la polymérisation organique. Encore une fois, des hybrides denses sont obtenus en quelques minutes grâce à un traitement en une étape.

Rapide, pratique et compatible avec une application industrielle, c'est ce **traitement par irradiation UV** qui a été étudié durant ces travaux de thèse pour l'obtention de revêtements hybrides denses.

### III.1.2. Choix des précurseurs

De nombreux précurseurs peuvent être utilisés pour la synthèse de revêtements sol-gel hybrides pouvant apporter des propriétés barrières contre la corrosion. Lors de cette thèse, nous avons restreint notre choix sur la base des conditions suivantes :

- Utilisation d'un agent de couplage silicique permettant une meilleure interpénétration des réseaux organiques et inorganiques,
- Sol gel à base de silicium car davantage compatible avec l'agent de couplage silicique,
- Plus faible réactivité des précurseurs silicique que celle des métaux de transition donc meilleur contrôle des conditions de synthèses,
- Précurseurs susceptibles d'être photo-polymérisés,
- Ajout de fonctions hydrophobes permettant d'améliorer les propriétés barrières.

Plusieurs précurseurs comme le GPTMS répondent à ces critères et ont fait leurs preuves pour des applications anticorrosion (chapitre 1, p.62). C'est cependant une étude réalisée au LCMCP et ayant conduit au dépôt d'une demande de brevet qui a orienté le choix des précurseurs utilisés dans cette thèse (RapidDGA FATAA). Dans ce travail antérieur<sup>30</sup>, le réseau hybride est synthétisé à partir de **TEOS** et de **MAPTMS**. L'hydrophobicité est apportée par le **TFEMA**, méthacrylate fluoré, susceptible de polymériser avec le MAPTMS. La synthèse est réalisée en absence de solvant afin de limiter la teneur en composés organiques volatils et les dépôts sont réalisés par spray coating. Finalement, c'est un traitement UV qui permet la polymérisation/condensation des deux réseaux interpénétrés. Ce type de formulation hybride nous a donc semblé intéressant pour des applications anticorrosion où l'hydrophobicité est un paramètre primordial.

Lors de ces travaux de thèse, ces trois précurseurs ont été utilisés mais l'hydrophobicité et la résistance à l'hydrolyse ont été améliorées grâce à l'ajout de **MTES** et d'un précurseur bis-sililé, le **BTSE**. Quelques essais pour améliorer les propriétés mécaniques ont aussi été effectués en présence de **TPOZ** (Figure 16). Afin d'obtenir des revêtements assez fins et parfaitement homogènes permettant des analyses en ellipsométrie et des dépôts par dip-coating, les formulations ont été diluées dans l'éthanol.

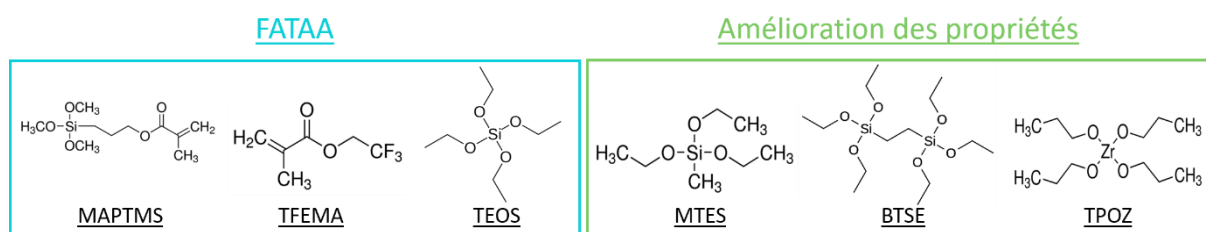


Figure 16 : Précurseurs utilisés pour la synthèse de revêtements hybrides interpénétrés. La synthèse de base est inspirée de revêtements hybrides hydrophobes (Brevet FATAA) et d'autres précurseurs ont été testés pour améliorer les propriétés obtenues.

Son efficacité ayant été prouvée dans la littérature<sup>27,28,31</sup>, la photo-condensation du réseau inorganique sera générée par un photo-acide, le Diphenyl Iodonium Hexafluorophosphate (**DPI HFP**). La photopolymérisation des fonctions méthacrylate sera, quant à elle, amorcée par le Methylbenzoylformate (**Darocur MBF**), photo-amorceur radicalaire<sup>32</sup>. Les formules de ces molécules sont données dans la Figure 17 ; une proposition de mécanisme de génération de photo-acide conduisant à l'hydrolyse et à la condensation du réseau silicique est donnée dans l'annexe 3.

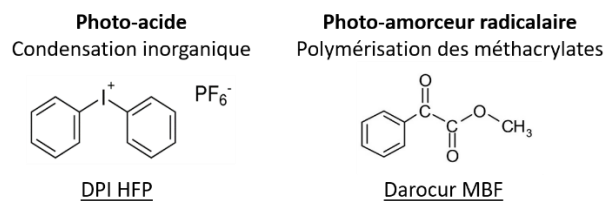


Figure 17 : Formules chimiques du Diphenyl Iodonium Hexafluorophosphate (DPI HFP) et du Methylbenzoylformate (Darocur MBF) utilisés pour amorcer la photo-condensation et la photo-polymérisation.

### III.1.3. Stratégie choisie pour jouer sur la microstructure

La microstructure d'un revêtement et donc ses propriétés barrières sont directement liées aux conditions de synthèse. Comme énoncé dans le chapitre 1, le taux d'hydrolyse, les proportions des précurseurs ou les traitements post-dépôts sont autant de paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour optimiser les formulations. Finalement, synthétiser un revêtement à partir de polymères, de précurseurs déjà pré-condensés ou de précurseurs moléculaires change forcément les microstructures et le nombre d'interactions entre les phases organiques et inorganiques.

Afin d'étudier l'influence des conditions de synthèses sur la **microstructure** et donc sur les propriétés anticorrosion, **deux voies ont donc été explorées** :

- La polymérisation / condensation en une étape des réseaux organique et inorganique grâce à l'utilisation simultanée d'un photo-acide (**DPI HFP**) et d'un photo-amorceur radicalaire (le **Darocur MBF**).
- La polymérisation thermique des méthacrylates (en présence d'AIBN) dans une première étape, suivie de la photo-condensation du réseau inorganique en présence de photo-acide.

La partie suivante débutera par les résultats obtenus lors des études préliminaires sur l'influence du taux d'hydrolyse, des quantités de photo-acide et de photo-amorceur sur les cinétiques de polymérisation. Les formulations finalement choisies pour l'étude des propriétés anticorrosion seront ensuite présentées. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'analyse des différentes microstructures obtenues via ces deux voies de synthèses. Finalement, l'influence des différentes formulations sur l'hydrophobicité, le gonflement et l'hydrolyse en milieu aqueux sera enfin abordée.

### III.2. Paramètres de synthèse

#### III.2.1. Protocole général pour la préparation des revêtements hybrides

Les revêtements ont été déposés par dip-coating sur des wafers de silicium à des vitesses variant entre 0,5 mm/s et 5 mm/s. L'humidité dans la chambre de dépôt a par ailleurs été fixée à 20 % afin d'obtenir des matériaux homogènes et optiquement non diffusants.

Une fois déposés sur substrat, les revêtements sont placés sous irradiation UV. Les détails sur le matériel utilisé peuvent être trouvés en annexe 3.

#### *Synthèse en 1 étape : 100 % photo-polymérisation*

Les précurseurs sont placés dans un flacon en verre avec l'éthanol et l'eau acide. Les proportions molaires par rapport à 1 mole de silicium sont indiquées dans le Tableau 6. Pour 1 mole de Si, différents ratios de précurseurs ont été testés (par exemple 0,6 équivalents de TEOS et 0,4 équivalents de MATPMS). La solution est agitée pendant 10 jours pour permettre la formation d'oligomères de silice à partir des précurseurs hydrolysés. Le DPI HFP et de DMBF sont ajoutés à la solution quelques minutes avant le dépôt pour éviter tout risque de photo-dégradation anticipée (Figure 18).

Tableau 6 : Proportion molaire de précurseurs utilisés pour la synthèse des revêtements hybrides. mol % = % molaire et wt%=pourcentage massique

	Si	EtOH	H <sub>2</sub> O (HCl 0,05M)	DMBF	DPI HFP
<b>% molaire</b>	1	5 ou 10 eq	0 à 4 eq	1 à 6 mol % par rapport aux fonctions méthacrylates	1 à 3 wt% par rapport aux fonctions alcoxy

#### *Synthèse en 2 étapes : Polymérisation thermique des méthacrylates et photo-condensation inorganique*

Afin d'étudier l'influence de la microstructure, d'autres revêtements ont été préparés selon la synthèse en deux étapes (Figure 18):

- **Solution A** : Les précurseurs siliciques ne possédant pas de fonctions méthacrylates (TEOS, MTES, Bis Si,...) sont placés dans un flacon en verre avec 5 équivalents d'EtOH et l'eau acidifiée. Comme pour la synthèse en 1 étape, cette solution est agitée 10 jours avant dépôt.
- **Solution B** : Les précurseurs possédant des fonctions méthacrylates (MAPTMS et TFEMA) sont placés dans un autre flacon en verre avec 5 équivalents d'EtOH et un amorceur de polymérisation radicalaire, l'AIBN. Après dissolution de l'amorceur, la solution est chauffée

20h à l'étuve à 70°C. En sortie d'étuve, le polymère est agité à température ambiante jusqu'au dépôt du revêtement.

- Le DPI HFP est ajouté à la solution A juste avant son mélange à la solution B. Le mélange ainsi obtenu est agité quelques minutes avant dépôt par dip coating. Les fonctions méthoxysilane du MAPTMS s'hydrolysant rapidement au contact de l'eau présente dans la solution A, un gel hybride a donc rapidement tendance à se former. Les solutions doivent donc être déposées assez rapidement (maximum quelques heures après le mélange).

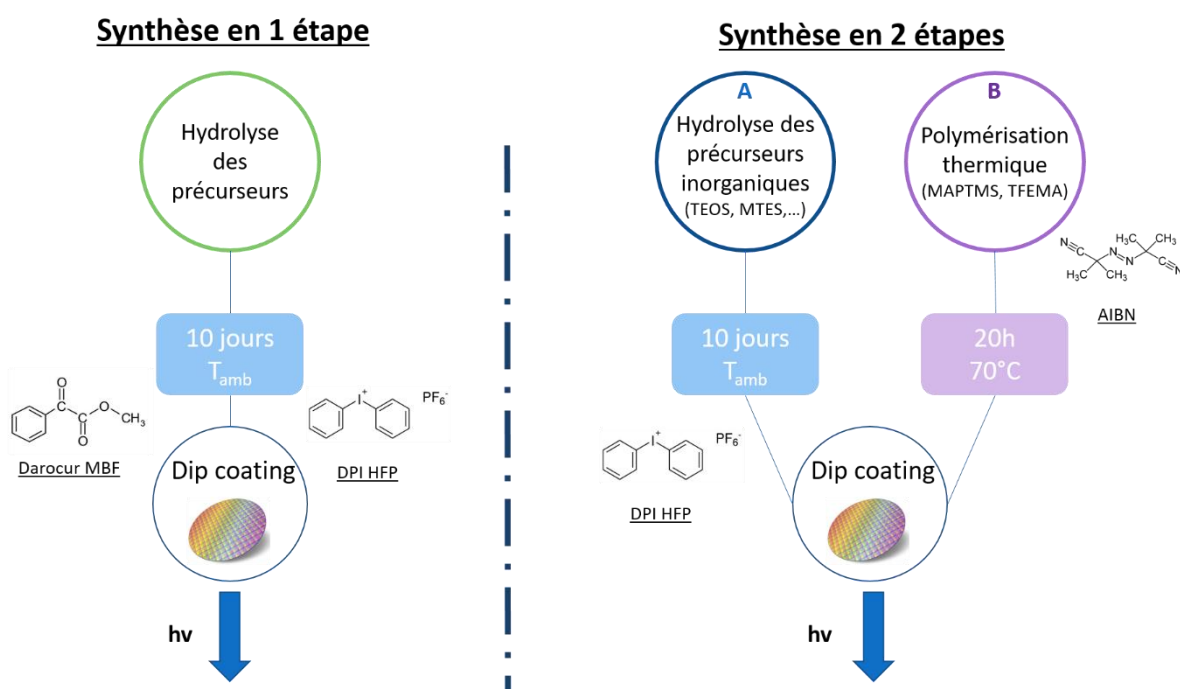


Figure 18 : Deux voies de synthèse étudiées pour l'obtention de matériaux hybrides.

### III.2.2. Influence du taux d'hydrolyse et de DPI HFP sur la condensation inorganique

Afin d'obtenir des revêtements homogènes et condensés sous irradiation UV, nous nous sommes dans un premier temps intéressés à l'efficacité du DPI HFP sur la photo-condensation du réseau inorganique du revêtement. Dans cette optique, ce sont des films purement inorganiques synthétisés à partir de TEOS qui ont servi de base, le but étant au final de trouver le meilleur compromis temps d'irradiation / quantité de PAG pour obtenir des revêtements denses.

L'hydrolyse de précurseurs solubilisés dans de l'éthanol se fait traditionnellement en présence d'eau acidifiée. Or, dans la littérature<sup>28</sup>, le DPI HFP est souvent utilisé pour la photo-condensation de précurseurs sans solvant et en absence d'eau (uniquement l'eau atmosphérique). Afin d'évaluer la

quantité d'eau nécessaire à l'obtention de revêtements homogènes, denses et adhérents au substrat, différents **taux d'hydrolyse** ont été testés.

#### Protocole

Les solutions dont les compositions sont données dans le Tableau 7 ont été préparées et agitées pendant 48 h à température ambiante. 2 % massique de DPI HFP rapport aux fonctions alcoxy sont ajoutés juste avant les dépôts. Ces derniers ont été effectués sur substrat de silicium par dip-coating dans une enceinte à 20 % d'humidité relative et à une vitesse de 1 mm/s. Les échantillons sont ensuite placés sous irradiation UV et l'évolution de leurs propriétés optiques est suivie par ellipsométrie (conditions ex-situ).

Tableau 7 : Proportions molaires utilisées pour l'étude de l'influence du taux d'hydrolyse sur la condensation inorganique

	TEOS	EtOH	H <sub>2</sub> O (HCl 0,05M)
Equivalent molaire (eq)	1	5	0, 1, 2, 3 et 4

#### Influence du taux d'hydrolyse

Les revêtements préparés en absence d'eau acidifiée n'adhèrent pas au substrat. Pour 1, 2 et 3 eq d'eau, les échantillons sont assez homogènes pour permettre les mesures en ellipsométrie mais plus le taux d'eau est important, meilleure est la qualité du revêtement.

La Figure 19 illustre l'évolution des propriétés optiques obtenues à différent temps d'irradiation pour ces échantillons. La première observation qu'il est possible de faire est l'augmentation de  $n$  et la diminution de l'épaisseur dès quelques secondes d'irradiation, suggérant que le processus de photo-condensation est effectif et rapide; un plateau semble en effet être atteint à partir de 10 secondes. Les écarts types importants obtenus pour les revêtements à base d'1 eq d'eau sont le signe d'une assez mauvaise reproductibilité et sont cohérents avec leur moins bonne homogénéité. Malgré cela, une tendance se dégage nettement : la variation d'indice et d'épaisseur est d'autant plus importante que le taux d'hydrolyse est faible. Ceci illustre la condensation des précurseurs en solution en présence d'une quantité suffisante d'eau. Pour 3 eq de H<sub>2</sub>O, le DPI HFP a un effet limité car la majorité des précurseurs sont déjà dans un état condensé avant l'irradiation. En revanche pour 1 eq de H<sub>2</sub>O, le photo-acide permet l'hydrolyse (et donc la condensation) rapide des précurseurs ; la contraction du revêtement est probablement due à un effondrement de la microstructure induite par l'évaporation d'une quantité importante d'éthanol initialement emprisonné dans un réseau de silice pas suffisamment condensé et à l'évaporation *in situ* des produits d'hydrolyse du TEOS.

Par comparaison, après recuit à 450 °C pendant 10 min, il est possible d'observer une légère diminution de l'épaisseur illustrant la contraction du revêtement mais l'indice de réfraction  $n$  à lui atteint sa valeur maximale après irradiation UV.

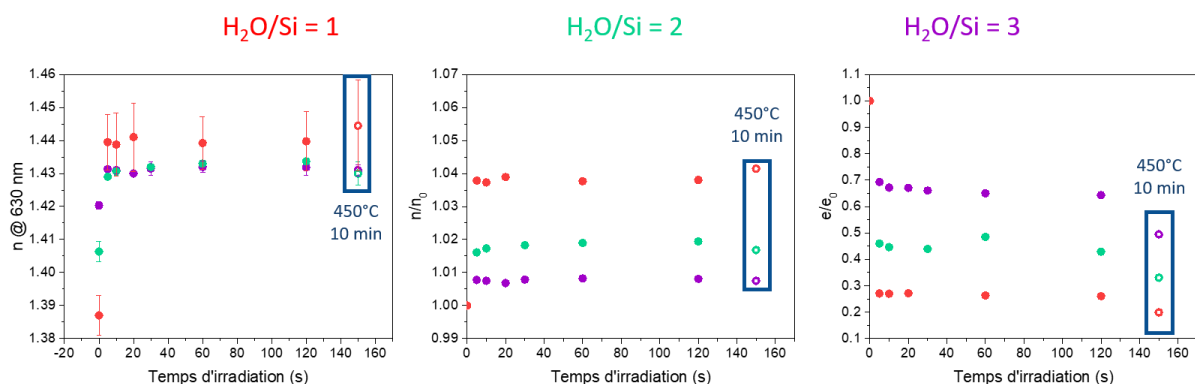


Figure 19 : Evolution des propriétés optiques des revêtements à base de TEOS sous irradiation UV pour différents taux d'hydrolyse. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types obtenus grâce aux mesures sur plusieurs échantillons.

Le taux d'hydrolyse ne semble pas avoir d'influence significative sur l'indice final du revêtement qui est d'environ 1,43. En présence de DPI HFP pour de faibles quantités d'eau, cette valeur est atteinte après quelques secondes d'irradiation et lorsque le taux d'hydrolyse est suffisant, les revêtements sont déjà intrinsèquement condensés.

Afin de vérifier l'influence du taux d'eau sur le taux de condensation des espèces en solution, des mesures de RMN <sup>29</sup>Si<sup>e</sup> ont été réalisées sur les sols à base de TEOS pour des taux d'hydrolyse de 2 et de 4. L'acquisition des spectres a été effectuée en utilisant une séquence d'écho pour éliminer le signal du tube et de la sonde et après ajout de Cr(acac)<sub>3</sub> pour diminuer le temps de relaxation du <sup>29</sup>Si<sup>9</sup>. Les atomes de silicium provenant du TEOS et susceptibles de former jusqu'à 4 liaisons Si-O-Si sont désignés par la terminologie Q<sub>x</sub> avec x (0 ≤ x ≤ 4) représentant le nombre d'oxygène pontant lié à l'atome de silicium central ; on distingue ainsi les espèces Q<sub>0</sub>, Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> et Q<sub>4</sub>. Sur les spectres présentés Figure 20, il est possible de voir que seules les espèces Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> et Q<sub>4</sub> sont présentes. D'autre part, plus le taux d'hydrolyse est important, plus la contribution des espèces Q<sub>2</sub> (les moins condensées) diminue, au profit de celles les plus condensées (Q<sub>3</sub> et Q<sub>4</sub>). Les différents oligomères présents en solution sont responsables de diversité des massifs mais la tendance selon laquelle la condensation du TEOS est déjà bien avancée en présence de 4 équivalents d'eau est clairement mise en évidence.

<sup>e</sup> Bruker Avance 500 MHz / 99,36 MHz / Echo 90 - τ - 180 - τ - AQ / τ = 20 ms / D1 = 9,58 s / [Cr<sup>III</sup>(acac)<sub>3</sub>] = 15 mg/mL.



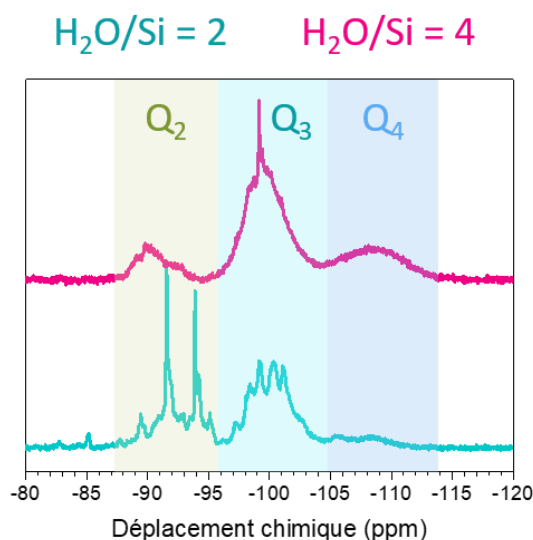


Figure 20 : RMN  $^{29}\text{Si}$  réalisées sur des solutions à base de TEOS contenant 2 et 4 équivalents molaire d'eau après 10 jours d'agitation à température ambiante. (Bruker Avance 500 MHz / 99,36 MHz / Echo 90 -  $\tau$  - 180 -  $\tau$  - AQ /  $\tau$  = 20 ms / D1 = 9,58 s /  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{acac})_3] = 15 \text{ mg/mL}$ ).

Pour limiter les problèmes de reproductibilité des analyses ellipsométriques (la surface analysée des revêtements peut être différentes entre deux analyses), de transport d'échantillons et pour caractériser plus précisément un phénomène qui semble rapide, des suivis plus précis de l'évolution des propriétés optiques ont été effectués par ellipsométrie *in situ* sous irradiation UV<sup>f</sup> (Figure 21). Ces dernières confirment la condensation initiale déjà bien avancée du TEOS en présence de 4 eq d'eau et l'effet instantané du DPI HFP lorsque les précurseurs ne sont pas initialement assez hydrolysés. Utiliser ce PAG ou l'eau acidifiée permet donc d'obtenir un matériau condensé, d'indice proche de celui de  $\text{SiO}_2$  (1,45). Le PAG semble cependant une meilleure option car il permet une durée de vie plus importante de la solution tout en ne nécessitant un traitement UV que de quelques minutes pour les revêtements. Toutefois, l'adhésion du film sur le substrat implique une pré-hydrolyse des précurseurs siliciques sans quoi il n'y a pas de dépôt possible.

<sup>f</sup> La source UV BlueWave® 200 du fabricant Dymax (280 nm - 490 nm dans les conditions standards). La fibre optique émettant une puissance surfacique de  $1 \text{ W/cm}^2$  est placée à 1 cm de la surface. Voir Annexe 3

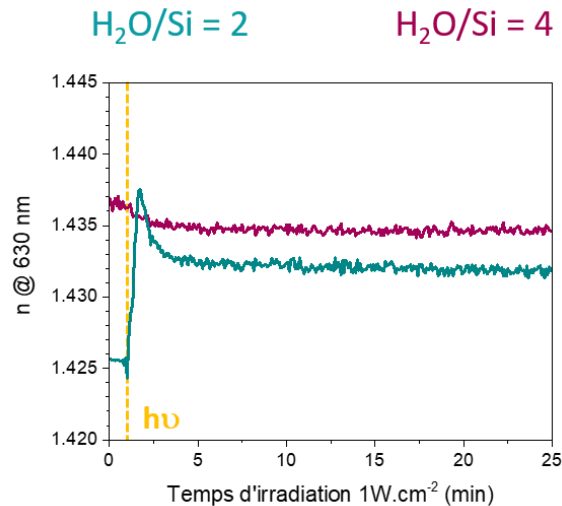


Figure 21 : Suivi in-situ de l'évolution de l'indice d'un revêtement à base de TEOS pour 2 et 4 équivalents molaires d'eau.

#### Influence du taux de DPI HFP

Dans un second temps, l'influence du taux de PAG sur la condensation des films de TEOS pour des taux d'hydrolyse de 2 et de 4 a été étudiée. Pour cela, 0, 1, 2 et 3 % massiques par rapport aux fonctions alcoxy ont été ajoutés aux solutions avant dépôt et l'évolution des propriétés optiques a été suivie par ellipsométrie in-situ sous irradiation UV à 1 W/cm<sup>2</sup>.

La Figure 22 illustre l'évolution de l'indice et de l'épaisseur pour un taux d'hydrolyse de 2. Encore une fois, l'effet du DPI HFP est très marqué dès quelques secondes d'irradiation où de brusque augmentation de l'indice et diminution de l'épaisseur sont visibles. La contraction et l'indice sont maximaux pour 2 % massique de DPI HFP mais ces quelques résultats ne permettent pas de trancher de manière précise sur une tendance proportionnelle au taux de PAG.

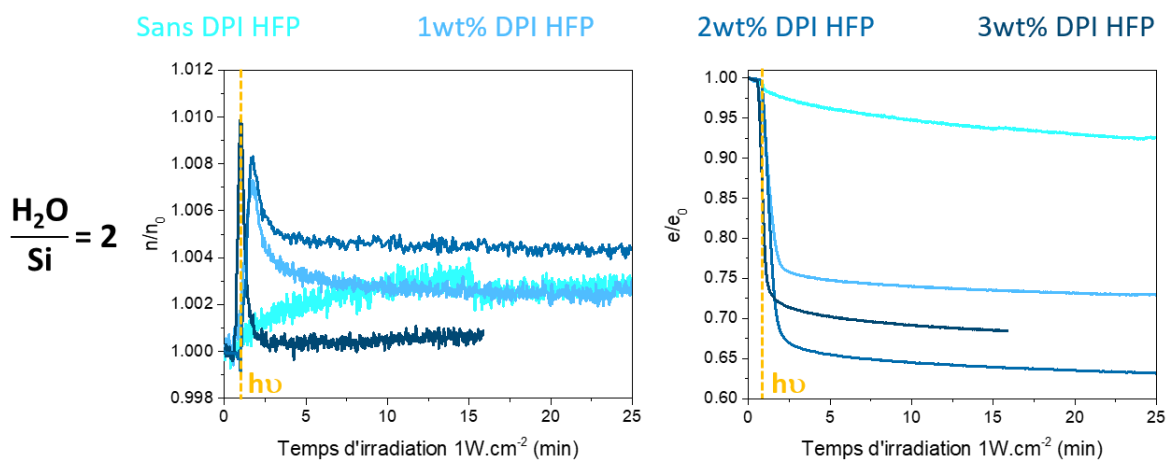


Figure 22 : Evolution de l'indice  $n$  et de l'épaisseur au cours du temps d'irradiation pour des revêtements à base de TEOS en présence de différents taux de DPI HFP pour un taux d'hydrolyse de 2.

La Figure 23 présente les résultats obtenus pour un taux d'hydrolyse de 4. Encore une fois, 2 % de DPI HFP semblent permettre une contraction légèrement plus importante. Cependant, porter attention à l'échelle de ces graphes permet de confirmer que la condensation du réseau (d'un point de vue ellipsométrique) est déjà presque complète pour ce taux d'hydrolyse.

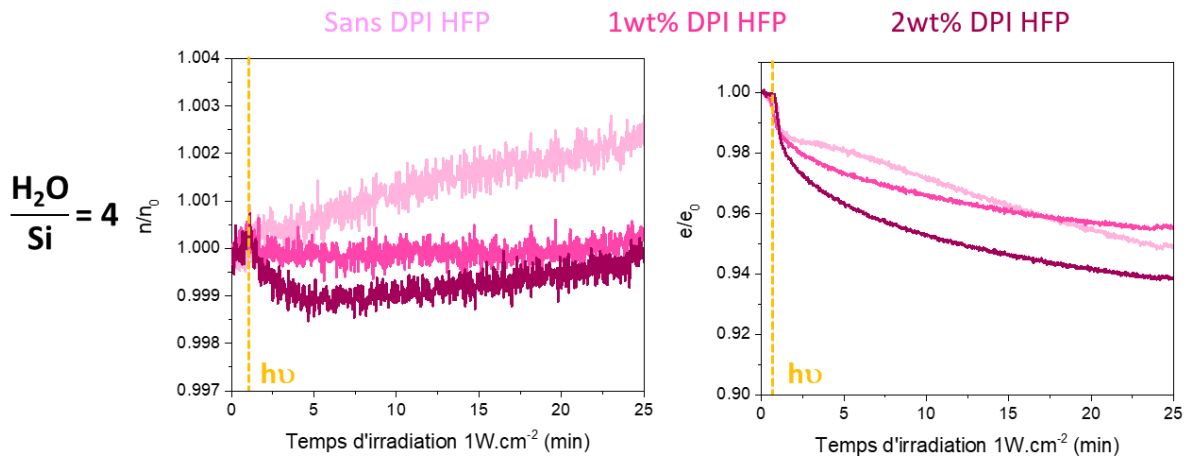


Figure 23 : Evolution de l'indice  $n$  et de l'épaisseur au cours du temps d'irradiation pour des revêtements à base de TEOS en présence de différents taux de DPI HFP pour un taux d'hydrolyse de 4.

Pour la synthèse des revêtements hybrides, c'est un **ratio de DPI HFP de 2 % massiques** par rapport aux alcoxy qui sera conservé. Le taux d'hydrolyse variera entre 2 et 4 en fonction des autres paramètres de synthèse.

### Bilan :

- Le DPI-HFP permet d'achever l'hydrolyse des précurseurs et donc accélère la condensation du réseau inorganique dès quelques secondes d'irradiation.
- Son effet est d'autant plus marqué que la quantité d'eau en solution est faible. Pour un taux d'hydrolyse de 4, une bonne partie des précurseurs siliciques est déjà condensée avant irradiation.

### III.2.3. Influence du taux d'hydrolyse et de DMBF sur la photo-polymérisation des méthacrylates (synthèse en 1 étape)

La photo-polymérisation des méthacrylates est amorcée grâce à un photo-amorceur radicalaire (PAR), le darocur MBF. Comme pour la composante inorganique, nous nous sommes intéressés à l'efficacité de ce PAR, à l'influence de la quantité introduite, du temps d'irradiation et de la quantité d'eau. Afin d'étudier exclusivement l'influence de l'eau sur la polymérisation organique, les premiers essais ont été réalisés à partir d'hydroxyethyl-méthacrylate (HEMA), exempts de fonctions alcoxy-silane,

sensible à l'hydrolyse. Pour l'étude du taux optimal de DMBF, les mesures ont été effectuées avec le MAPTMS.

### Protocole

Les solutions dont les compositions sont données dans le Tableau 8 ont été préparées et agitées pendant 10 minutes à température ambiante. Quelques gouttes de chaque solution sont ensuite déposées sur un substrat de silicium avant d'être placées sous irradiation UV. La polymérisation est suivie par infrarouge<sup>8</sup> (IR) grâce l'évolution de la bande de vibration de la liaison C=C.

Tableau 8 : Proportions molaires utilisées pour l'étude de l'influence du taux d'eau et de photo-amorceur radicalaire (DMBF) sur la polymérisation des méthacrylates.

	HEMA ou MAPTMS	EtOH	H <sub>2</sub> O (HCl 0,05M)	DMBF
Equivalent molaire (eq)	1	5	2 ou 4	0 à 7 mol %

### Influence des quantités d'eau et de DMBF

La gamme de nombre d'onde présentée sur la Figure 24 permet de suivre l'évolution de la bande de vibration  $\nu_{C=C}$ <sup>33</sup> à 1634 cm<sup>-1</sup> pour les différentes condition d'étude. Afin de comparer les spectres de manière quantitative, ces derniers ont été normalisés par rapport à la bande de vibration  $\nu_{C=O}$ <sup>33</sup> à 1700 cm<sup>-1</sup>.

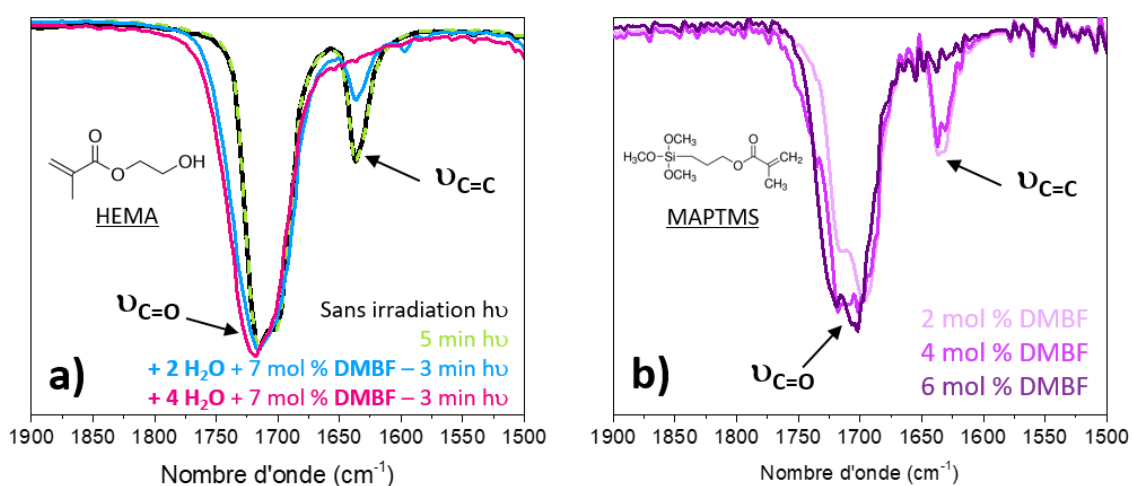


Figure 24 : Evolution de la bande de vibration  $\nu_{C=C}$  à 1636 cm<sup>-1</sup> sous irradiation UV, en fonction du taux d'eau dans une solution HEMA-EtOH (a) et en fonction du taux de DMBF après 6 minutes d'irradiation pour une solution MAPTMS-EtOH-4H<sub>2</sub>O (b). Ces spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande  $\nu_{C=O}$  à 1700 cm<sup>-1</sup>.

<sup>8</sup> Spectrum 400 FT-IR / FT-NIR Spectrometer, Perkin Elmer (Transmission).

La courbe noire présentée sur la Figure 24 a) correspond à la signature du précurseur HEMA pur. La superposition avec la courbe verte en pointillée prouve qu'aucune polymérisation n'a lieu en 5 min d'irradiation UV en absence de DMBF. L'efficacité de ce photo-amorceur est cependant clairement mise en évidence par la diminution de l'intensité de la bande  $\nu_{C=C}$  à 3 minutes d'irradiation lorsque 7 mol % sont ajoutés dans la solution (courbes bleue et rose). Plus la quantité d'eau est importante, plus l'intensité de la bande de vibration  $\nu_{C=C}$  est faible, elle a même totalement disparu en présence de **4 eq d'eau**, indiquant la polymérisation quasi-complète des méthacrylates. Classiquement l'eau est plutôt connue pour avoir un effet négatif sur la photo-polymérisation<sup>34</sup> ; quelques auteurs ont cependant mis en évidence que dans certaines conditions, elle pouvait améliorer le degré de conversion des méthacrylates<sup>35,36</sup>. Guo *et al.*<sup>36</sup> ont aussi mis en évidence un effet positif du DPI HFP sur la conversion des méthacrylates lorsqu'il est ajouté avec les photo-amorceurs testés. Les quelques tests réalisés pour vérifier cette tendance sur nos échantillons n'ont cependant montré aucune influence significative du photo-acide.

Comme toute réaction radicalaire, la polymérisation des méthacrylates peut être affectée par la présence d'oxygène. Les travaux de Courtecuisse *et al.*<sup>37</sup> ont montré qu'augmenter la concentration initiale d'amorceur permettait de réduire l'effet négatif de l'oxygène atmosphérique. De manière plus intuitive, c'est aussi un moyen de jouer sur les cinétiques de réactions et de minimiser le temps de traitement UV. Après avoir fixé la quantité d'eau à 4 équivalents, l'influence du taux de DMBF sur la photo-polymérisation organique du MAPTMS a été évaluée. La Figure 24 b) qui représente les spectres IR obtenus après 6 minutes d'irradiation UV pour des échantillons contenant différents pourcentages molaires de DMBF montre qu'il est nécessaire d'ajouter **6 mol %** pour obtenir une polymérisation significative des méthacrylates. C'est donc cette quantité qui a été choisie pour la synthèse des films hybrides en 1 étape.

Ces quelques observations expérimentales nous ont permis d'affiner la formulation des revêtements pour les synthèses en 1 étape où tous les précurseurs sont photo-polymérisés. Cependant, un suivi *in situ*, par ellipsométrie infrarouge par exemple, aurait permis d'obtenir des résultats plus précis, en particulier sur les cinétiques de conversion. De plus, aucune étude mécanistique n'a été effectuée ; le rôle de l'eau sur l'efficacité du DMBF n'est donc pas élucidé et il pourrait être intéressant d'approfondir le sujet. Toutefois, ces expériences préliminaires se sont avérées un moyen simple et rapide de vérifier la compatibilité du DMBF avec les formulations à base d'éthanol et d'eau mises au point pour la synthèse de revêtements hybrides.

**Bilan :**

- Le DMBF permet d'amorcer la polymérisation des méthacrylates sous irradiation UV.
- Son efficacité semble d'autant plus marquée que la quantité d'eau est importante. Ceci est compatible avec l'utilisation d'eau pour l'hydrolyse des alcoxy-silanes lors de la synthèse des matériaux hybrides.
- La quantité d'amorceur est aussi un paramètre clé sur la conversion des méthacrylates. Un compromis quantité / temps d'irradiation a été fixé pour cette étude à 6 mol % de DMBF.

### III.2.4. Influence du taux d'AIBN sur la polymérisation thermique des méthacrylates (synthèse en 2 étapes)

La longueur des chaînes polymériques qui a une influence directe sur la microstructure peut être contrôlée en jouant sur le taux d'amorceur radicalaire, ici l'AIBN. Lors des synthèses en 2 étapes (p.136) des taux d'AIBN de 1 %, 2 % et 4 % molaires par rapport aux fonctions méthacrylates ont donc été comparés.

#### *Caractérisation des polymères*

La RMN  $^1\text{H}^h$  réalisée sur les solutions avant et après traitement thermique 20 h à 70 °C permet de confirmer la polymérisation du MAPTMS et du TFEMA<sup>33</sup>. Les spectres obtenus pour 1 % d'AIBN sont présentés Figure 25. Ceux obtenus pour 2 % et 4 % d'AIBN peuvent être trouvés en annexe 4.

La présence des petits pics correspondant aux protons vinyliques entre 5,43 et 6,06 ppm sur le spectre du polymère indique la présence de résidus de monomère. Les taux de conversion supérieurs à 98 % (Tableau 9) sont calculés à partir de l'intégration des pics des monomères à 6,09 ppm, 5,58 ppm (7 et 7') et du pic à 4,23 ppm ( $\text{H}_9$ ) correspondant au polymère. En effet, la signature du proton  $\text{H}_9$  est la seule qu'il est possible d'intégrer correctement.

Il aurait été intéressant de déterminer précisément les masses molaires des polymères obtenus pour chacun des taux d'amorceur. Il se trouve cependant que les matériaux obtenus après évaporation de l'éthanol ne sont pas assez solubles dans le THF ou le DMF classiquement utilisés pour les mesures en chromatographie d'exclusion stériques. Ces analyses n'ont donc pas pu être réalisées. Cependant, la viscosité des polymères obtenus est d'autant plus élevée que le taux d'AIBN est faible, ce qui est cohérent avec les longueurs de chaînes plus importantes attendues.

<sup>h</sup> Spectromètre Brüker Avance<sup>III</sup> 300, fréquence proton de 300,13 MHz. Solution dans  $\text{CDCl}_3$ .

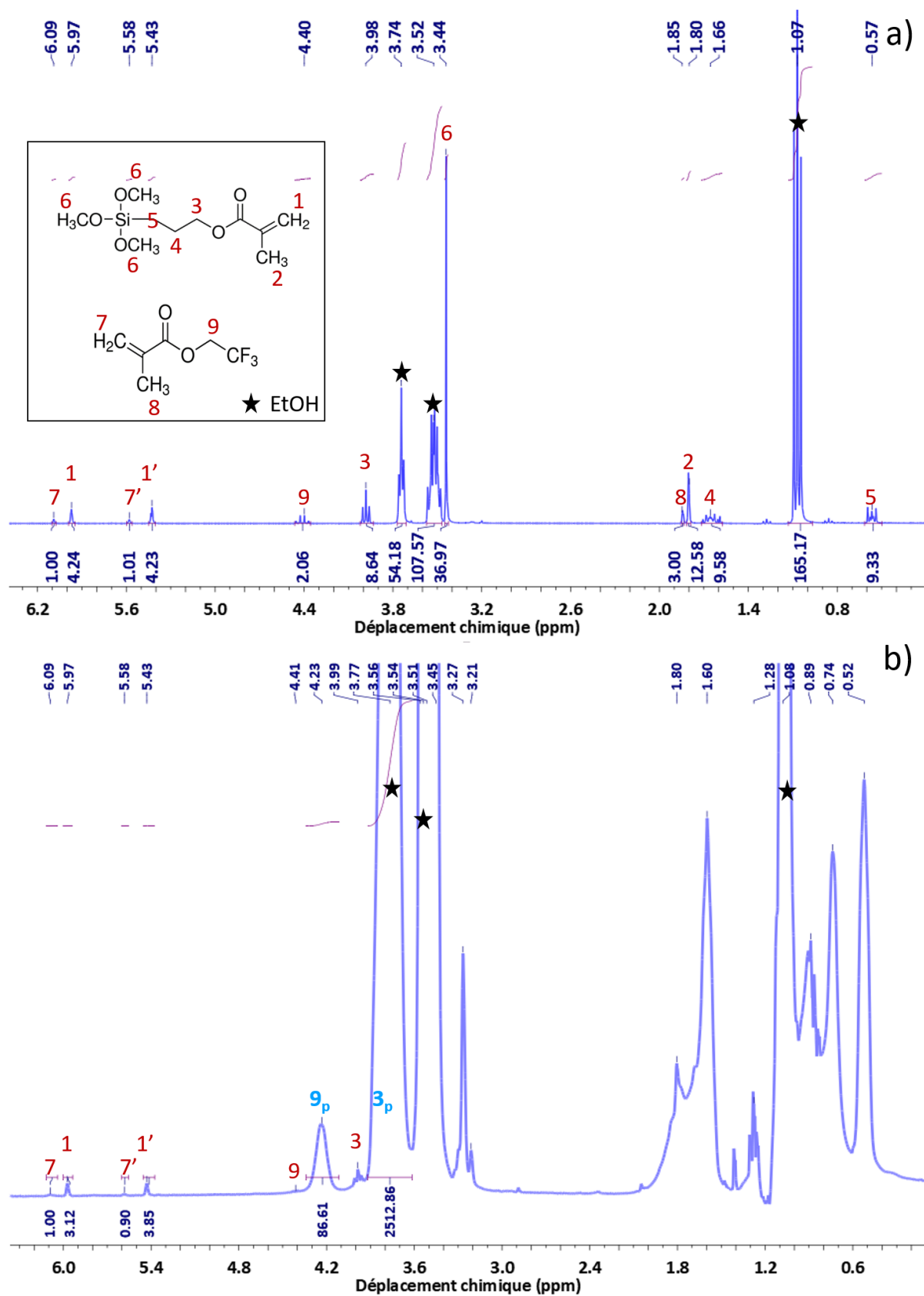


Figure 25 : RMN  $^1\text{H}$  des monomères (a) et du polymère obtenu avec 1 % d'AIBN (b), en solutions dans l'EtOH. Les attributions notées en rouge correspondent aux protons des monomères et celles en bleu aux fonctions polymériques correspondantes. Sur les massifs entre 0 et 2 ppm sont principalement visibles les protons polymériques restants. Spectromètre Brüker Avance<sup>III</sup> 300, fréquence proton de 300,13 MHz.

### Revêtements hybrides

Une fois préparés, les polymères (solution B) sont ajoutés à la solution pré-hydrolysée de précurseurs inorganiques (solution A). Après quelques temps (de 15 min à quelques heures en fonction de la formulation) les solutions gélifient. En effet, au contact de l'eau acidifiée, les fonction méthoxy du MAPTMS s'hydrolysent et condensent avec les oligomères de silice déjà préformé. Plus le taux d'AIBN est bas et le taux d'hydrolyse élevé, plus les polymères organiques et inorganiques sont longs et plus la gélification est rapide lorsqu'ils sont mis au contact.

Le Tableau 9 récapitule les quelques caractéristiques des trois solutions hybrides préparées à partir de différents taux d'AIBN. Afin d'obtenir des revêtements hybrides présentant la meilleure interpénétration entre les réseaux organiques et inorganiques, nous avons choisi de conserver la synthèse à base de **4 % molaire d'AIBN** qui permet d'obtenir des polymères de plus petite taille générant probablement moins de ségrégation de phase. Pour un taux d'hydrolyse de 2, cette synthèse a de plus l'avantage de ne pas gélifier trop rapidement, permettant ainsi des dépôts reproductibles.

Tableau 9 : Récapitulatif des caractérisations des solutions et des revêtements obtenus pour trois taux d'AIBN.

AIBN Méthacrylates (% molaire)	Taux de conversion	Temps moyen avant gélification de la solution	Epaisseur moyenne des revêtements
1 %	99 %	< 30 min	970 ± 75 nm
2 %	100 %	~ 2h	870 ± 30 nm
4 %	100 %	~ 4h	630 ± 30 nm

#### III.2.5. Suivi cinétique de la condensation des revêtements hybrides

Une fois l'efficacité des différents amorceurs mise en évidence et le taux optimal pour obtenir rapidement des revêtements condensés déterminé, les analyses *in situ* ont été réalisées sur les revêtements hybrides.

##### Synthèse en 2 étapes

Dans ce cas des synthèses en 2 étapes, les méthacrylates sont préalablement polymérisés thermiquement donc seul le DPI HFP est ajouté dans le milieu réactionnel avant dépôt et photo-condensation. Le comportement des revêtements obtenus avec et sans PAG est présenté Figure 26.

Comme il est possible de le voir sur les courbes noires, le revêtement sans amorceur n'évolue pas au cours du temps. Ceci suggère que l'irradiation et / ou l'échauffement sous la fibre optique ne sont pas suffisants pour provoquer la condensation des alcoxydes de silicium résiduels. En revanche, l'efficacité du DPI HFP sur la photo-condensation inorganique est confirmée car en sa présence, le revêtement



voit son épaisseur brusquement chuter et son indice de réfraction augmenter. Les méthacrylates étant déjà totalement polymérisés, la variation d'indice  $n$  et d'épaisseur peut être exclusivement attribuée à l'évolution du réseau silicique.

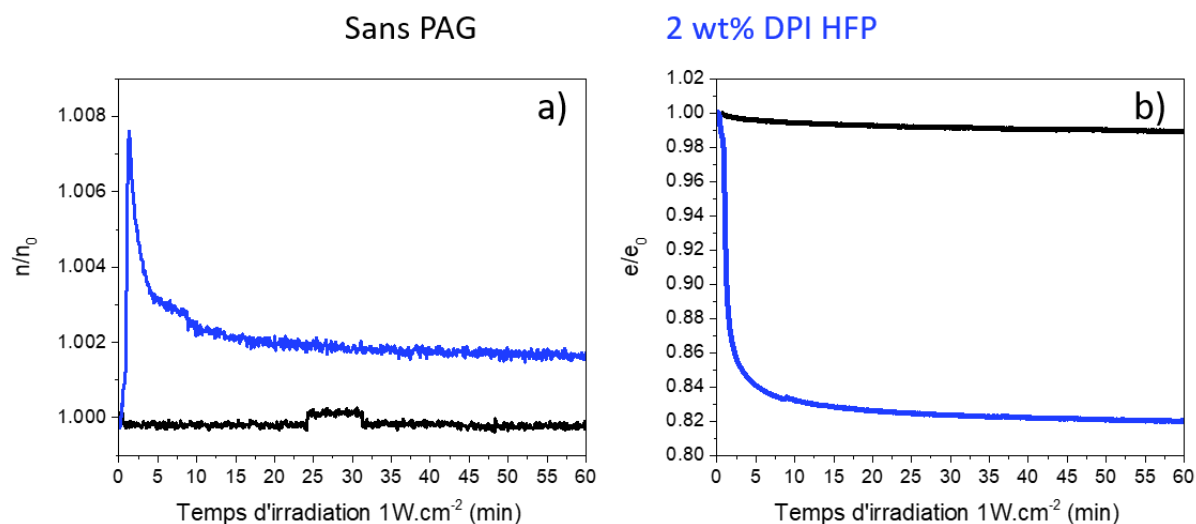


Figure 26 : Pour la synthèse en 2 étapes où les méthacrylates sont préalablement polymérisés thermiquement : variation de l'indice (a) et de l'épaisseur (e) en fonction du temps d'irradiation à  $1W.cm^{-2}$  pour une solution composée de TEOS / MTES / MAPTMS / TFEMA avec ou sans DPI HFP.

### Synthèse en 1 étape

Le même type de mesures a été effectué pour les hybrides synthétisés en 1 étape. Les courbes noires de la Figure 27 représentent l'évolution des propriétés optiques d'un revêtement hybride sous irradiation UV sans PAR / PAG. On y observe une légère diminution de l'épaisseur probablement due à une contraction du réseau suite à l'évaporation du solvant et de précurseurs non condensés jusqu'à environ 20 minutes d'irradiation. A partir de ce temps, la diminution de l'épaisseur devient plus importante et est associée à une augmentation progressive de l'indice suggérant une densification du matériau. Comme mis en évidence dans le paragraphe précédent, cette densification ne peut être liée au réseau inorganique, qui reste en effet inchangé en absence de PAG. D'autre part, en présence de 6 % molaires de DMBF, le comportement du revêtement suit la même tendance, la polymérisation semble cependant commencer dès les premières minutes d'irradiation ; le plateau correspondant à la polymérisation maximale des précurseurs organiques est atteint à 30 minutes d'irradiation. Lorsque le DPI HFP est présent, l'augmentation brutale de l'indice associée à la diminution de l'épaisseur, caractéristique de la condensation inorganique quasi instantanée est visible. A partir de 2 minutes d'irradiation l'indice  $n$  continue de croître doucement sans toutefois atteindre le plateau obtenu dans les deux autres conditions.

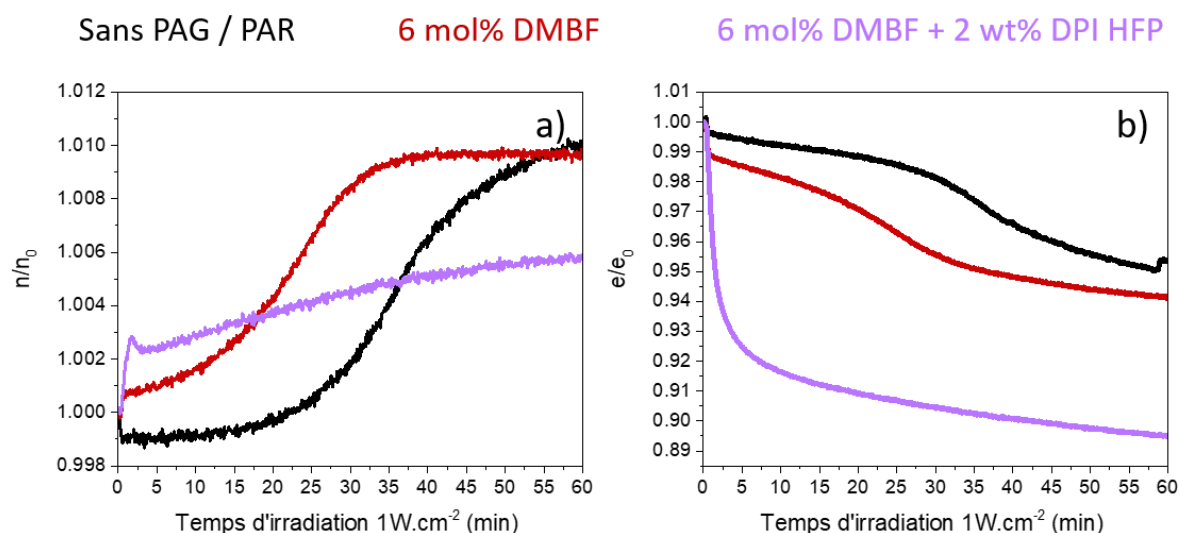


Figure 27 : Pour la synthèse en 1 étape où tous les précurseurs sont photo-condensés : variation de l'indice (a) et de l'épaisseur (e) en fonction du temps d'irradiation à  $1W.cm^{-2}$  pour une solution composée de TEOS / MTES / MAPTMS / TFEMA avec ou sans DMBF et DPI HFP.

Il apparaît clairement sur ces mesures que les cinétiques de photo-polymérisation organique et de photo-condensation inorganiques sont différentes. L'augmentation de l'indice et la diminution de l'épaisseur visible sur les courbes noires et rouges suggèrent que la polymérisation des méthacrylates est amorcée sous irradiation. En absence de photo-amorceurs, on remarque une période d'induction d'environ 20 minutes probablement pendant laquelle l'oxygène ou d'autres espèces inhibitrices quenchent les radicaux produits en faible quantité. La condensation du réseau débute finalement et la conversion semble finalement ralentir après 1 h d'irradiation. Bien que les conditions ne soient pas forcément comparables, ce phénomène de condensation des acrylates en absence de photo-amorceur est plausible car mis en évidence à plusieurs reprises dans la littérature<sup>38,39,40</sup>. En présence de DMBF, la quantité des radicaux produit est bien plus importante, la polymérisation débute donc dès les premières minutes d'irradiation. Comme pour l'échantillon sans amorceurs, elle reste cependant relativement lente (plateau atteint après 35 minutes d'irradiation). Dans cette gamme de longueur d'onde, l'évolution de l'indice et de l'épaisseur informent sur la polymérisation / condensation du revêtement mais ne donne pas de renseignement sur le degré de conversion. Un suivi *in situ* de l'évolution de la bande C=C en IR permettrait de compléter ces observations pour caractériser plus précisément la polymérisation des méthacrylates.

La condensation du réseau inorganique a quant à elle déjà commencé en solution (4 eq d'eau acidifiée dans le milieu réactionnel) et se termine rapidement dès les premières secondes d'irradiation en présence de DPI HFP. La formation quasi instantanée d'un réseau dense et figé bloque spatialement le MAPTMS et limite ainsi probablement la polymérisation des méthacrylates. Cette hypothèse permettrait d'expliquer pourquoi un indice final moins important est atteint (courbe violette).

**Bilan :**

- La polymérisation des méthacrylates semble bien amorcée sous irradiation mais la cinétique est assez lente, même en présence de DMBF.
- La photo-condensation du réseau inorganique en présence de DPI HFP est effective dès quelques secondes d'irradiation. Dans le cas de la synthèse en 1 étape, cette différence de cinétique semble limiter la polymérisation organique car les monomères se retrouvent spatialement bloqués par le réseau de silice dense dans lequel ils sont inclus.

**III.2.6. Conclusion sur le choix des paramètres**

Ces quelques expériences ont permis de justifier le choix des amorceurs choisis, ainsi que les conditions et les proportions dans lesquels ils devaient être utilisés. Grâce aux mesures ellipsométriques, il a été possible de valider les formulations et les protocoles pour la synthèse de différents matériaux hybrides, homogènes et denses, traités par irradiation UV.

Une nette différence entre les **cinétiques de condensation organique et inorganique** sous irradiation UV a été mise en évidence. Le DPI HFP est un photo-acide particulièrement efficace pour la condensation rapide de matériaux inorganiques. Le DMBF est quant à lui un photo-amorceur radicalaire qui permet la polymérisation des méthacrylates qui est cependant bien plus lente.

L'**eau** ne semble pas avoir d'effet néfaste sur l'efficacité du DPI HFP ou du DMBF. Les expériences préliminaires réalisées sur les méthacrylates suggèrent même qu'elle aide à la photo-polymérisation organique. Des mesures *in situ* restent cependant nécessaires pour affiner les résultats. Aucune étude mécanistique n'a de plus été réalisée pour permettre de conclure précisément sur le rôle qu'elle pourrait avoir. Dans ce type de formulation, l'eau est nécessaire pour permettre une bonne adhésion sur le substrat ; elle permet aussi la densification du réseau inorganique avant le post-traitement, nous avons donc choisi d'en conserver dans nos formulations.

**Deux voies de synthèse** ont été explorées afin d'évaluer l'influence de la **microstructure** sur les propriétés des matériaux. Pour chacune d'elles, les formulations et les conditions de synthèse ont été optimisées pour obtenir des matériaux homogènes et comparables. Une attention particulière a cependant été portée à la voie de synthèse en 2 étapes qui permet d'éviter l'évaporation lors du dépôt, des précurseurs moléculaires comme le TFEMA. Les formulations finalement choisies, avec les taux optimaux d'amorceurs sont récapitulées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des formulations utilisées pour la synthèse des revêtements hybrides.

	Si (équivalent molaire)	EtOH (équivalent molaire)	H <sub>2</sub> O (HCl 0,05 M) (équivalent molaire)	DPI HFP (% massique par rapport aux fonctions alcoxy)	DMBF (% molaire par rapport aux fonctions méthacrylates)	AIBN (% molaire par rapport aux fonctions méthacrylates)
<b>Synthèse 1 étape</b>	1	5 ou 10	4	4	6	-
<b>Synthèse 2 étapes</b>	1	10	4	2	-	4

Pour 1 équivalent de silicium, différents précurseurs et différents ratios ont été étudiés. La Figure 28 et la Figure 29 présentent les formulations dont le gonflement et / ou le comportement électrochimique ont été étudiés. Quelques synthèses complémentaires ont aussi été réalisées en présence de TPOZ pour améliorer les propriétés mécaniques mais la grande réactivité de ce précurseur vis-à-vis de l'eau ne le rendait pas compatible avec nos formulations. Les synthèses nécessitent d'être optimisées donc les résultats obtenus ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

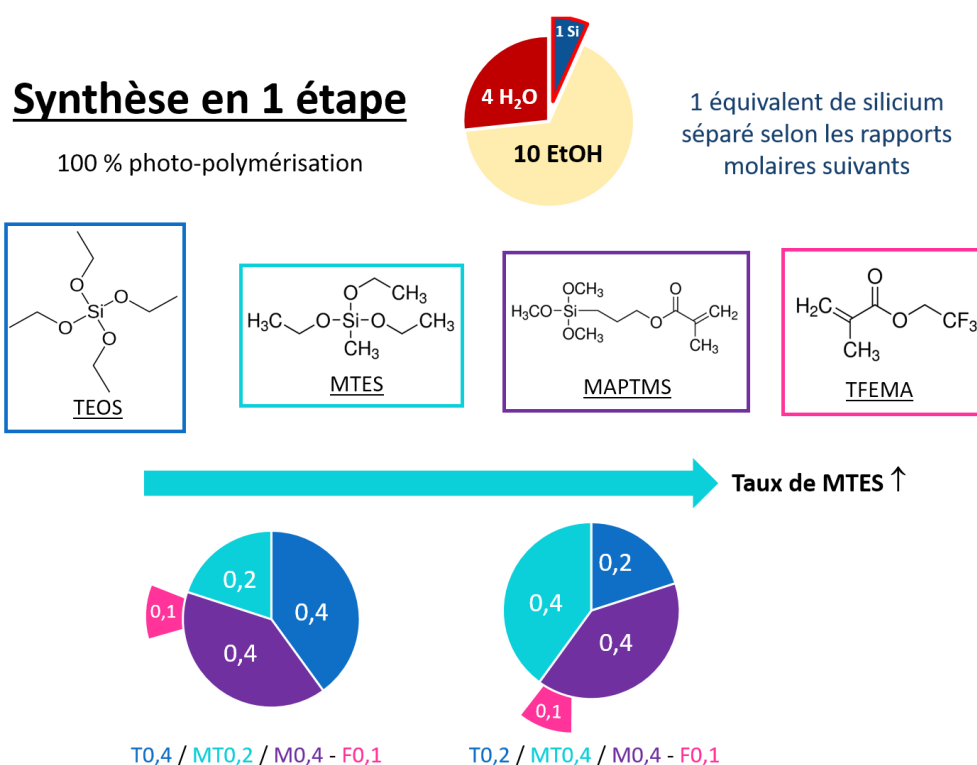


Figure 28 : Récapitulatif des formulations testées pour la synthèse en 1 étape. Les diagrammes donnés représentent les proportions de précurseurs pour obtenir 1 équivalent molaire de silicium. Dans la nomenclature donnée : T=TEOS, MT=MTES, M=MAPTMS et F=TFEMA.

### Synthèse en 2 étapes

Polymérisation thermique des méthacrylates  
Photo-condensation inorganique



1 équivalent de silicium  
séparé selon les rapports  
moliaires suivants

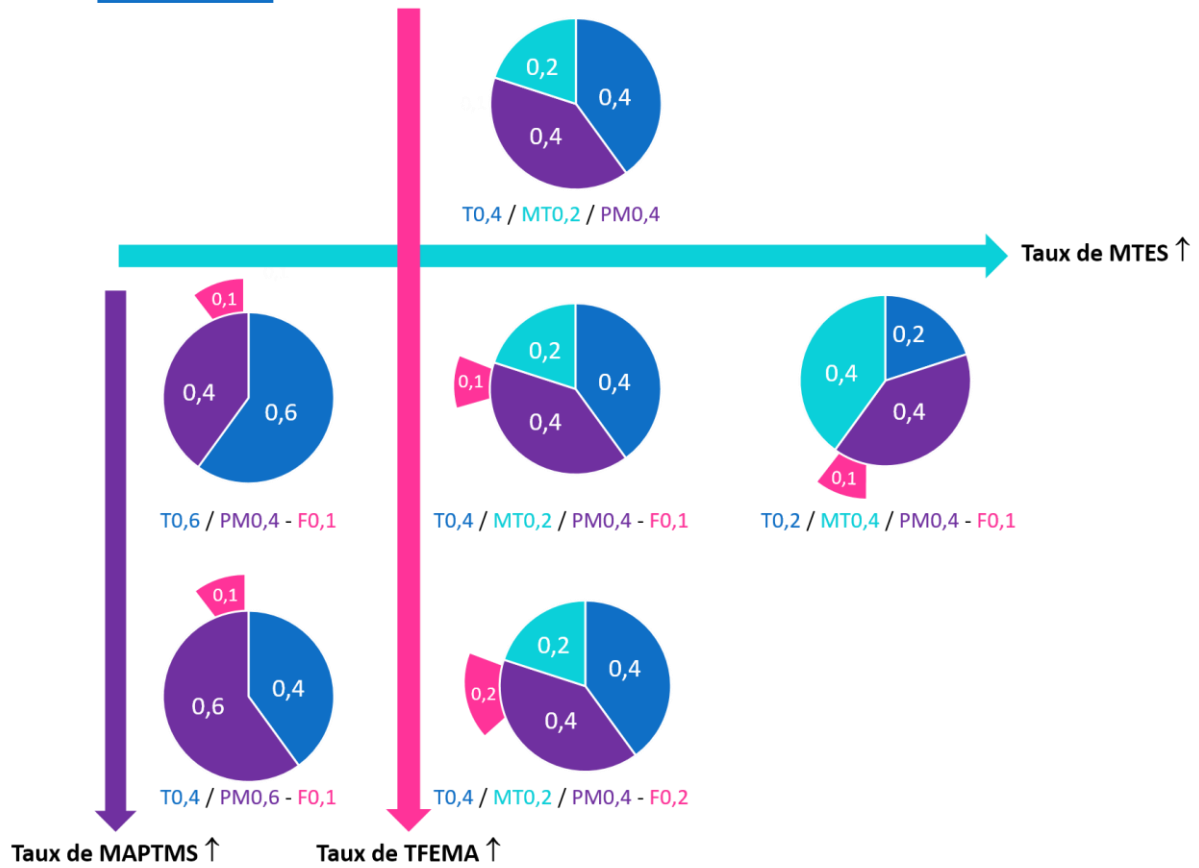
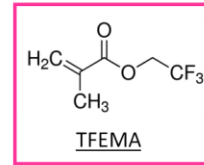
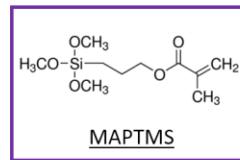
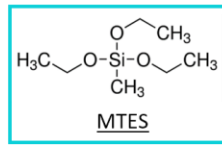
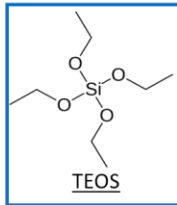


Figure 29 : Récapitulatif des formulations testées pour la synthèse en 2 étapes. Les diagrammes donnés représentent les proportions de précurseurs pour obtenir 1 équivalent molaire de silicium. Dans la nomenclature donnée : T=TEOS, MT = MTES, PM<sub>x</sub>F<sub>y</sub> = polymère de x % de MAPTMS et y % de TFEMA.

### III.3. Etude de la microstructure

Pour caractériser l'influence des conditions de synthèses sur la microstructure des revêtements et faire le lien avec leurs propriétés barrières, quelques préparations ont été réalisées en grande quantité afin de récupérer les matériaux sous forme de poudre. Le dépôt par dip coating de revêtements hybrides ne permettant pas de récupérer suffisamment de matériaux, les dépôts ont été effectués par spray coating.

#### Protocole

30 mL des solutions de formulations suivantes (Tableau 11) ont été préparées selon les protocoles présentés p.136.

Tableau 11 : Formulations réalisées pour les dépôts par spray coating dont la microstructure a été étudiée. La première ligne correspond à une synthèse en 1 étape et les 3 autres à des synthèses en 2 étapes.

TEOS (mol%)	MTES (mol%)	MAPTMS (mol%)	TFEMA (mol%)	EtOH (mol%)	H <sub>2</sub> O (HCl 0,05M) (mol%)	DMBF (mol%)	DPI HFP (wt%)	AIBN (mol%)
Sol A		Sol B		Sol A et B		Sol A		
0,4	0,2	0,4	-	10 eq	4	6	2	-
0,6	-	0,4	0,1	10 eq	2	-	2	4
0,4	0,2	0,4	0,1	10 eq	2	-	2	4
0,2	0,4	0,4	0,1	10 eq	2	-	2	4

Les dépôts ont ensuite été effectués par spray coating sur substrat de verre. Les échantillons ainsi préparés étant beaucoup plus épais, les traitements UV diffèrent de ceux réalisés pour les revêtements par dip coating : tous les 2 passages au spray, les échantillons sont placés sous la lampe UV pendant 10 min. Quand le revêtement se décolle du substrat, la poudre est grattée et récupérée dans un flacon en verre. Une différence d'aspect a été observée entre les deux voies de synthèse : pour les synthèses en 2 étapes les revêtements se détachent assez facilement sous forme de feuillets alors que la voie en 1 étape, il reste bien adhérent au substrat et une poudre fine, plus dense est récupérée en grattant.

Lors de la caractérisation des échantillons, il est important de garder à l'esprit les différences entre les films déposés par dip coating, traités 10 min sous UV et les poudres récupérées après dépôt par spray coating et exposées bien plus longtemps sous UV. Les deux procédés de dépôt ainsi que les différents temps de traitement peuvent évidemment influencer la microstructure. Dans une première

approximation, ce protocole semble tout de même adapté pour récupérer la quantité de matériau nécessaire.

### *RMN à l'état solide*

La spectroscopie RMN à l'état solide permet de caractériser l'environnement chimique des atomes du matériau hybride. La partie organique a été analysée par **RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS**<sup>i</sup> réalisée sur les poudres récupérées après spray coating. Les spectres obtenus sont présentés Figure 30 et les différentes attributions des pics<sup>41,42,43</sup> sont données dans le Tableau 12.

La RMN du  $^{13}\text{C}$  CP MAS n'est pas quantitative, il n'est donc pas possible d'évaluer les proportions respectives des différentes fonctions présentes dans le matériau. Cependant si les conditions d'acquisition des spectres et la densité des poudres sont les mêmes (comme c'est le cas pour les synthèses en 2 étapes), il est possible de comparer l'intensité des pics de chaque échantillon. Ainsi, le pic caractéristique de Si-CH<sub>3</sub> (n°13) visible à - 4 ppm sur les courbes rose et verte prouve l'incorporation de MTES dans le réseau hybride. L'intensité croissante (des courbes bleues à vertes) est cohérente avec les ratios introduits dans les différentes formulations pour les synthèses en 2 étapes.

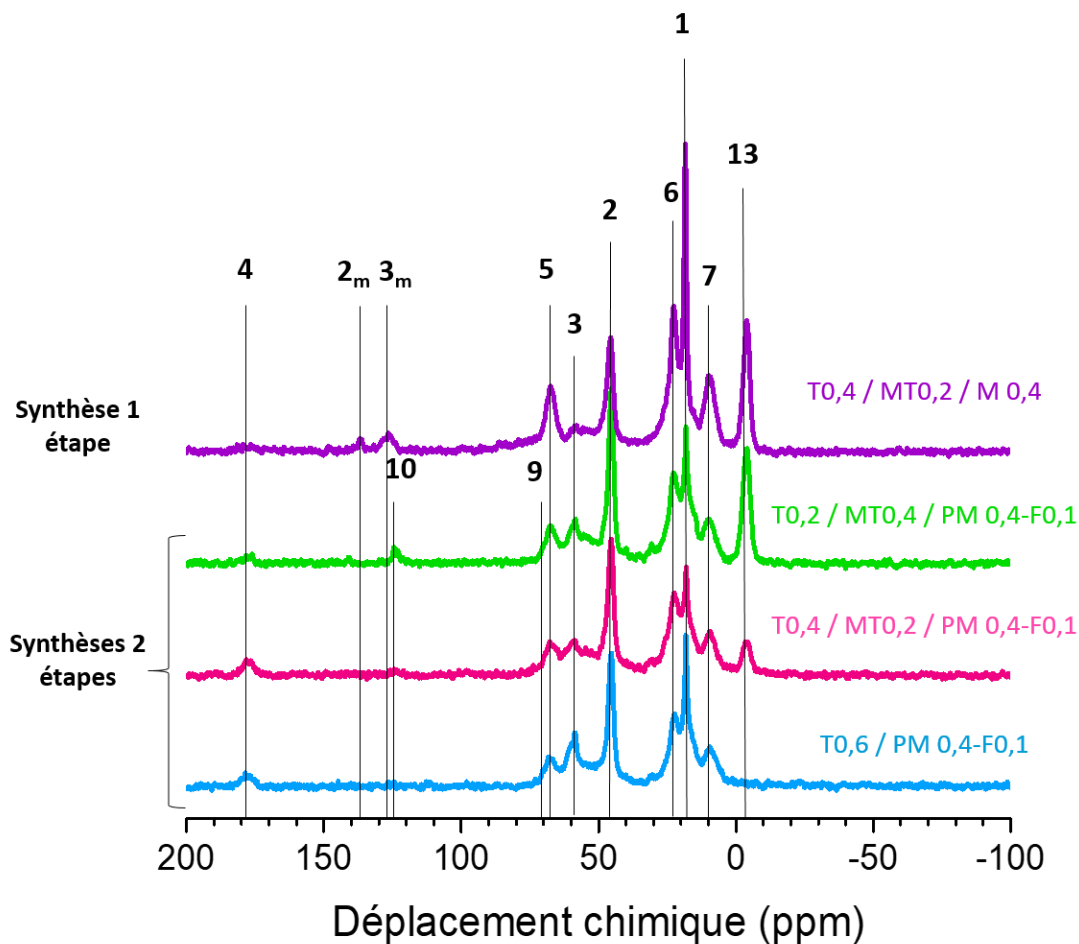
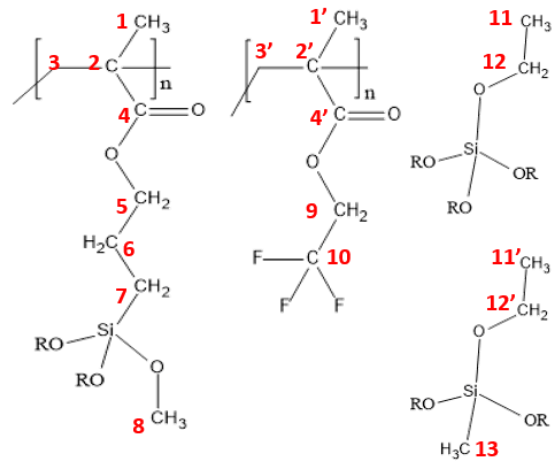
Entre 9,4 et 67 ppm signent ensuite les carbones du MAPTMS, bien incorporé au réseau hybride quelle que soit la voie de synthèse. Il aurait été intéressant de pouvoir détecter les carbones des alcoxy non hydrolysés (C<sub>8</sub>, C<sub>11</sub> et C<sub>12</sub>) afin de voir si la voie de synthèse avait une influence sur la condensation du réseau inorganique. Il semble cependant que leurs contributions sortent à des déplacements chimiques proches des carbones C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>.

---

<sup>i</sup> RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS découplée du proton. Nombre de scans (NS) = 1712, temps de relaxation (D1) = 5 s et temps de contact pour transférer l'aimantation du proton (P15) = 2000  $\mu\text{s}$ .

Tableau 12 : Attribution des pics obtenus en RMN  $^{13}\text{C}$ .

Déplacement chimique (ppm)	Attribution des pics	Fonction chimique
177	4	C=O
136	2 <sub>monomère</sub>	C=CH <sub>2</sub>
126	3 <sub>monomère</sub>	C=CH <sub>2</sub>
123	10	CF <sub>3</sub>
70	9	F <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -O
67	5	CH <sub>2</sub> -O
58	3 (et 12)	C-CH <sub>2</sub> -C
44	2 (et 8)	CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>
22,5	6	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>
18,2	1 (et 11)	CH <sub>3</sub> -C
9,4	7	Si-CH <sub>2</sub>
-4	13	Si-CH <sub>3</sub>

Figure 30 : RMN  $^{13}\text{C}$  réalisée sur les poudres obtenues par spray coating pour les deux voies de synthèses. (Bruker Avance 700 MHz / NS = 1712 / D1 = 5 s / P15 = 2000  $\mu\text{s}$ )

Aux plus hauts déplacements chimiques sur la courbe violette (échantillon 100 % photo-polymérisé) les pics caractéristiques des carbones impliqués dans une liaison C=CH<sub>2</sub> à 136 et 126 ppm (C<sub>2m</sub> et C<sub>3m</sub>)



sont visibles. Leur présence prouve que toutes les fonctions méthacrylates n'ont pas photopolymérisé.

La Figure 31 montre un zoom de la zone d'intérêt des spectres infrarouge des quatre échantillons. Y est clairement mis en évidence l'intensité plus importante de la bande de vibration de la liaison  $\nu_{C=C}$ <sup>33</sup> à  $1634\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de la synthèse en 1 étape (courbe violette). Ceci confirme la photopolymérisation incomplète des méthacrylates (synthèse en 1 étape) ainsi que la polymérisation thermique quasi-totale pour les trois synthèses en 2 étapes.

Finalement, le léger décalage de la bande de vibration  $\nu_{C=O}$  vers les plus bas nombres d'ondes ainsi que l'augmentation de l'intensité du pic à  $1700\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de liaisons C=O impliquées dans des liaisons hydrogène<sup>33</sup> (typiquement avec des fonctions Si-OH) sont signes que la voie de synthèse influe directement sur l'environnement de cette fonction carbonyle.

Ces résultats sont en accord avec les observations faites lors du suivi *in situ* de la photo-condensation (Figure 27) et l'hypothèse selon laquelle la condensation du réseau inorganique figerait le système et limiterait le mouvement (et donc la polymérisation) des fonctions organiques.

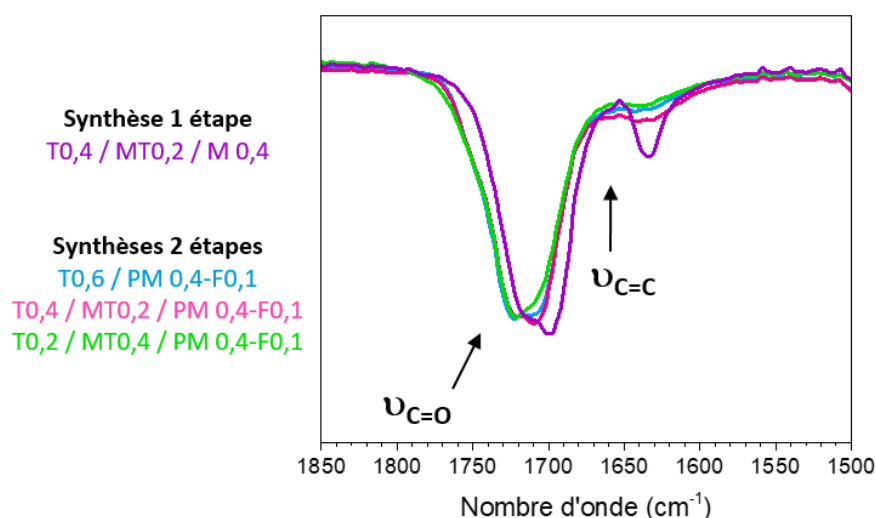


Figure 31 : Spectres IR réalisés sur les poudres obtenues par spray coating pour des deux voies de synthèses. Ces spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande  $\nu_{C=O}$  à  $1715\text{ cm}^{-1}$ .

Le pic à 123 ppm sur la courbe verte du spectre  $^{13}\text{C}$  pourrait porter à confusion mais la Figure 31 prouve l'absence de fonctions C=C résiduelles lorsque les méthacrylates ont été polymérisés thermiquement. Cette contribution, détectable (bien qu'en légèrement plus faible intensité) sur les spectres rose et bleu a donc été attribuée au  $\text{CF}_3$  du TFEMA. Présent en faible quantité par rapport aux autres précurseurs, il n'est pas facilement détectable mais la gamme de déplacement chimique est cohérente avec le déblindage du carbone dû aux fluores et correspond à ce qui est référencé dans les bases de données<sup>42</sup>.

**Bilan :**

- Synthèse en 1 étape : Les méthacrylates du MAPTMS introduit sous forme de monomères ne sont pas totalement polymérisés. Ceci pourrait s'expliquer par la cinétique de photocondensation du réseau inorganique, figeant le système et limitant ainsi la proximité spatiale des fonctions méthacrylates. Une hypothèse concernant la microstructure de ce type de matériau est donc que le squelette semble plutôt constitué de liaisons Si-O-Si desquels partent les fonctions méthacrylates sous forme moléculaire ou de petites chaînes polymériques.
- Synthèse en 2 étapes : l'absence de signature des liaisons C=C en IR et en RMN confirment la conversion quasi totale des méthacrylates lorsqu'ils sont polymérisés thermiquement. Dans ce type de revêtement, un réseau organique continu est présent.

La caractérisation et la quantification de la condensation du réseau inorganique ont quant à elles été réalisées par **RMN <sup>29</sup>Si MAS**<sup>j</sup>. Pour rappel, les atomes de silicium provenant du TEOS et susceptibles de former jusqu'à 4 liaisons Si-O-Si sont désignés par la terminologie Q<sub>x</sub>. Ceux possédant une liaison Si-C (MAPTMS ou MTES) et susceptibles de former au maximum 3 liaisons Si-O-Si sont désignés par la terminologie T<sub>y</sub> avec x (0 ≤ x ≤ 4) et y (0 ≤ y ≤ 3) représentant le nombre d'oxygène pontant lié à l'atome de silicium central ; on distingue ainsi les espèces Q<sub>0</sub>, Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> et Q<sub>4</sub> et les espèces T<sub>0</sub>, T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> et T<sub>3</sub>. Comme il est possible de le voir sur les spectres présentés Figure 32, ces environnements chimiques présentent des déplacements chimiques différents.

<sup>j</sup> RMN <sup>29</sup>Si MAS découplée du proton. Nombre de scans (NS) = 1143, temps de relaxation (D1) = 60 s.

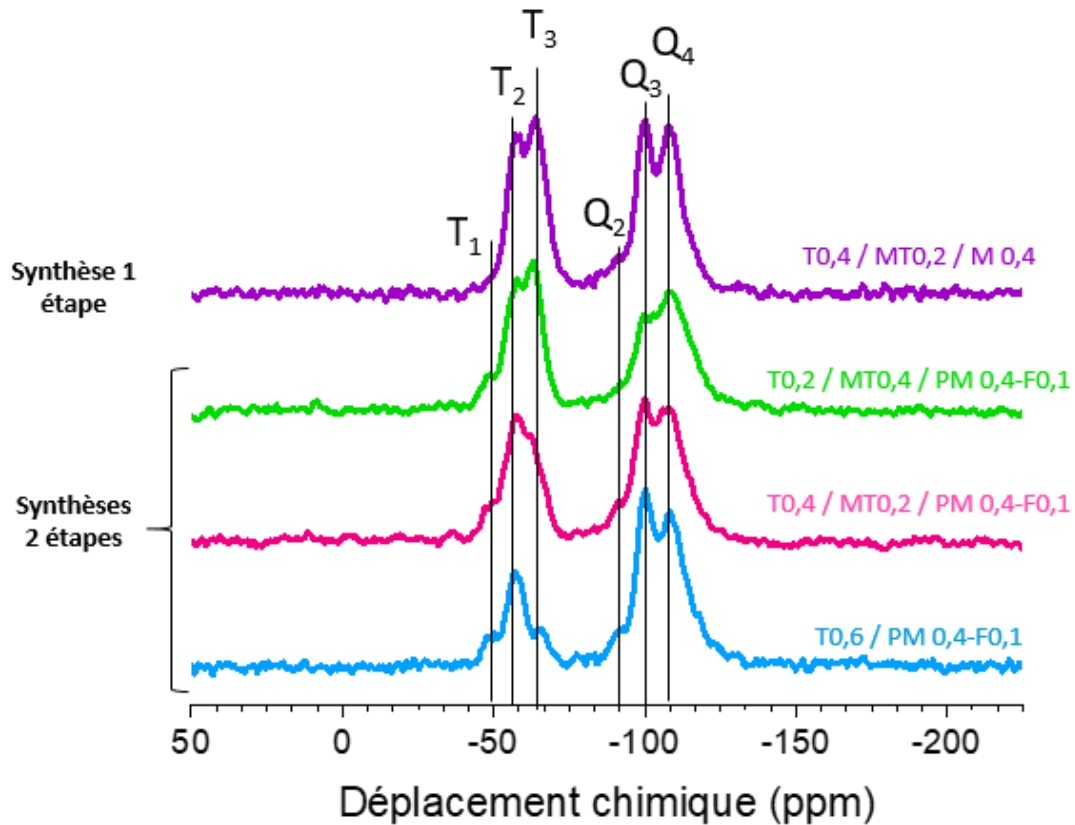


Figure 32 : RMN  $^{29}\text{Si}$  réalisée sur les poudres obtenues par spray coating pour des deux voies de synthèses. (Bruker Avance 700 MHz / NS = 1143 / D1 = 60 s).

Les spectres sont enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS) dans des conditions d'acquisition conduisant à des données quantitatives. La déconvolution des massifs permet donc de déterminer les proportions des différents environnements des sites  $^{29}\text{Si}$  présents dans les matériaux (Figure 33). Grâce à cette quantification il est ensuite possible de déterminer le taux de condensation des espèces inorganiques grâce à l'expression suivante (pour les espèces  $Q_x$ ) :

$$\text{Taux de condensation} = \sum_1^4 \frac{xQ_x}{f} \quad \text{Équation 2}$$

avec  $x$  le nombre de liaisons Si-O-Si ( $0 \leq x \leq 4$ ) et  $f$  la fonctionnalité de l'atome de silicium. Le même type de formule peut être appliquée aux silicium  $T_\gamma$  mais il est important de garder à l'esprit que la RMN ne donne pas d'information sur l'interpénétration des réseaux ; on calcule donc indépendamment le taux de condensation du TEOS ( $Q_x$ ) et des hybrides ( $T_\gamma$ ), que l'on peut tout de même comparer entre deux conditions de synthèses ou deux formulations.

La première chose qu'il est possible de noter en s'attardant sur les spectres présentés Figure 32 et Figure 33 est l'absence des pics caractéristiques des espèces  $T_0$ ,  $Q_0$  et  $Q_1$  pour toutes les formulations.

De plus, la faible contribution des espèces  $T_1$  et  $Q_2$  par rapport aux espèces plus condensées confirme l'absence des précurseurs moléculaires et la condensation du réseau inorganique. La déconvolution des spectres permet de mettre en évidence en accord avec la littérature<sup>44</sup> la contribution de chaque environnement : les espèces  $T_1$  à -48 ppm,  $T_2$  à -57 ppm,  $T_3$  à -64 ppm,  $Q_2$  -92 ppm,  $Q_3$  à -100 ppm et  $Q_4$  à -108 ppm. Pour l'échantillon synthétisé en 1 étape (courbe violette), aucune espèce  $T_1$  n'est détectable, les espèces T semblent donc à priori plus condensées lors de cette voie de synthèse.

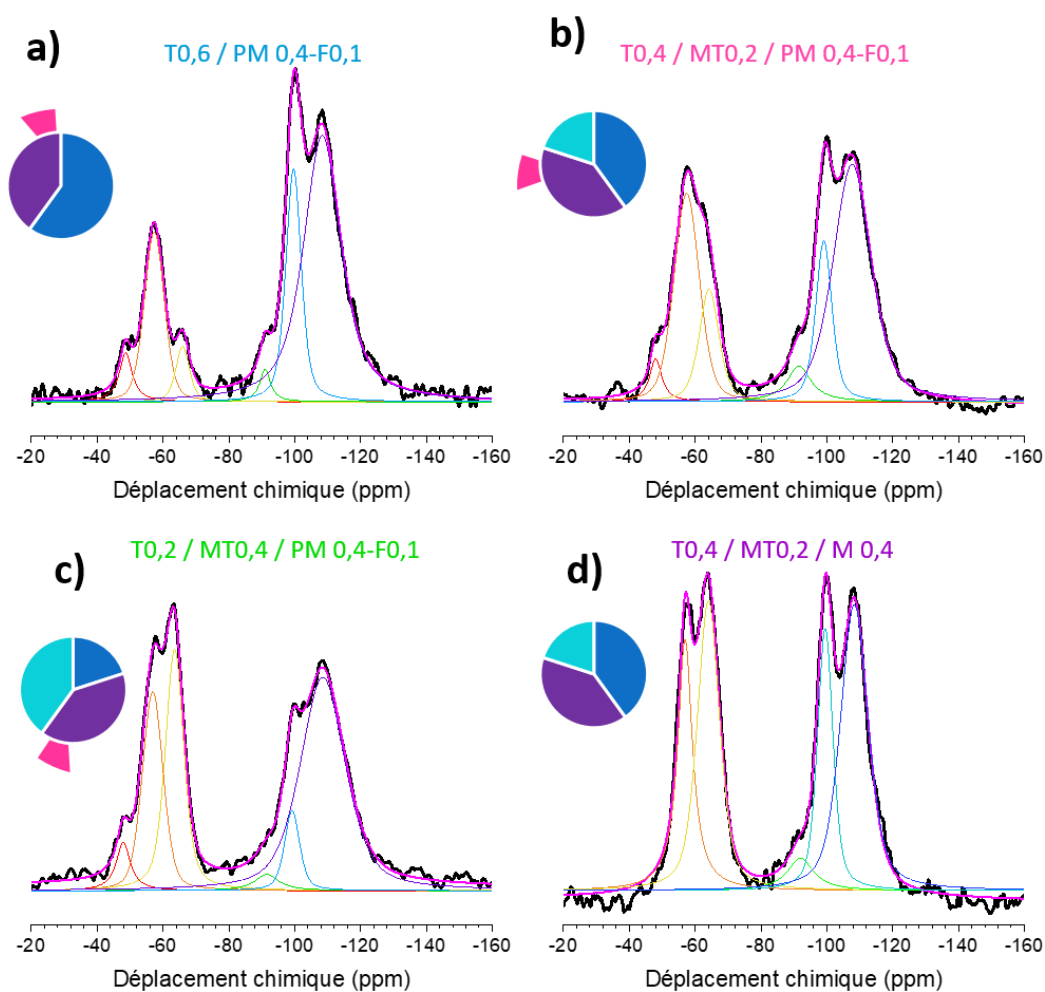


Figure 33 : Déconvolution des spectres  $^{29}\text{Si}$  pour les synthèses en 2 étapes (a à c) et pour la synthèse en 1 étape (d).

Les taux de condensation obtenus grâce à l'intégration des contributions de chaque pics sont présentés Tableau 13 et sont cohérent avec des taux de condensation classiquement obtenus lors de la polymérisation inorganique d'alcoxydes de silicium.

Tableau 13 : Taux de condensation des espèces Q et T calculés pour les 4 matériaux étudiés.

		Taux de condensation des espèces Q	Taux de condensation des espèces T
Synthèse 2 étapes	T0,6 / PM0,4 - F0,1	92 %	67 %
	T0,4 / MT0,2 / PM0,4-F0,1	91 %	74 %
	T0,2 / MT0,4 / PM0,4-F0,1	95 %	80 %
Synthèse 1 étape	T0,4 / MT0,2 / M0,4	89 %	87 %

Pour les synthèses en 2 étapes, le taux de condensation des espèces T augmente avec la quantité de MTES. En effet, la formulation T0,6 / PM0,4 – F0,1 pour laquelle la seule contribution aux espèces T est le MAPTMS est celle pour laquelle le taux de condensation est le plus faible (67 %). Les deux autres échantillons contenant du MTES présentent un taux de condensation plus important, associé au ratio de ce précurseur méthylé (respectivement 74 % et 80 % de condensation pour 33 % et 50 % de MTES). Cette tendance suggère que c'est le MTES qui contribue à l'augmentation du taux de condensation et non le silicium du MAPTMS. Comme les polymères sont identiques et introduits dans les mêmes quantités pour chaque formulation ; il semble cohérent que la condensation de la partie inorganique du MAPTMS soit équivalente pour chaque formulation.

Sur les 4 échantillons, le taux de condensation des espèces T le plus important est obtenu pour la synthèse en 1 étape (violet) de formulation comparable à la synthèse en 2 étapes (rose) avec 20% de MTES (33% de la contribution T). Le sol de précurseurs inorganiques contient un taux d'eau plus élevé (4 eq) dans le cas de la synthèse en 1 étape, ce qui pourrait expliquer la condensation plus importante du MTES. Cependant cette tendance n'est pas observée pour les espèces Q, aussi sensibles que le MTES au taux d'hydrolyse de la solution initiale. Il a de plus été montré lors des études préliminaires qu'il était possible d'obtenir une condensation équivalente en présence de DPI HFP quelle que soit la quantité d'eau. Une autre hypothèse semblant donc plus cohérente avec la globalité des résultats obtenus pourrait être que **la condensation inorganique du MAPTMS est plus facile dans le cas de la synthèse en 1 étape**. Lorsque ce précurseur est ajouté sous forme de **polymère** (synthèse 2 étapes), **les fonctions inorganiques spatialement contraintes par le réseau organique et l'encombrement stérique** sont éloignées les unes des autres et ont plus de **difficulté à condenser**.

Notons que si l'on somme les intégrations respectives des espèces Q et des espèces T, **les rapports introduits dans les formulations initiales ne sont cependant pas respectés**. Cette observation peut être expliquée de deux manières : soit les espèces T sont sous-estimées lors de la mesure, soit une partie de ces précurseurs n'a pas été incorporé dans le revêtement. Or, les conditions d'analyse ont

été optimisées pour permettre des analyses quantitatives. Il semble donc peu probable que cette sous-estimation des espèces T soit liée à l'enregistrement du spectre. Il semble donc que la totalité des espèces T n'a pas été incorporée aux matériaux hybrides.

Afin de vérifier cette hypothèse, les espèces T et Q ont été quantifiées en solution grâce à des mesures de RMN  $^{29}\text{Si}$  liquide<sup>k</sup> effectuées dans les conditions « état juste avant dépôt ». Comme indiqué dans le protocole (p.136), les solutions des synthèses en 2 étapes ont tendance à gélifier assez rapidement, aucune mesure en conditions liquide n'a donc pu être effectuée. Les résultats présentés Figure 34 ont donc été obtenus à partir d'une solution de formulation T0,4 / MT0,2 / M0,4 correspondant aux synthèses en 1 étape.

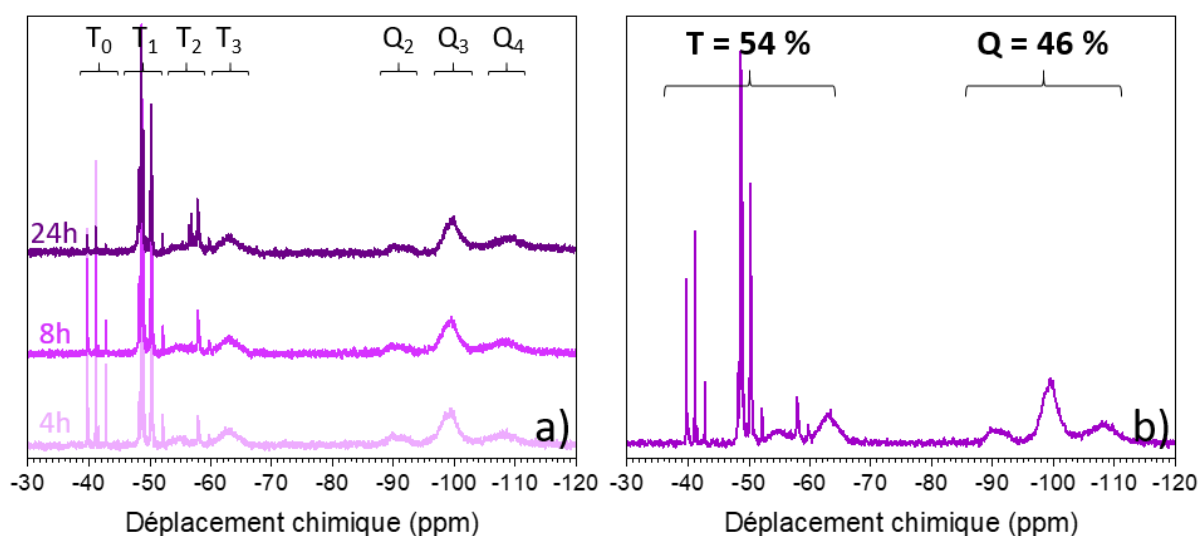


Figure 34 : Spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  réalisés sur une solution de formulation T0,4 / MT0,2 / M0,4 (pour la synthèse en 1 étape) après 10 jours d'agitation à température ambiante. Evolution des espèces T au cours du temps (a) et spectre corrigé de la contribution du verre permettant la quantification des espèces T (54 %) et Q (46 %) (b) (Bruker Avance 500 MHz / 99,36 MHz / Echo 90 -  $\tau$  - 180 -  $\tau$  - AQ /  $\tau$  = 10 ms / D1 = 9,58 s /  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$  = 15 mg/mL).

Comme il est possible de le voir sur la Figure 34 a, une quantité non négligeable d'espèce T<sub>0</sub> et T<sub>1</sub> non condensées est présente aux temps courts, correspondant au MAPTMS ajouté au mélange TEOS/MTES 4 heures avant l'enregistrement du premier spectre. Les mesures après 8 et 24 h illustrent l'évolution du système, les espèces non condensées (T<sub>0</sub>) diminuant au profit de celles plus condensées (T<sub>2</sub>). Le pic plus large centré autour de -63 ppm (T<sub>3</sub>) qui, comme les espèces Q évolue peu pendant le temps de mesure, peut être attribué au MTES, hydrolysé et condensé pendant les 10 jours d'agitation précédent la mesure.

<sup>k</sup> Bruker Avance 500 MHz / 99,36 MHz / Echo 90 -  $\tau$  - 180 -  $\tau$  - AQ /  $\tau$  = 10 ms / D1 = 9,58 s /  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$  = 15 mg/mL

Malgré la séquence d'écho effectuée pour supprimer le signal du tube en verre, il a été montré qu'une légère contribution large centrée autour de -110 ppm était toujours présente. La Figure 34 b qui correspond au spectre corrigé de la contribution du tube permet donc de quantifier les espèces en solution. Les proportions obtenues après intégration des pics des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  liquide et solide (courbes violettes) sont présentés Tableau 14.

Tableau 14 : Proportions respectives d'espèce T et Q dans le mélange correspondant à la synthèse en 1 étape.

	Espèces T	Espèces Q
Incorporé en théorie dans la solution	60 %	40 %
Intégration du spectre $^{29}\text{Si}$ liquide	54 %	46 %
Intégration du spectre $^{29}\text{Si}$ solide	45 %	55 %

Les proportions déterminées grâce aux mesures en RMN liquide sont assez proches de celles incorporées en solution, et surtout, plus importantes que celles mesurées en RMN solide. Cette observation suggère donc bien **qu'une partie des espèces T a été perdue pendant le procédé de dépôt**. Lors de la préparation des échantillons, le MAPTMS est ajouté au sol inorganique quelques minutes avant le dépôt par spray coating. Dans le cas des synthèses en 1 étape, l'évaporation (pendant le dépôt ou le traitement UV) des espèces non condensé ( $T_0$ ) en solution pourrait justifier la perte d'une partie des espèces T. Dans le cas des synthèses en 2 étapes, cette hypothèse est cependant peu probable car le MAPTMS est présent sous forme de polymère. En revanche, lorsque la solution B visqueuse contenant le polymère est transvasée dans le sol inorganique, il en reste inévitablement sur les parois du flacon. Ce paramètre, semblant au départ minime n'a pas été quantifié avec précision mais il pourrait en partie expliquer pourquoi le taux d'espèces T détecté est inférieur à celui calculé ainsi que la différence entre les deux voies de synthèse.

### Bilan :

- Synthèse en 1 étape : le réseau inorganique semble bien condensé.
- Synthèse en 2 étapes : le réseau inorganique semble moins condensé, en particulier les espèces T. Ceci pourrait s'expliquer par la présence des chaînes de polyméthacrylates, contraignant spatialement les fonctions Si-OR du MAPTMS et limitant ainsi leur condensation.
- Les mesures RMN indiquent qu'une partie des espèces T initialement introduites ne sont finalement pas incorporées au revêtement. L'évaporation d'espèces non condensées lors de la phase de dépôt par spray-coating ou la perte de polymère lors de la préparation des formulations pourraient être responsables de ce décalage.

*Caractérisation thermique*

Afin de déterminer la température de dégradation thermique des parties organiques des hybrides, les 4 poudres ont été analysées par **analyse thermogravimétrique (ATG)**<sup>1</sup> (Figure 35).

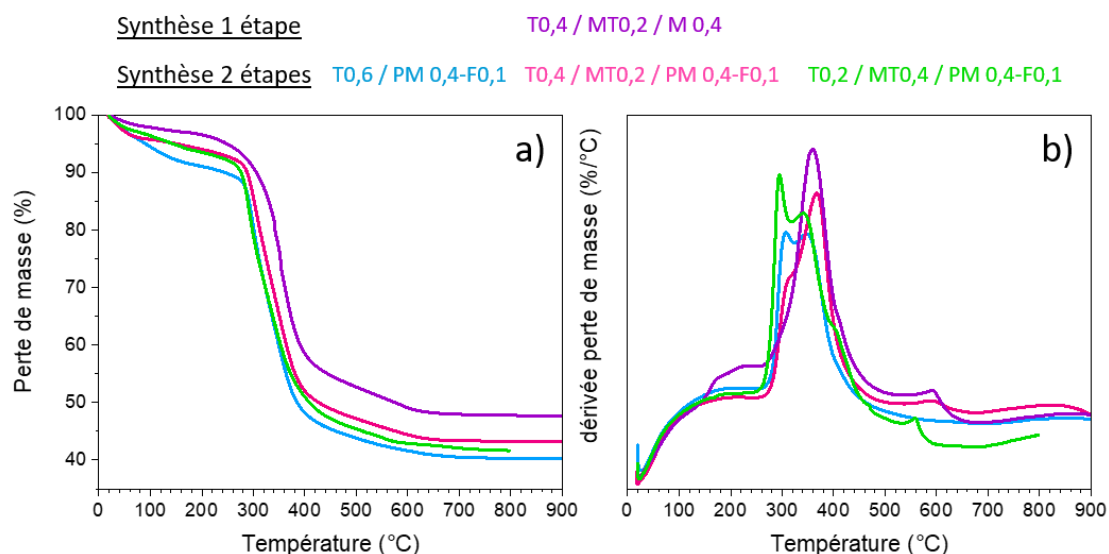


Figure 35 : Perte de masse mesurée par ATG (a) et dérivée de perte de masse (b) pour les 2 voies de synthèse. 5 °C/min sous air.

La décomposition thermique des hybrides peut être séparée en 3 domaines de température, mis en évidence sur la Figure 35. Le premier entre 25 et 260 °C peut être attribuée à l'évaporation d'eau ou de solvant subsistant dans la matrice ainsi que d'éventuels produits libérés lors de la condensation thermique de fonctions résiduelles dans cette gamme de température, moins de 10 % massiques sont perdus. La perte de masse légèrement moins importante avant 260 °C et le léger décalage de la courbe violette vers les plus hautes températures, suggèrent un matériau plus condensé et présentant une meilleure interpénétration des réseaux organiques et inorganiques<sup>45</sup> dans le cas de la synthèse en 1 étape.

Entre 260 °C et 650 °C, une perte de masse bien plus importante (40 à 50 % massique) est observée, due à la décomposition du réseau organique. La dérivée de la perte de masse (Figure 35 b) suggère que, pour les synthèses en 2 étapes, ce domaine est composé de deux processus de décomposition. Le premier pic, absent de la courbe violette, peut être attribué à la dégradation du TFEMA inclus dans le polymère organique. Le second pic, à plus haute température (~ 320 °C) correspondrait à la dégradation du polymère stabilisé par ses liaisons covalentes au réseau silicique. A environ 600 °C, le

<sup>1</sup> Thermo-balance SDT Q600 de TA Instruments, couplée ATG. Rampe de 5 °C/min sous flux continu d'air comprimé



pic visible sur la Figure 35 b (courbes rose, verte et violette) peut être attribué à la dégradation de la fonction méthyle du MTES.

Après 650 °C, le plateau observé pour chacune des courbes indique que tout le réseau organique a été dégradé. Le résidu, composé du réseau inorganique représente environ 47 % massique pour la synthèse en 1 étape et 41 % massique pour les synthèses en 2 étapes. Cette différence entre les deux voies de synthèse peut être expliquée par la présence du TFEMA, représentant environ 7 % massique dans le cas des synthèses en 2 étapes et absent de la synthèse en 1 étape.

Comme il est possible de le voir sur la Figure 36, les **analyses DSC<sup>m</sup>** (Dynamic Scanning Calorimetry) ne permettent de distinguer aucun pic caractéristique de transition de phase polymérique. Ce résultat, plutôt attendu pour ce type de système hybride confirme l'interpénétration des phases organiques et inorganiques à l'échelle nanométrique pour les deux voies de synthèse<sup>46</sup>. Le polymère organique n'est pas assez ségrégué pour que la mobilité des chaînes soit détectable.

---

<sup>m</sup> Cellule DSC de la marque TA Instrument, référence Q20 modulée. Les paramètres sont calibrés au préalable avec l'indium : température de fusion de 156,60 °C et enthalpie de fusion de 28,45 J.g<sup>-1</sup> ou 3,27 kJ.mol<sup>-1</sup>. Les matériaux témoins et hybrides sont d'abord équilibrés à 80 °C pendant 1 min, puis une rampe de 10 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 200 °C est appliquée. Ils sont ensuite équilibrés pendant 1 min à cette température et une rampe de 10°C.min<sup>-1</sup> est appliquée jusqu'à -80 °C. Ce cycle est répété deux fois.

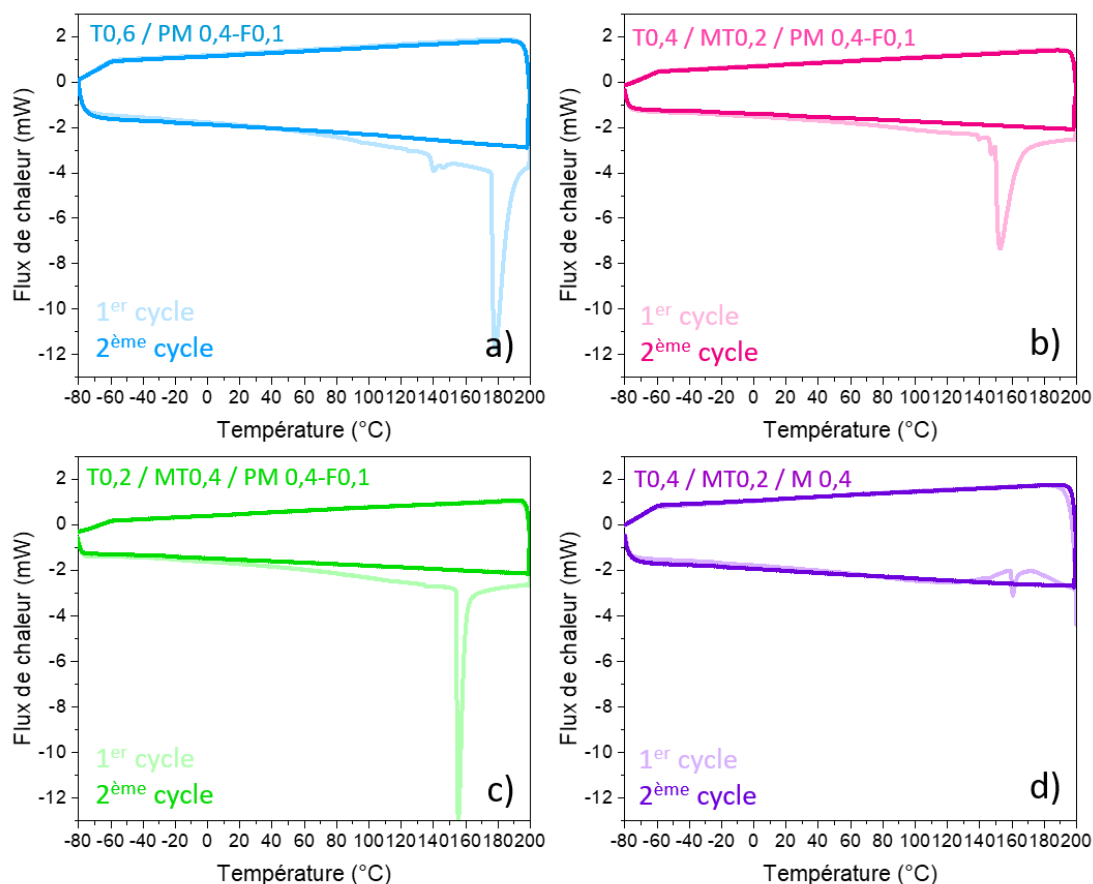


Figure 36 : Thermogrammes DSC obtenus pour les 2 voies de synthèses. 10 °C/min entre 200 °C et - 80 °C.

La montée en température lors du premier cycle est caractérisée par un pic endothermique large entre 60 et 200 °C pour les échantillons synthétisés en 2 étapes, pouvant être attribué, en accord avec les résultats d'ATG, à l'évaporation d'eau ou de solvant subsistant dans la matrice, ainsi qu'à la condensation des silanols résiduels<sup>46</sup>. Sa disparition lors du second cycle prouve qu'il s'agit d'un phénomène non réversible. Entre 140 °C et 180 °C apparaît en plus un pic endothermique fin pouvant être attribué à la fusion de résidu de photo-acide (DPI HFP).

### Bilan :

- Les réseaux organiques et inorganiques sont interpénétrés à l'échelle nanométrique pour les deux voies de synthèse ; aucune transition de phase n'est détectable en DSC.
- L'ATG et la DSC confirment que la voie de synthèse en 1 étape permet d'obtenir un réseau inorganique plus condensé, stabilisant légèrement les fonctions organiques qui y sont liées de manière covalente.

### III.4. Hydrophobicité

L'hydrophobicité des différentes formulations réalisées a dans un premier temps été évaluée par mesure d'angle de contact (Figure 37). L'influence du taux de MTES sur l'hydrophobicité est clairement mise en évidence par ces mesures, quelle que soit la voie de synthèse. En effet, plus ce précurseur méthylé est introduit en grande quantité, plus l'hydrophobicité du revêtement est importante ; lorsqu'il représente 40 % de la quantité totale de silice, des angles d'environ 85 ° sont atteints.

Le taux de TFEMA dans le polymère organique n'a en revanche pas d'influence sur l'angle de contact. L'hydrophobicité en surface du revêtement n'est donc pas sensible à ce précurseur fluoré, du moins dans les proportions testées. Contrairement aux longues chaînes fluorées<sup>47</sup>, les fonctions du TFEMA ne semblent donc pas ségréguées en surface du revêtement.

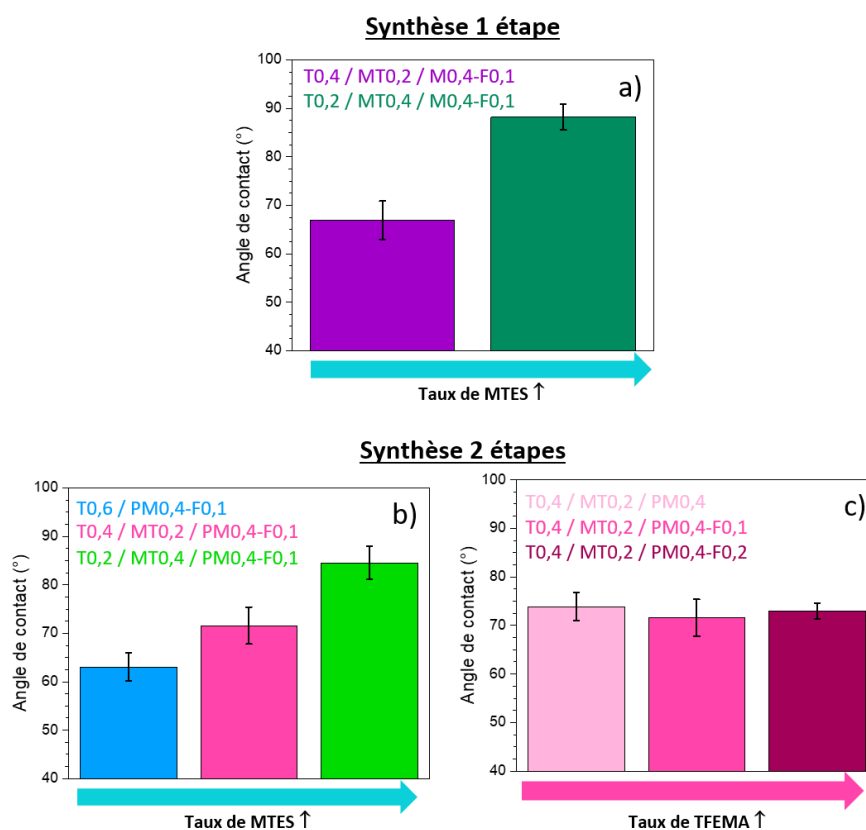


Figure 37 : Angles de contact à l'eau obtenus pour les revêtements synthétisés par 1 étape (a) et 2 étapes (b-c). Les barres d'erreur représentent les écarts types calculés pour une série d'échantillons de même formulation.

L'angle de contact est une mesure de surface qui ne permet pas de caractériser le cœur du revêtement. Pour des applications anticorrosion, ce sont cependant plutôt les propriétés barrières vis-à-vis de l'eau qui sont importantes. La perméabilité des différentes formulations a donc été évaluée par ellipsométrie in-situ. Dans un premier temps, le gonflement des revêtements en atmosphère humide

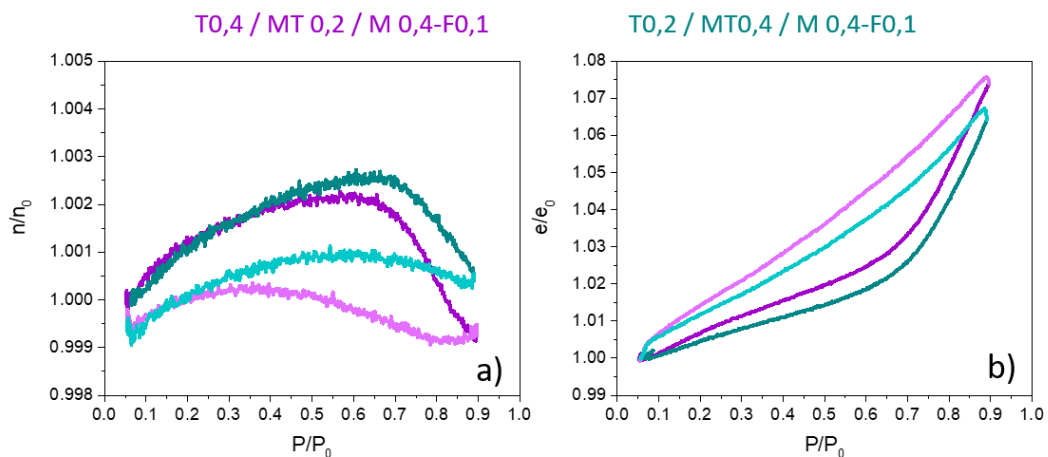
a été déterminé grâce à des mesures en cellule environnementale. Dans un second temps, c'est le gonflement en milieu aqueux et la résistance à l'hydrolyse qui ont été évalués grâce à un montage en cellule liquide. Tous les détails sur les montages expérimentaux peuvent être trouvés en [Annexe 1](#).

#### III.4.1. Gonflement en atmosphère humide

Pour s'assurer que l'équilibre était atteint, des mesures pour un gradient de 1 % d'humidité / minute ont tout d'abord été effectuées.

Comme pour les films mésoporeux, une augmentation de l'indice de réfraction avec l'humidité relative peut être expliquée par le remplacement de l'air par de l'eau. Bien que la variation soit bien moins importante, cette tendance est observée pour chacun des 4 revêtements testés (Figure 38). Malgré la volonté de synthétiser des films denses, il semble donc impossible (pour ce type de formulation) de s'affranchir d'une microporosité résiduelle. Cette observation est cohérente avec les discussions menées dans le chapitre 1 à propos de la difficulté à bloquer complètement la diffusion de l'eau.

#### Synthèse 1 étape



#### Synthèse 2 étapes

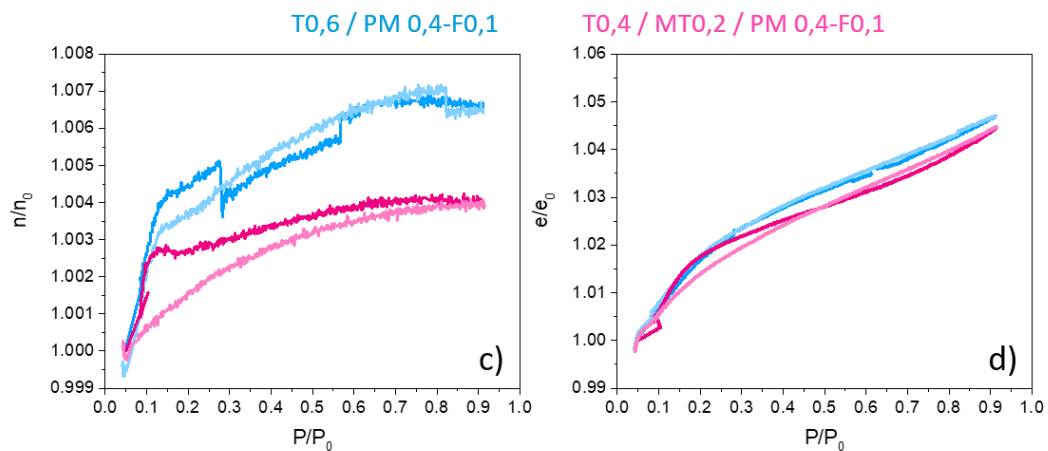


Figure 38 : Evolution de l'indice et de l'épaisseur de films hybrides en fonction de l'humidité relative dans la chambre environnementale. Les courbes foncées représentent l'adsorption et les courbes claires la désorption pour un débit de 1 %HR/min.

Pour chacun des échantillons, les comportements des revêtements peuvent être séparés en deux zones. La première se caractérise par une augmentation de  $n$  d'environ 0,3 % associée à un gonflement du revêtement d'environ 2 %. Pour la voie de synthèse en 1 étape (Figure 38 a. et b.), 70 % HR sont nécessaires pour atteindre ce gonflement. Cette même évolution est atteinte dès 20 % HR pour la voie de synthèses en 2 étapes (Figure 38 c. et d.), suggérant la présence de micropores<sup>n</sup> hydrophiles (zones riches en Si-OH).

Dans le cas des synthèses en 1 étape, la seconde zone (entre 70 % et 90 % HR) se caractérise par une diminution de l'indice et une augmentation plus rapide de l'épaisseur pouvant cette fois être attribuées à la pénétration de l'eau dans le cœur du revêtement (pour un volume donné, un rapport eau / polymère plus important). Le gonflement des polymères peut par exemple être modélisé par un modèle de Flory- Huggins<sup>48</sup> donnant accès à une constante caractérisant l'affinité de chaque polymère pour l'eau. Dans notre cas, ce sont des matériaux hybrides qui sont étudiés et il est difficile de séparer les contributions au gonflement dues au remplissage des micropores résiduels de celles liées au gonflement intrinsèque du matériau. De plus, comme les formulations des polymères ne sont pas très différentes, il n'est pas forcément pertinent de déterminer ces coefficients. Les deux phénomènes sont cependant détectables grâce à ces mesures ellipsométriques en chambre environnementale.

Pour la synthèse en 2 étapes, la seconde zone se caractérise par un gonflement qui devient à l'inverse moins marqué et un indice qui continue à augmenter, bien plus lentement. Ceci suggère que la porosité continue à se remplir mais aussi que l'eau a plus de mal à pénétrer dans le cœur du matériau. En effet, à 90 % d'humidité relative, le gonflement atteint est d'environ 4 % contre 7 % pour l'autre voie de synthèse et l'indice de réfraction ne diminue jamais. Le faible débit utilisé laissant le temps au système de se stabiliser, il est possible d'estimer que ces taux de gonflement sont la limite pouvant être atteinte pour ces revêtements en atmosphère humide.

Les courbes de désorption pour les synthèses en 1 étape ne sont pas superposées aux courbes d'adsorption mais ce phénomène n'est pas facile à interpréter. Une réorganisation locale de la structure du matériau suite à son interaction avec l'eau pourrait cependant être évoquée pour expliquer cette tendance. Pour cette voie de synthèse, il est aussi difficile de noter un effet marqué de la formulation (taux de MTES). En revanche, peu de différences entre les courbes de désorption et d'adsorption sont notables pour les synthèses en 2 étapes, suggérant que ces systèmes sont plus stables et moins sujets à d'éventuelles restructurations du réseau. En comparant les formulations, il

---

<sup>n</sup> Le terme de pore est ici employé mais il est important de garder à l'esprit qu'il s'agit de la microporosité résiduelle, indéniablement présente dans les revêtements denses. La taille des pores n'est pas comparable avec ceux des films mésoporeux discutés dans la partie précédente.

semble qu'ajouter du MTES, possédant des fonctions  $\text{CH}_3$  hydrophobes limite la pénétration de l'eau dans le revêtement.

Afin d'évaluer la cinétique de gonflement, des mesures complémentaires ont été effectuées en variant rapidement l'humidité relative de la chambre de mesure (passage de 20 % à 90 % HR en quelques secondes). Comme illustré sur la Figure 39, la pénétration de l'eau dans le revêtement est quasi-instantanée, quelle que soit la voie de synthèse. Pour celle en 1 étape, le temps de mesure plus long permet de mettre en évidence le gonflement plus lent dû à la pénétration de l'eau dans le cœur du revêtement (associé à une diminution de  $n$ ) mais l'équilibre  $\text{eau}_{\text{gaz}} / \text{eau}_{\text{adsorbée}}$  dans les micropores semble rapidement atteint. Les gonflements d'environ 4 % (2 étapes) ou 6 % (1 étape) similaires à ceux observés précédemment sont donc atteints dès quelques minutes à 90 % HR.

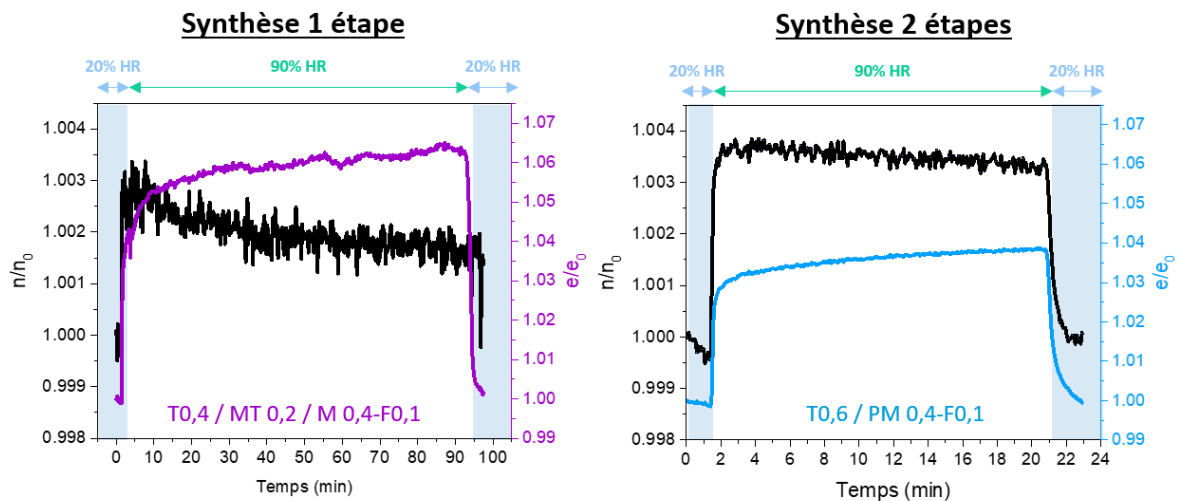


Figure 39 : Evolution de l'indice de réfraction et de l'épaisseur d'un revêtement de formulation T0,6 / PM 0,6 – F0,1 en atmosphère humide.

Les molécules d'eau sont petites et sont particulièrement mobiles en phase gazeuse car elles présentent assez peu d'interactions entre elles. Comme montré dans l'article de revue de Sangaj<sup>49</sup>, ces caractéristiques rendent le passage de l'eau de la phase vapeur au polymère assez facile. Mais qu'en est-il de l'interaction de ces matériaux avec l'eau liquide où les molécules clustérisées ont une énergie cinétique moins importante ?

**Bilan :**

- Augmenter le taux de MTES permet d'augmenter l'angle de contact des revêtements, quelle que soit la voie de synthèse. En revanche, modifier le taux de TFEMA n'a pas d'influence notable.
- Tous les revêtements synthétisés possèdent une microporosité résiduelle qui permet la pénétration d'eau et provoque un gonflement quasi instantané de l'ordre de 4 à 7 % d'épaisseur.
- Les revêtements synthétisés en 1 étape sont plus sensibles au gonflement en atmosphère humide et les courbes d'adsorption / désorption suggèrent un léger réarrangement de leur structure après leur interaction avec l'eau
- Les revêtements synthétisés en 2 étapes semblent posséder des zones plus hydrophiles mais leurs structures plus stables semblent moins sujettes aux réarrangements. Ces comportements de gonflement correspondent à une description de matériaux ségrégués comportant des domaines organiques hydrophobes pauvres en Si et des domaines riches en silice, d'hydrophilie modulable par l'ajout de MTES.

#### III.4.2. Gonflement en cellule liquide / Résistance à l'hydrolyse

Le gonflement des revêtements en milieu aqueux a ensuite été caractérisé grâce à un suivi ellipsométrique *in situ* en cellule liquide. La description du montage expérimental est donnée en annexe 1 et l'évolution des indices de réfraction et des épaisseurs des revêtements en Figure 40. Ces mesures assez longues n'ont pas pu être réalisées pour toutes les formulations mais quelques tendances peuvent tout de même être commentées.

Pour chacun des échantillons, l'indice de réfraction diminue et l'épaisseur augmente au cours du temps d'immersion. L'indice de réfraction de l'eau (1,33) étant inférieur à ceux des films hybrides (~ 1,47), ces évolutions sont donc cohérentes avec la pénétration d'eau dans le cœur du revêtement, provoquant leur gonflement. L'évolution des matériaux est particulièrement rapide lors des premières heures d'immersion et un plateau semble ensuite être atteint. Notons tout de même que si le gonflement peut être attribué sans aucun doute à la pénétration de l'eau dans le revêtement, il est impossible d'en évaluer la quantité précise grâce à des modèles de type EMA Bruggeman car l'indice de réfraction de l'eau moléculaire ou clusterisée (telle qu'elle l'est probablement dans le film), diffère de celui de l'eau liquide est inconnu.

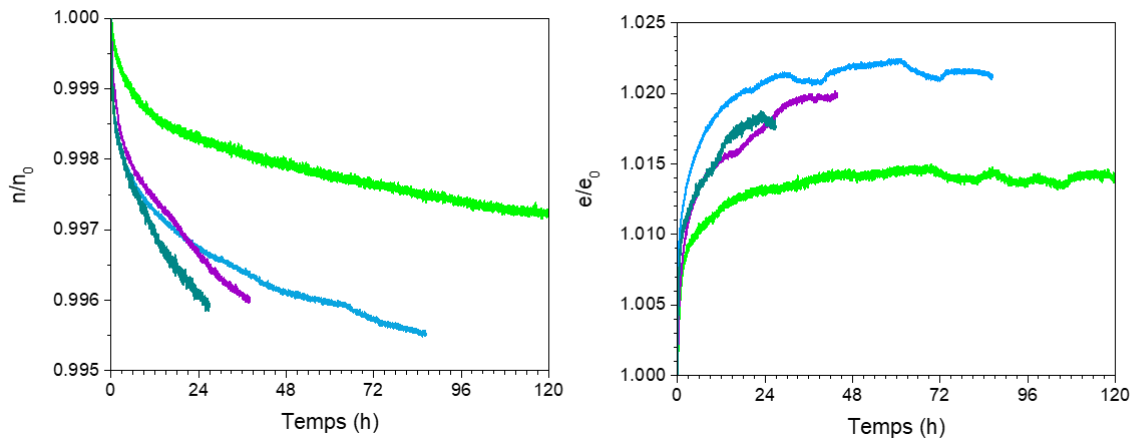


Figure 40 : Evolution de l'indice de réfraction (gauche) et de l'épaisseur (droite) au cours de temps d'immersion dans l'eau pour les échantillons de formulation T0,6 / PM0,4-F0,1 (bleu) et T0,2 / MT0,4 / M0,4-F0,1 (vert) synthétisés en 2 étapes et T0,4 / MT0,2 / M0,4-F0,1 (violet) et T0,2 / MT0,4 / M0,4-F0,1 (vert foncé) synthétisés en 1 étape.

- Pour les synthèses en 2 étapes, le gonflement est d'autant plus faible que le taux de MTES est important (courbes vertes et bleues), en cohérence avec l'hydrophobicité mesurée par angle de contact. Les groupements méthyles semblent donc être distribués dans le cœur du revêtement et limiter le passage de l'eau.
- Pour les synthèses en 1 étape, les courbes violette (T0,4 / MT0,2 / M0,4-F0,1) et vert foncé (T0,2 / MT0,4 / M0,4-F0,1) ne présentent pas beaucoup de différence ; le taux de groupements méthyles ne semble pas influencer de manière notable la perméabilité des revêtements vis-à-vis de l'eau. En comparant leur propriétés au revêtement T0,6 / PM0,4 synthétisés en 2 étapes (courbe bleue) dont le comportement est le plus proche, on remarque une diminution de l'indice  $n$  légèrement plus importante mais un gonflement plus faible, laissant supposer que cette voie de synthèse en 1 étape conduit à des revêtements moins flexibles mais présentant une porosité plus importante. Malgré la présence de 20 à 40 % de MTES et les angles de contacts importants, leurs propriétés barrières restent médiocres suggérant la présence de pores plus gros ou une ségrégation des zones hydrophobes / hydrophiles marquée laissant des chemins préférentiels pour la pénétration de l'eau. Ces résultats laissent présager des propriétés anticorrosion limitées.

Les droites obtenues en traçant l'évolution de l'épaisseur en fonction de la racine carrée du temps (Figure 41) mettent en évidence un **phénomène de gonflement limité par la diffusion**. Le modèle le plus souvent utilisé dans la littérature pour modéliser les cinétiques de diffusion est basé sur les lois de Fick<sup>50</sup>. Un comportement diffusionnel purement Fickien est généralement caractérisé par une



première étape de diffusion suivie d'une étape de saturation. Le comportement des revêtements ici étudiés semble plutôt se décomposer en 3 étapes successives :

- Une première étape de diffusion rapide associée à une augmentation de l'épaisseur (domaine 1)
- Une seconde étape de diffusion, plus lente, impliquant une prise en eau plus faible (domaine 2)
- Une étape de saturation

Ces deux premiers régimes semblent être la signature d'hétérogénéités dans le revêtement, qui pourrait ainsi être séparé en deux zones :

- Une zone possédant une meilleure affinité pour l'eau, par exemple les domaines riches en silices dont l'hydrophilie est modulable avec le taux de MTES. Sur les résultats présentés Figure 41, il semble que cette zone « sature » après environ 0,07 % de gonflement. En fonction des échantillons, la rupture entre les deux domaines se situe entre 0,07 % et 1,1 % de gonflement.
- Une seconde zone, probablement plus hydrophobe, où le gonflement est plus lent. D'après la structure de l'hybride celle-ci pourrait être attribuée à phase organique, légèrement affectée par le taux de MTES mais moins que la première zone.

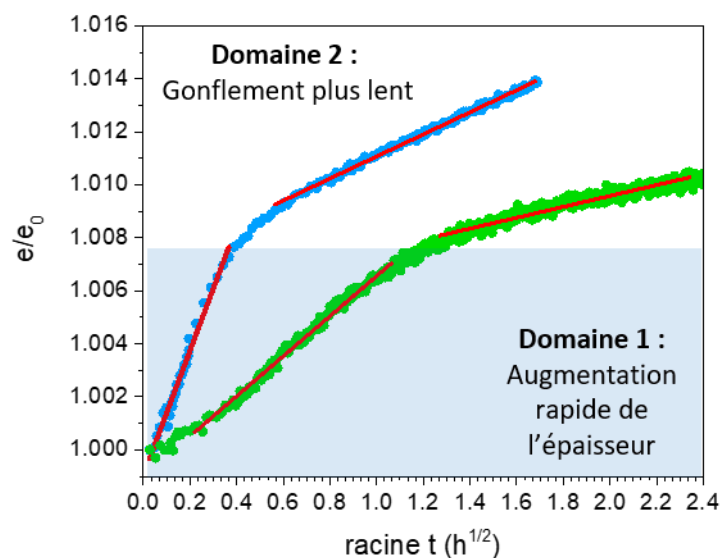


Figure 41 : Gonflement des revêtements de formulation T0,6/PM0,4-F0,1 (bleu) et T0,2/MT0,4/M0,4-F0,1 (vert) synthétisés en 2 étapes pendant les premières heures d'immersion dans l'eau.

Afin de vérifier la validité de ces résultats, ces mesures ont été reproduites plusieurs fois. Les deux domaines diffusionnels présentés Figure 41 ainsi que la tendance selon laquelle augmenter le taux de CH<sub>3</sub> permet de limiter le gonflement est systématiquement vérifiée. La loi de Fick pourrait être utilisée pour estimer les coefficients de diffusion à partir des pentes obtenues mais le phénomène limitant n'est pas clairement identifié. De plus, les fractions volumiques des phases dans lesquelles pénètre

l'eau ne sont pas connues et il n'est pas pertinent de normaliser par l'épaisseur totale si le matériau n'est pas parfaitement homogène. Un comportement mérite cependant d'être commenté :

- **Pour une formulation donnée**, lorsque l'évolution de **l'épaisseur normalisée** est tracée (comme sur la Figure 41), deux domaines sont systématiquement visibles et les pentes sont respectivement du même ordre de grandeur, comme mis en évidence par les écarts types de la Figure 42. Le fait que les films gonflent du même pourcentage d'épaisseur par unité de temps prouve la robustesse des synthèses et la reproductibilité des résultats.

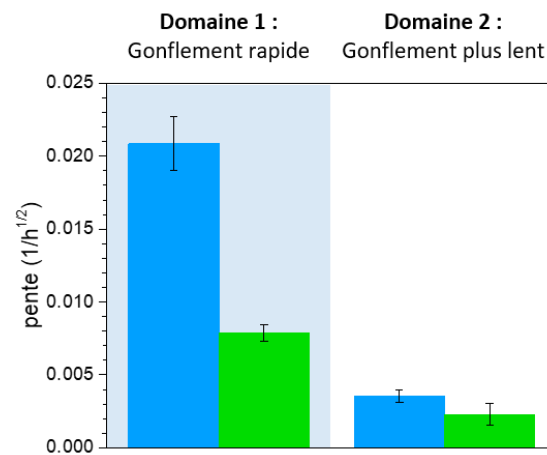


Figure 42 : Pente des courbes  $e/e_0 = f(\sqrt{t})$  obtenues pour les premières heures d'immersion dans l'eau. Les barres d'erreur représentent les écarts types calculés pour environ 5 échantillons. Formulations T0,6 / PM0,4-F0,1 (bleu) et T0,2 / MT0,4 / MO,4-F0,1 (vert) synthétisés en 2 étapes

- En revanche, lorsque ce sont les évolutions **d'épaisseurs non normalisées** qui sont tracées, les pentes sont d'autant plus importantes que l'épaisseur du film est élevée (Figure 43). Pour une formulation donnée, plus un film est épais, plus il gonfle vite.

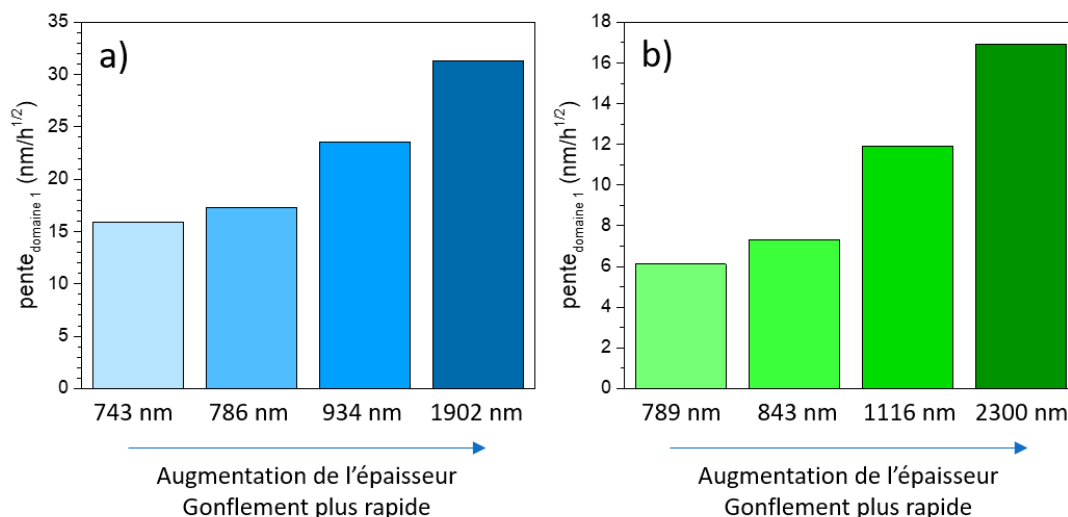


Figure 43 : Variation des pentes (domaines 1) des courbes  $e = f(\sqrt{t})$  en fonction de l'épaisseur des films. Formulations T0,6 / PM0,4-F0,1 (bleu - a) et T0,2 / MT0,4 / M0,4-F0,1 (vert - b) synthétisés en 2 étapes.

Les comportements diffusionnels dans les matériaux organiques suivant une loi de Fick sont généralement attribués à la diffusion de l'eau dans le revêtement<sup>51,50,52</sup>. Dans le cas des matériaux hybrides synthétisés pendant cette thèse, **la diffusion d'un front d'eau dans l'épaisseur du film n'est pas compatible avec les résultats obtenus**. En effet, les mesures en chambre environnementale sous haute humidité indiquent que l'eau pénètre rapidement dans le matériau ; dès les premières secondes d'immersion dans l'eau liquide, on sait que les films ont au moins gonflé de 4 % suite au remplissage de la microporosité résiduelle. De plus, la vitesse de gonflement durant les premières heures d'immersion dépend de l'épaisseur des revêtements. Tout ceci semble indiquer un phénomène de gonflement volumique. La pénétration de l'eau dans le matériau ne semble pas directement être le phénomène limitant mais il n'est pas évident d'attribuer à un phénomène précis les signatures obtenues grâce aux mesures de gonflement en ellipsométrie. Une hypothèse pourrait être que c'est plutôt la diffusion de produits d'hydrolyse faisant de la « place » à l'eau ou un réarrangement de la structure permettant à l'eau de rentrer dans le cœur du matériau. Afin de vérifier si des produits d'hydrolyse sont libérés en solution, des analyses ICP pourraient être effectuées sur le surnageant. Il pourrait aussi s'agir de phénomènes diffusionnels d'une zone à une autre du matériau, à l'intérieur du réseau hybride, autrement dit, une restructuration locale à l'échelle nanométrique.

Pour les synthèses en 1 étape, ce comportement diffusionnel lors des premières heures d'immersion n'est pas aussi clairement mis en évidence. Le manque de reproductibilité rend difficile la discussion, les résultats ne sont donc pas présentés en détail ici. Il peut cependant être mentionné qu'à formulation équivalente, le gonflement est plus important que pour les synthèses en 2 étapes, comme le laissent prévoir les courbes de gonflement présentées Figure 40.

Finalement, quelques mesures de gonflement ont aussi été effectuées dans une **solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M**, afin de se placer dans des conditions comparables aux mesures d'impédance électrochimiques qui seront détaillées dans le chapitre suivant. Dans la littérature, il est communément admis que l'eau pénètre en premier dans les revêtements protecteurs et que les ions suivent dans un second temps<sup>53</sup>. Le but des mesures ellipsométriques était donc de voir s'il était possible de détecter ces deux régimes, de pénétration de l'eau dans un premier temps puis de pénétration des ions. Cependant aucune différence notable n'a été mise en évidence entre les mesures dans l'eau pure et celles dans l'électrolyte. Les deux zones discutées plus haut sont toujours visibles mais sont donc plutôt attribuées à l'hétérogénéité des revêtements hybrides plutôt qu'à la diffusion des ions. La faible quantité de matière et la saturation du milieu environnant en ions (modèle de milieu ambiant correspondant à  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M, annexe 1) peuvent justifier qu'aucune différence n'est visible malgré la sensibilité de l'ellipsomètre.

### Bilan :

- Après immersion, tous les revêtements hybrides sont sujets à une prise en eau caractérisée par une augmentation d'épaisseur et une diminution de l'indice de réfraction lors de leur immersion dans l'eau.
- Synthèses en 1 étape: les revêtements sont particulièrement sensibles au gonflement et le taux de MTES ne semble pas avoir d'influence significative sur la prise en eau. Des pores assez gros ou des zones hydrophiles marquées laissant des chemins préférentiels pour la pénétration de l'eau pourraient être responsables de ces propriétés barrières relativement médiocres.
- Synthèses en 2 étapes : Ajouter des fonctions  $\text{CH}_3$  dans le cœur du matériau permet de limiter la prise en eau. Des gonflements d'environ 2,2 % et de 1,2 % sont en effet observés pour les films contenant respectivement 0 et 40 % de MTES. La reproductibilité des mesures confirme la fiabilité des résultats et la robustesse des synthèses. La relation linéaire entre l'augmentation de l'épaisseur et la racine carrée du temps suggère un phénomène de gonflement limité par la diffusion.
- Des hétérogénéités ont été mises en évidence par ces mesures de gonflement ; les revêtements semblent composés d'une zone possédant une assez bonne affinité pour l'eau, les domaines riches en silice dont l'hydrophilie est modulable avec le taux de MTES et des zones plus hydrophobes qui pourraient correspondre au réseau de polymère organique.
- Pour une formulation donnée, la prise en eau est d'autant plus rapide que film est épais ; la pénétration de l'eau ne semble donc pas être le phénomène limitant et le gonflement ne peut donc simplement s'expliquer par la diffusion de l'eau à travers le revêtement comme c'est classiquement le cas dans la littérature.

### III.5. Conclusion sur les revêtements hybrides denses

Des revêtements hybrides interpénétrés à base de silice et de méthacrylates (TEOS et MAPTMS) ont été synthétisés dans le but d'obtenir des films denses protecteurs contre la corrosion. Afin de respecter la sensibilité de l'alliage 2024 T3 à la température, ces revêtements ont été consolidés grâce à un traitement UV, le but étant d'obtenir la meilleure condensation des réseaux organiques et inorganiques possible, relativement rapidement et en utilisant le minimum de photo-amorceur.

Ainsi, afin d'optimiser les synthèses, la photo-condensation du réseau inorganique en présence de photo-acide (le DPI HFP) et la photo-polymérisation des méthacrylates en présence de photo-amorceur radicalaire (le DMF) ont été optimisées indépendamment. L'influence des taux d'eau et de photo-amorceur sur l'efficacité de la photo-conversion a été étudiée par ellipsométrie *in situ* et infra-rouge et les taux optimaux de 1 % massique de DPI HFP et de 6 % molaire de DMBF ainsi déterminés ont été utilisés pour la synthèse de revêtements hybrides interpénétrés. Plusieurs formulations à base de TEOS et de MAPTMS, auxquelles ont été ajoutés des précurseurs hydrophobes comme le MTES ou le TFEMA ont été explorées et dans l'optique de relier les propriétés barrières des revêtements à leur microstructure deux voies de synthèses ont été testées:

- Les synthèses en 1 étape où les précurseurs sont mélangés sous forme moléculaire et pour lesquels les condensations inorganiques et polymérisations organiques sont simultanément amorcées sous UV.

Les analyses ellipsométriques *in situ* mettent clairement en évidence une différence entre les cinétiques de photo condensation inorganique et polymérisation organique, la première étant achevée en quelques secondes d'irradiation alors que la seconde nécessite plusieurs minutes. Cette observation, associée à différentes analyses de la microstructure (RMN solide, IR,...), permet de conclure qu'un réseau inorganique relativement condensé forme le squelette du réseau. Les fonctions méthacrylates distribuées dans le cœur du matériau via le précurseur MAPTMS, spatialement contraintes une fois le réseau inorganique figé n'ont donc pas la mobilité nécessaire pour polymériser complètement. Des monomères méthacrylates sont ainsi toujours inclus dans le réseau malgré le traitement UV.

Les analyses de prise en eau en atmosphère humide et en cellule liquide mettent en évidence que ces matériaux sont particulièrement sensibles au gonflement. Ces propriétés barrières médiocres peuvent être expliquées par la présence d'une microporosité résiduelle assez importante ou de zones hydrophiles marquées laissant des chemins préférentiels pour la pénétration de l'eau.

- Les synthèses en 2 étapes où le réseau polyméthacrylate est dans un premier temps polymérisé thermiquement. Ce copolymère organique est ensuite ajouté aux précurseurs inorganiques dont la condensation est achevée sous irradiation UV.

Pour ce type de matériau, la composante organique est présente sous forme de polymère, aucune fonction méthacrylate résiduelle n'est détectée. En revanche, la RMN  $^{29}\text{Si}$  met en évidence un réseau inorganique moins condensé que dans le cas de la synthèse en 1 étape. Ce phénomène peut cette fois être expliqué par la contrainte spatiale des fonctions alcoxysilanes du MAPTMS par le polymère organique, ces dernières n'étant pas assez mobiles pour condenser complètement.

Les analyses de prise en eau mettent en évidence un matériau présentant une ségrégation de phase : un domaine plus hydrophile (réseau riche en silice) assez sensible au gonflement et un domaine plus hydrophobe (polymère organique) dans lequel l'eau diffuse moins vite. Pour cette voie de synthèse, le gonflement peut être limité par l'ajout de fonctions hydrophobes  $\text{CH}_3$  via un précurseur hybride comme le MTES. La présence du réseau organique et cette amélioration des propriétés en présence de MTES laisse donc présager de meilleures propriétés anticorrosion.

Grâce aux analyses RMN, IR, ATG et ellipsométrique, une microstructure pour chaque voie de synthèse a été proposée, elles sont présentées Figure 44.

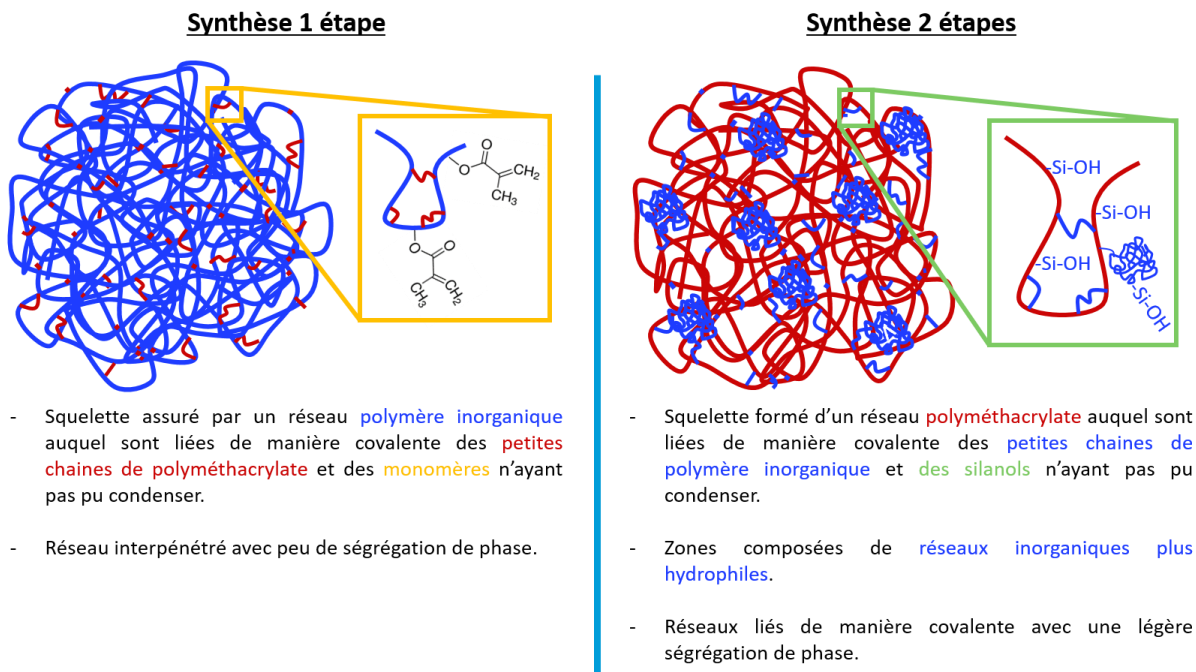


Figure 44 : Représentations schématiques des hypothèses faites sur les microstructures obtenues via les deux voies de synthèse.

La synthèse en 1 étape semble être plus adaptée à une interpénétration des réseaux (moins de ségrégation de phase) mais les cinétiques de photo-polymérisation rendent difficile la formation d'un réel réseau organique. Ainsi, la porosité résiduelle ainsi générée semble faciliter la pénétration de l'eau.

De Brito et al.<sup>54</sup> se sont intéressés à la cinétique de photo-polymérisation de réseaux hybrides méthacrylates et époxy. Ils ont mis en évidence qu'il était possible de modifier chacune d'elles en changeant la source de lumière (poly ou monochromatique) ou la quantité initiale de photo-amorceur. Durant les études préliminaires, nous avons cherché à rendre chacune des deux polymérisations la plus efficace possible mais ces études effectuées indépendamment ne sont pas forcément optimales pour la synthèse d'hybrides. Le taux de DPI HFP pourrait être réduit (dans une gamme bien plus faible que celle explorée) afin d'essayer de retarder la photo-condensation du réseau inorganique. De plus, les lampes utilisées sont polychromatiques et amorcent le PAG et le PAR mais il est possible d'envisager l'utilisation d'autres (ou plusieurs successivement) sources lumineuses afin de réguler les cinétiques respectives de photo-condensation et de photo-polymérisation. Dans le cas de la synthèse en 1 étape, ces options pourraient permettre d'obtenir un réseau organique plus condensé et donc de meilleures propriétés barrières.

Une autre option pourrait être de mettre à profit les fonctions méthacrylates résiduelles pour amorcer une seconde étape de polymérisation. Il est possible d'imaginer faire gonfler le revêtement grâce à des vapeurs de monomères et d'amorcer par une seconde étape d'irradiation UV la polymérisation à l'intérieur de la porosité résiduelle. Cette approche semble cependant assez peu adaptée à la synthèse rapide de revêtements anticorrosion.

## IV. Conclusion générale du chapitre

Dans l'optique de synthétiser par voie sol-gel des revêtements anticorrosion susceptible d'apporter une protection à l'alliage 2024 T3, une approche de revêtements bicouches a été choisie. Une première, mésostructurée, apporterait une protection active contre la corrosion grâce à l'ajout d'inhibiteurs de corrosion. La seconde, plus dense, jouerait le rôle de barrière à la diffusion des espèces corrosives. Ce chapitre a donc été consacré à l'optimisation des formulations de chacun de ces matériaux afin d'obtenir des revêtements homogènes, ne nécessitant pas de traitement thermique à haute température mais possédant des propriétés hydrophobes et de bonnes résistance à l'hydrolyse.

Dans la première partie dédiée aux films mésoporeux et mésostructurés, il a été montré qu'augmenter le taux de MTES permettait d'améliorer l'hydrophobicité et la résistance à l'hydrolyse. La fonctionnalisation par des fonctions sulfonates susceptibles d'agir comme des barrières électrostatiques confère au contraire au système une meilleure affinité pour l'eau et semble fragiliser la résistance des murs. Les analyses *in situ* réalisées en ellipsométrie ont permis de montrer qu'il était possible de densifier le réseau tout en dégradant une partie des tensioactifs pour des températures de recuit inférieures à 150 °C.

Dans la seconde partie consacrée à l'étude des films denses photo-polymérisés, il a montré que la voie de synthèse avait une influence directe sur la microstructure et le gonflement des revêtements. Lorsque tous les précurseurs sont photo-polymérisés, la polymérisation du réseau organique n'est jamais totale et la porosité résiduelle rend les matériaux particulièrement sensibles au gonflement, malgré l'ajout de fonctions hydrophobes dans le cœur du matériau. Au contraire, lorsque les méthacrylates sont polymérisés thermiquement avant d'être ajoutés aux précurseurs inorganiques, il est possible de moduler l'hydrophobicité et donc le gonflement par ajout de fonctions hydrophobes  $\text{CH}_3$ . Cette seconde voie de synthèse, permettant d'éviter l'évaporation de certains précurseurs volatils comme le TFEMA, semble présenter une porosité moins importante mais tout de même une certaine ségrégation de phase entre le réseau silicique et le réseau polyméthacrylate. Grâce aux analyses RMN, IR, ATG, DSC et ellipsométriques, nous avons proposé une représentation schématique de la microstructure de ces revêtements.

Les analyses ellipsométriques ont permis de caractériser la porosité des revêtements, leur comportement en milieu humide et pendant les étapes de recuit. Concernant les films denses, cette technique d'analyse a permis de mettre en évidence la différence de cinétique de photo-condensation du réseau silicique et de photo-polymérisation des méthacrylates. Les montages expérimentaux ont de plus été adaptés pour le suivi *in situ* du gonflement de ces matériaux, en milieu aqueux et en



---

atmosphère humide. Dans tous les cas, les épaisseurs des revêtements sont déterminées avec précision. Toutes ces informations, couplées aux analyses comme la RMN, l'IR ou l'ATG ont été d'une aide précieuse pour la caractérisation de la microstructure des revêtements mis au point.

Les formulations ont ensuite été déposées sur substrats 2024 T3. Le chapitre suivant sera donc consacré à l'étude des propriétés électrochimiques du substrat nu, des films mésoporeux et des films denses, en particulier grâce à des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. L'idée étant de faire le lien entre les microstructures caractérisées dans le chapitre 2 et les propriétés anticorrosion qui y sont intrinsèquement liées.

## Références :

1. Recloux, I. *et al.* Optimization of synthesis parameters of mesoporous silica sol-gel thin films for application on 2024 aluminum alloy substrates. *Appl. Surf. Sci.* **277**, 201–210 (2013).
2. Borisova, D., Möhwald, H. & Shchukin, D. G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection. *ACS Nano* **5**, 1939–1946 (2011).
3. Marchin, L. *et al.* Aerosol-obtained mesostructured particles loaded with anticorrosion agents. (2016).
4. Senani, S. *et al.* Anti-corrosion coatings loaded with mesostructured particles. (2016).
5. Recloux, I., Mouanga, M., Druart, M. E., Paint, Y. & Olivier, M. G. Silica mesoporous thin films as containers for benzotriazole for corrosion protection of 2024 aluminium alloys. *Appl. Surf. Sci.* **346**, 124–133 (2015).
6. Recloux, I. *et al.* Active and passive protection of AA2024-T3 by a hybrid inhibitor doped mesoporous sol-gel and top coating system. *Surf. Coatings Technol.* **303**, 352–361 (2016).
7. Albert, E. *et al.* Microporous and Mesoporous Materials Mesoporous silica coatings with improved corrosion protection properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **206**, 102–113 (2015).
8. Cotolan, N. *et al.* Evaluation of corrosion inhibition performance of silica sol – gel layers deposited on galvanised steel. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2782**, (2016).
9. Monget, J. Elaboration et caractérisation de revêtements fonctionnels hybrides pour l'aéronautique. (université Pierre et Marie Curie, 2010).
10. Alexandre, P. Revêtements Sol-Gel incorporant des Particules Mésostructurées actives élaborées par Aérosol pour la protection contre la corrosion des alliages d ' aluminium Aéronautiques. (Université Pierre et Marie Curie, 2015).
11. Boissière, C. *et al.* Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric. *Langmuir* **21**, 12362–12371 (2005).
12. Bindini, E., Naudin, G., Faustini, M., Grosso, D. & Boissière, C. Critical Role of the Atmosphere in Dip-Coating Process. *J. Phys. Chem. C* **121**, 14572–14580 (2017).
13. Grosso, D. *et al.* Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Adv. Funct. Mater.* **14**, 309–322 (2004).
14. Sanchez, C., Boissière, C., Grosso, D., Laberty, C. & Nicole, L. Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity †. *Chem. Mater.* **20**, 682–737 (2008).
15. Gor, G. Y., Huber, P. & Bernstein, N. Adsorption-induced deformation of nanoporous materials - A review. *Appl. Phys. Rev.* **4**, (2017).
16. Bindini, E. Understanding in vivo degradation of mesoporous silica therapeutic vectors through in situ ellipsometry. (2018).
17. Fontecave, T., Sanchez, C., Azaïs, T. & Boissière, C. Chemical Modification As a Versatile Tool for Tuning Stability of Silica Based Mesoporous Carriers in Biologically Relevant Conditions. *Chem. Mater.* **24**, 4326–4336 (2012).

18. Novak, B. M. Hybrid Nanocomposite Materials—between inorganic glasses and organic polymers. *Adv. Mater.* **5**, 422–433 (1993).
19. Kickelbick, G. *Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. Progress in Polymer Science* **28**, (2003).
20. Kunst, S. R. *et al.* The effects of curing temperature on bilayer and monolayer hybrid films: Mechanical and electrochemical properties Corrosion. *J. Appl. Electrochem.* **44**, 759–771 (2014).
21. Yuan, X., Yue, Z. F., Chen, X., Wen, S. F. & Li, L. Effect of mixture ratio on water uptake and corrosion performance of silicone-epoxy hybrid coatings coated 2024 Al-alloy. *Prog. Org. Coatings* **78**, 168–175 (2015).
22. Parkhill, R. L., Knobbe, E. T. & Donley, M. S. Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatment for AA2024T3. *Prog. Org. Coatings* **41**, 261–265 (2001).
23. Dalmoro, V., Dos Santos, J. H. Z., Aleman, C. & Azambuja, D. S. An assessment of the corrosion protection of AA2024-T3 treated with vinyltrimethoxysilane/(3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane. *Corros. Sci.* **92**, 200–208 (2015).
24. Yasakau, K. A., Carneiro, J., Zheludkevich, M. L. & Ferreira, M. G. S. Influence of sol-gel process parameters on the protection properties of sol – gel coatings applied on AA2024. *Surf. Coat. Technol.* **246**, 6–16 (2014).
25. Fedel, M. *et al.* Influence of formulation and application parameters on the performances of a sol-gel/clay nanocomposite on the corrosion resistance of hot-dip galvanized steel. Part II. Effect of curing temperature and time. *Surf. Coatings Technol.* **274**, 9–17 (2015).
26. Schwalm, R. *UV Coating: Basics, Recent Developments and New Application.* (2006).
27. Ni, L. *et al.* Direct-to-metal UV-cured hybrid coating for the corrosion protection of aircraft aluminium alloy. *Corros. Sci.* **89**, 242–249 (2014).
28. Belon, C. *et al.* A simple method for the reinforcement of UV-cured coatings via sol-gel photopolymerization. *Macromol. Mater. Eng.* **296**, 509–516 (2011).
29. Croutxè-Barghon, C., Belon, C. & Chemtob, A. Polymerization of Hybrid Sol-Gel Materials Catalyzed by Photoacids Generation. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **23**, 129–134 (2010).
30. Barret-Vavin, V. *Revêtements hybrides pour la protection de matériaux composites.* (Université Pierre et Marie Curie, 2016).
31. Chemtob, A., De Paz-simon, H., Croutxè-Barghorn, C. & Rigolet, S. UV-Activated Silicone Oligomer Cross-Linking Through photoacid and photobase organocatalysts. *J. Appl. Polym. Sci.* (2014). doi:DOI: 10.1002/APP.39875
32. Green, W. A. *Industrial Photoinitiators - A technical Guide. Industrial Photoinitiators* (2010). doi:10.1201/9781439827468
33. Rodič, P., Iskra, J. & Milošev, I. Study of a sol-gel process in the preparation of hybrid coatings for corrosion protection using FTIR and <sup>1</sup>H NMR methods. *J. Non. Cryst. Solids* **396–397**, 25–35 (2014).
34. Jacobsen, T. & Söderholm, K. Some effects of water on dentin bonding. *Dent. Mater.* **11**, 132–136 (1995).

35. Ge, X., Ye, Q., Song, L. & Spencer, P. The influence of water on visible-light initiated free-radical/cationic ring-opening hybrid polymerization of methacrylate/epoxy: Polymerization kinetics, crosslinking structure and dynamic mechanical properties. *RSC Adv.* **5**, 77791–77802 (2015).
36. Guo, X., Wang, Y., Spencer, P., Ye, Q. & Yao, X. Effects of water content and initiator composition on photopolymerization of a model BisGMA / HEMA resin. *Dent. Mater.* **24**, 824–831 (2008).
37. Courtecuisse, F., Karasu, F., Allonas, X., Croutxé-Barghorn, C. & Van Der Ven, L. Confocal Raman microscopy study of several factors known to influence the oxygen inhibition of acrylate photopolymerization under LED. *Prog. Org. Coatings* **92**, 1–7 (2016).
38. Hoijemberg, P. A., Chemtob, A. & Croutxé-Barghorn, C. Two routes towards photoinitiator-free photopolymerization in miniemulsion: Acrylate self-initiation and photoactive surfactant. *Macromol. Chem. Phys.* **212**, 2417–2422 (2011).
39. Scherzer, T. Photopolymerization of acrylates without photoinitiators with short-wavelength UV radiation: A study with real-time fourier transform infrared spectroscopy. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **42**, 894–901 (2004).
40. Huang, L., Li, Y., Yang, J., Zeng, Z. & Chen, Y. Self-initiated photopolymerization of hyperbranched acrylates. *Polymer (Guildf)*. **50**, 4325–4333 (2009).
41. Rodič, P., Milošev, I., Lekka, M., Andreatta, F. & Fedrizzi, L. Corrosion behaviour and chemical stability of transparent hybrid sol-gel coatings deposited on aluminium in acidic and alkaline solutions. *Prog. Org. Coatings* **124**, 286–295 (2018).
42. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Available at: [https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi). (Accessed: 13th May 2019)
43. Souto-Maior, R. M., B Tavares, M. I. & C Monteiro, E. E. Solid State <sup>13</sup>C NMR Study of Methyl Methacrylate-Methacrylic Acid Copolymers. *Ann. Magn. Reson* **4**, 69–72 (2005).
44. G. Glaser, R. & L. Wilkes, G. Solid state <sup>29</sup>Si NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials. *J. non Cryst. solid* **113**, 73–87 (1989).
45. Liu, F., Wang, Y., Xue, X. & Yang, H. UV curable EA-Si hybrid coatings prepared by combination of radical and cationic photopolymerization. *Prog. Org. Coatings* **85**, 46–51 (2015).
46. Chemtob, A. O.-I. U.-C. C. by P. and S., Versace, D., Belon, C., Croutxé-Barghorn, C. & Rigolet, S. Concomitant Organic - Inorganic UV-Curing Catalyzed by Photoacids. *Macromolecules* **41**, 7390–7398 (2008).
47. Jung, J. I., Jae, Y. B. & Bae, B. S. Characterization and mesostructure control of mesoporous fluorinated organosilicate films. *J. Mater. Chem.* **14**, 1988–1994 (2004).
48. Hakalahti, M., Faustini, M., Boissière, C., Kontturi, E. & Tammelin, T. Interfacial Mechanisms of Water Vapor Sorption into Cellulose Nanofibril Films as Revealed by Quantitative Models. *Biomacromolecules* **18**, 2951–2958 (2017).
49. Sangaj, N. S. & Malshe, V. C. Permeability of polymers in protective organic coatings. *Prog. Org. Coatings* **50**, 28–39 (2004).
50. Cocard, J., Céline, A., Fréour, S. & Jacquemin, F. Vers une méthodologie d'identification des paramètres de diffusion d'eau dans les polymères et composites. (2017).

51. Bouvet, G. Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles. (Université de La Rochelle, 2016).
52. Hadi, S. El *et al.* Composite hybride lin-verre : effet de l'hybridation sur la cinétique de diffusion et les propriétés mécaniques en traction. (2017).
53. Musiani, M., Orazem, M. E., Pébère, N., Tribollet, B. & Vivier, V. Determination of resistivity profiles in anti-corrosion coatings from constant-phase-element parameters. *Prog. Org. Coatings* **77**, 2076–2083 (2014).
54. De Brito, M. *et al.* Kinetic study of photoinduced quasi-simultaneous interpenetrating polymer networks. *Prog. Org. Coatings* **73**, 186–193 (2012).

## Chapitre 3 :

Caractérisation des propriétés  
anticorrosion des revêtements



## Table des matières

I.	Introduction.....	189
II.	Caractérisation du substrat 2024 T3 nu .....	190
II.1.	Analyses de surfaces.....	190
II.2.	Comportement optique – modèle ellipsométrique .....	192
II.2.1.	Propriétés optiques du substrat.....	192
II.2.2.	Méthodologie pour déterminer l'épaisseur d'un revêtement.....	197
II.3.	Comportement électrochimique.....	199
II.3.1.	Courbes de polarisation .....	199
II.3.2.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	200
III.	Adhésion et traitements de surface.....	212
IV.	Revêtement mésostructurés.....	215
IV.1.	Mesures de potentiels de piqûration – influence de la fonctionnalisation .....	215
IV.2.	Spectroscopie d'impédance et ajout d'inhibiteurs de corrosion .....	217
IV.3.	Conclusion sur les films mésostructurés .....	221
V.	Revêtements hybrides interpénétrés.....	223
V.1.	Influence du taux de fonctions CH <sub>3</sub> .....	223
V.1.1.	Evolution du potentiel de corrosion.....	223
V.1.2.	Synthèse en 2 étapes.....	224
V.1.3.	Synthèse en 1 étapes.....	236
V.2.	Modification du réseau méthacrylate pour les synthèses en 2 étapes .....	240
V.2.1.	Influence du taux de TFEMA.....	240
V.2.2.	Influence du taux de MAPTMS.....	243
.....	.....	246
V.3.	Discussions et conclusions sur les systèmes denses hybrides .....	247
VI.	Systèmes bicouches.....	250
VII.	Conclusion générale du chapitre.....	253
	Références.....	257





## I. Introduction

Après une première caractérisation physico-chimique des différents revêtements déposés sur wafer de silicium, leurs propriétés protectrices contre la corrosion de l'alliage 2024 T3 ont été évaluées.

Comme présenté dans le chapitre 1, la technique préférentielle permettant d'avoir accès aux phénomènes de transfert de charge, de diffusion, de gonflement,... qui a été mise à profit durant cette thèse est la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Extrêmement sensible, elle est parfaitement adaptée à l'étude des mécanismes de corrosion mais les données n'en restent pas moins complexes à interpréter. Dans certaines études, l'épaisseur des revêtements est évaluée approximativement<sup>1</sup>. Dans d'autres, elle reste un paramètre inconnu déterminé à partir des données d'impédance sous réserve de connaître la constante diélectrique des matériaux étudiés<sup>2</sup>. Cette dernière n'est pas référencée pour tous les matériaux et la considérer constante au cours du temps (comme c'est souvent le cas dans la littérature) n'est pas toujours pertinent. Lors de ces travaux de thèse, nous proposons de répondre à cette problématique en mettant à profit l'ellipsométrie pour mesurer précisément les épaisseurs des revêtements afin d'évaluer grâce à l'impédance, l'évolution au cours du temps des constantes diélectriques des matériaux hybrides étudiés et de voir s'il existe une corrélation entre modification physique des revêtements (ellipsométrie) et les réponses électrochimiques obtenues par SIE.

Ce chapitre débutera par l'étude réalisée sur le **substrat non revêtu**. Après une rapide caractérisation structurale et topologique, la méthodologie mise au point pour modéliser le comportement optique de ce métal hétérogène et déterminer précisément l'épaisseur des revêtements qui y sont déposés sera présentée. Suivront ensuite les caractérisations électrochimiques de la corrosion sur cet alliage.

La seconde partie sera dédiée à la caractérisation des propriétés anticorrosion des **films mésostructurés**. Leurs propriétés barrières contre la diffusion des chlorures seront évaluées grâce à des mesures de potentiel de piqûration. De manière générale, leur pouvoir protecteur sera évalué par SIE et quelques tests réalisés en présence d'inhibiteurs de corrosion seront présentés.

Ensuite, les propriétés protectrices des **films denses** seront abordées et les résultats obtenus sur le gonflement seront corrélés aux observations faites en ellipsométrie. Finalement, ce chapitre se terminera par les résultats préliminaires obtenus pour des **revêtements bicouches**.

## II. Caractérisation du substrat 2024 T3 nu

Dans l'optique de déterminer précisément les épaisseurs de chaque revêtement grâce à l'ellipsométrie UV-Vis, il est indispensable d'avoir un substrat parfaitement réfléchissant dans cette gamme de longueurs d'onde. Les résultats présentés dans ce chapitre ont donc, sauf indication contraire, été obtenus à partir de substrats ayant subi une étape de polissage les ayant rendu **poli miroir (PM)**.

En plus de permettre les mesures ellipsométriques, cette étape de polissage permet de renouveler la couche d'oxyde native et d'obtenir un état de surface reproductible, favorable à la comparaison des échantillons. Les détails sur la méthode de polissage sont donnés en annexe 5.

L'analyse de la corrosion de ce substrat nu servira quant à elle de base pour l'évaluation des propriétés protectrices des films.

### II.1. Analyses de surfaces

Les échantillons poli miroir ont dans un premier temps été observés au microscope électronique à balayage (SEM-FEG) afin de vérifier la composition de l'alliage. Comme mis en évidence sur la Figure 1, les trois grandes familles de particules décrites dans le chapitre 1 sont présentes : les particules de précipités d'équilibres intermétalliques **Al<sub>2</sub>CuMg (phase S)** et **Al<sub>2</sub>Cu (phase θ)** de quelques micromètres, les dispersoïdes allongées, de quelques centaines de nanomètres, et les particules de phase secondaires, plus grossières et de taille plus importante. Quelques rayures dues au polissage sont visibles mais l'état de surface semble assez homogène.

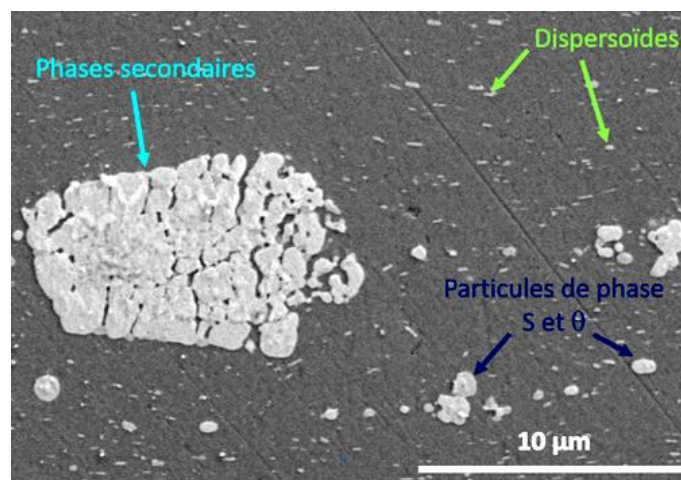


Figure 1 : Image de la surface de l'alliage poli miroir réalisée en microscopie électronique à transmission (SEM-FEG). 5kV, 15 mm, 5k SE(L).

L'analyse EDS (Figure 2) confirme la présence de cuivre et de magnésium dans les particules arrondies (Phases S et  $\theta$ ) et la présence de fer et de manganèse dans celles de taille plus importante (particules de phase secondaire). La caractérisation des particules intermétalliques a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature et les quelques analyses présentées ici ne sont pas suffisantes pour conclure précisément à propos de leur composition. Le but était simplement de vérifier l'état de surface après polissage et la présence des particules décrites dans la littérature.

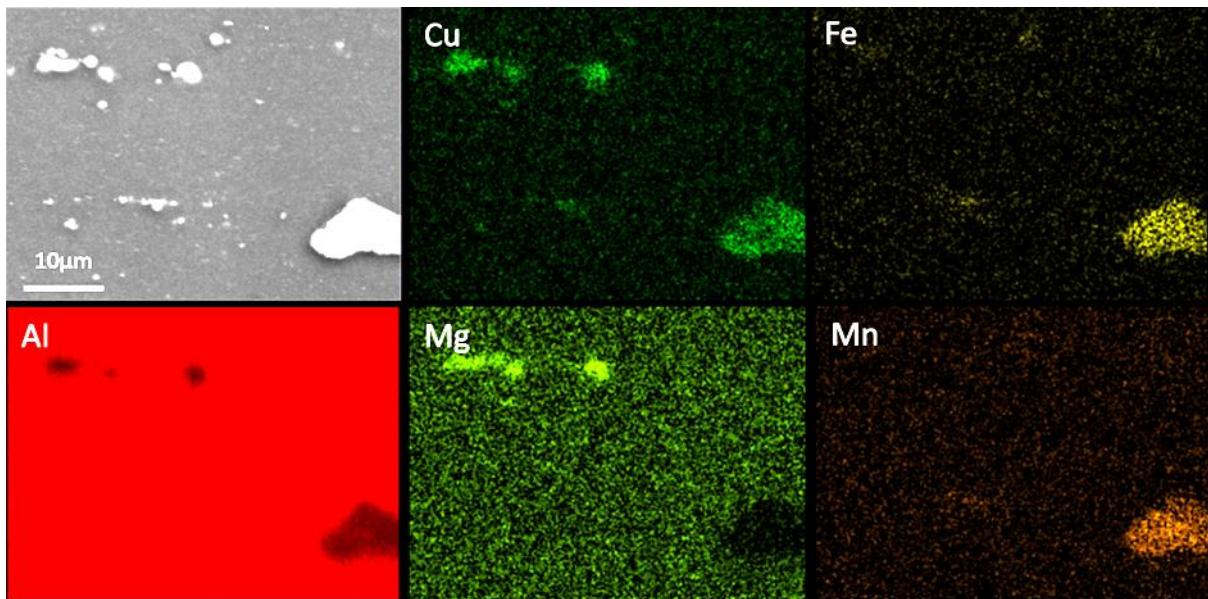


Figure 2 : Analyse EDS effectuée sur l'alliage 2024 T3. Détecteur OXFORD X-MAX 50 mm<sup>2</sup>, 20 kV, acquisitions pendant 105 s.

L'analyse topologique de surface réalisée par AFM<sup>a</sup> (Atomic Force Microscope) met en évidence une surface légèrement rugueuse malgré le polissage miroir. Ceci pourrait s'expliquer par la dureté plus importante des particules intermétalliques qui ne sont pas polies aussi facilement que la matrice d'aluminium. La présence de quelques rayures résiduelles est aussi confirmée.

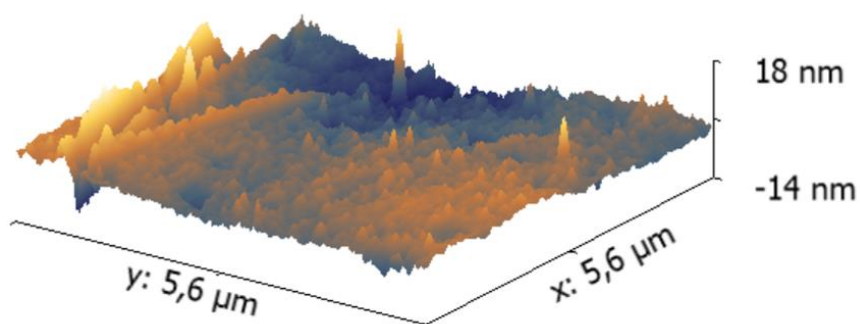


Figure 3 : Topologie de la surface de l'alliage poli miroir obtenue en AFM, mode contact.

<sup>a</sup> AFM Brüker Multimode en mode tapping

## II.2. Comportement optique – modèle ellipsométrique

Les mesures ellipsométriques précises réalisées directement sur l'alliage 2024 T3 sont assez rares dans la littérature mais quelques travaux discutés dans le chapitre 1 sont tout de même disponibles<sup>3,4,5,6,7</sup>. Ces quelques groupes se sont intéressés à l'évolution des caractéristiques de revêtements déposés sur métal mais aucun ne décrit de modèle précis permettant de caractériser le comportement optique du substrat. Comme nous allons le voir, cette tâche est en réalité assez complexe et nécessite un couplage avec des analyses de surfaces pour pouvoir converger vers un modèle de substrat fiable et reproductible.

### II.2.1. Propriétés optiques du substrat

Les données brutes obtenues après mesure sur substrat AA 2024 poli miroir sont présentées Figure 4. Afin d'en obtenir les propriétés optiques, un modèle inspiré des propriétés optiques de l'aluminium pur<sup>8</sup> et des analyses de surfaces a été développé. Le but des quelques paragraphes qui suivront est donc de détailler la méthodologie suivie, ayant permis de modéliser un substrat complexe et hétérogène.

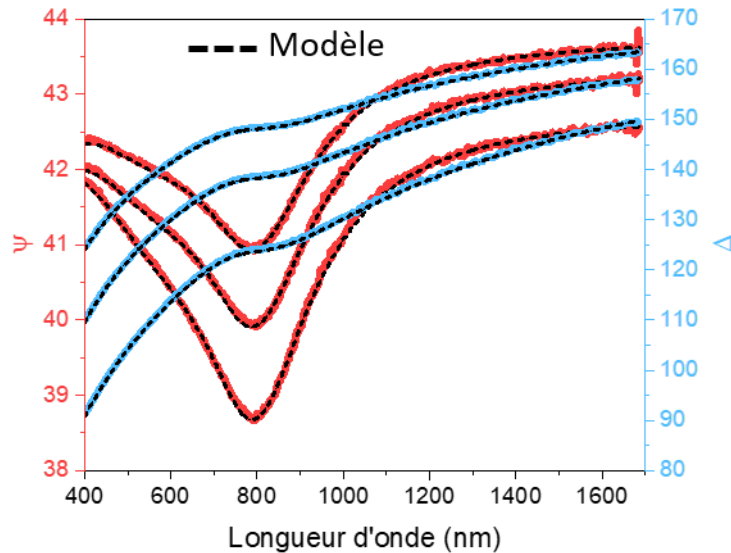


Figure 4 : Paramètres ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  obtenus pour une mesure sur l'alliage 2024 T3 et ajustement obtenu grâce au modèle développé. Mesures effectuées à 65 °, 70 ° et 75 °.

- **Etape 1** : Les **propriétés optiques apparentes** du substrat poli (considéré comme une seule couche homogène) sont dans un premier temps déterminées grâce à un ajustement de pseudo transformation effectué longueur d'onde par longueur d'onde<sup>b</sup>. Afin d'affiner le résultat, cette inversion est guidée par les propriétés optiques de l'aluminium pur qui a priori sont voisines de celle du 2024 T3. Cette procédure simple et rapide d'utilisation semble généralement utilisée dans la littérature<sup>9</sup>. Cependant, elle ne donne accès à aucun paramètre physique permettant de caractériser le matériau. De plus, les propriétés optiques apparentes ainsi obtenues sont celles d'un matériau considéré comme homogène ; la couche d'oxyde native indéniablement présente en surface de l'alliage n'est donc pas caractérisée séparément mais incluse dans cette première description.

Cette approximation est déjà précieuse pour certaines applications comme une simple mesure d'épaisseur mais dans l'optique de décorrélérer les propriétés de la couche d'oxyde qui peuvent changer (épaisseur, constante diélectrique, variation au cours du temps, quantité de résidus d'intermétalliques pouvant changer suite aux variations expérimentales dues au polissages) de celles du cœur du métal (conductivité, nombre de porteurs de charges,...), nous avons essayé de développer un modèle plus précis, pouvant être utilisé pour chaque échantillon avec un ajustement ne portant que sur la surcouche d'oxyde.

- **Etape 2** : Un modèle « GenOsc » est ensuite créé à partir du logiciel CompleteEASE afin d'**ajuster les propriétés optiques apparentes**. Ce type de modèle sépare les contributions réelles et imaginaires de la loi de dispersion optique. La partie imaginaire ( $k$ ) rend compte des phénomènes d'absorption de l'onde électrique dans le matériau considéré. Cette dernière est composée de plusieurs contributions décrivant les différentes sortes de transition électroniques, notamment inter-bandes et intra-bandes (modélisées par des fonctions Gaussiennes, Lorentziennes, Drude,...) choisies par l'expérimentateur pour illustrer les caractéristiques physiques du système. Sont représentés sur la Figure 5 les trois fonctions choisies pour caractériser l'alliage d'aluminium.

---

<sup>b</sup> Wavelength by wavelength sur le logiciel CompleteEASE. Sans le cas du substrat, cela revient à inverser directement Psi et Delta en  $n$  et  $k$  en faisant l'approximation qu'il n'y a qu'une seule réflexion de lumière en jeu. Pour un substrat métallique, cette approximation est très bonne.

Un modèle simple permettant de relier les propriétés de conduction aux propriétés optiques d'un matériau est le **modèle de Drude** (courbe bleue); il est donc généralement utilisé pour caractériser les métaux. Possédant assez peu de paramètres d'ajustement, il est parfaitement adapté à la modélisation pour l'ellipsométrie. Ce modèle permet ainsi d'estimer le nombre de porteurs de charges et leur mobilité dans le matériau. Les transitions inter-bandes dans le domaine du visibles sont quant à elles modélisées par des **fonctions Lorentziennes** (courbes rouge et orange). D'après les données référencées pour l'aluminium pur, ces transitions sont situées à 0,46 eV et 1,53 eV<sup>8</sup>; ces positions de base sont donc choisies puis ajustées, avec l'amplitude, pour correspondre aux propriétés de l'alliage. Sur la Figure 5, la courbe en pointillée représente la somme des trois fonctions et sa superposition à la courbe violette ( $k$  apparente obtenu en étape 1) montre l'adéquation du modèle avec la mesure.

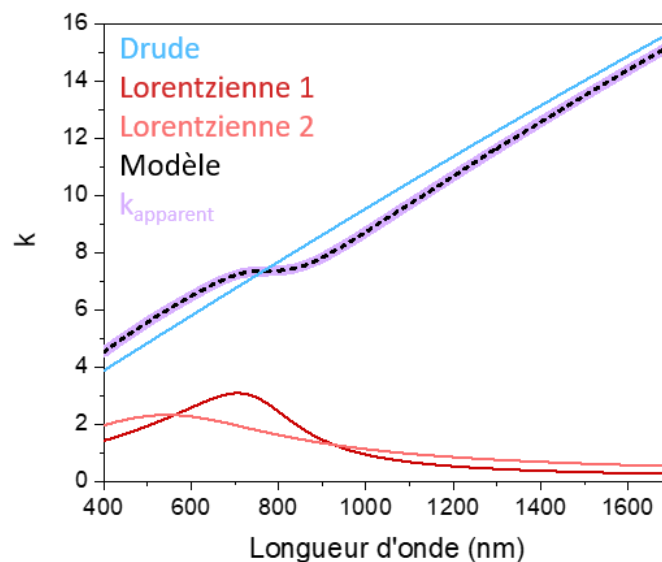


Figure 5 : Coefficient d'extinction  $k$  du substrat modélisé par une fonction de Drude et des Lorentziennes illustrant les transitions inter-bandes dans le métal.

- **Etape 3** : Les propriétés optiques de l'alliage obtenues grâce au modèle mis au point peuvent être reliées à des paramètres physiques, susceptibles d'être ajustés si le matériau évolue (recuit, corrosion, ...). Il n'en reste cependant pas moins à cette étape la caractérisation d'un matériau où la couche d'oxyde et le métal ne sont pas différenciés. Si l'on s'intéresse typiquement à la conductivité du métal déterminée grâce au modèle du Drude, elle sera inévitablement sous-estimée si l'oxyde de surface (moins conducteur que le métal sous-jacent) n'est pas décorrélé du modèle. Afin d'affiner ce dernier, nous avons donc cherché à **déterminer la contribution de la couche d'oxyde de surface**.

La surface de l'alliage 2024 T3 ne peut pas être simplement modélisée par une couche d'oxyde d'aluminium. En effet, son hétérogénéité, et en particulier la présence de particules de cuivre recouvertes d'oxyde cuivreux<sup>10</sup> modifient les propriétés optiques de surface. Grâce aux analyses SEM-FEG et AFM ainsi qu'aux nombreuses études de la microstructure pouvant être trouvées dans la littérature (chapitre 1), un modèle d'approximation effectif EMA (Annexe 1) à deux composantes, l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  et l'oxyde d'aluminium, a été proposé. Ce type de modèle permet de déterminer la fraction volumique de plusieurs composants de propriétés optiques connues au sein d'une couche nanocomposite. Le schéma l'illustrant est présenté Figure 6 ; pour chaque échantillon, la fraction volumique de chaque constituant et surtout l'épaisseur de la couche sont ajustés.

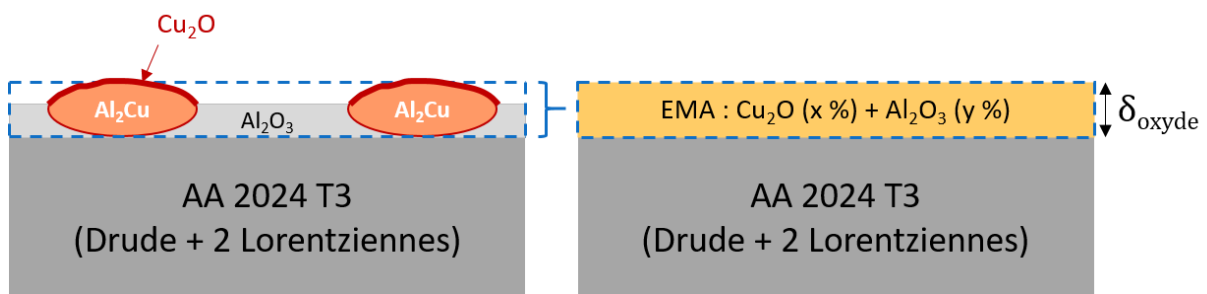


Figure 6 : Schématisation de la couche d'oxyde présente en surface de l'alliage et modélisée par un modèle EMA Bruggeman.

Pour éviter de s'éloigner de valeurs ayant une signification physique, tous les paramètres ne sont pas ajustés en même temps. Ainsi, afin d'ajuster les propriétés du substrat métallique sous-jacent, l'épaisseur de la couche d'oxyde est dans un premier temps fixée à 5 nm (approximation faite par rapport à la littérature). Les paramètres des contributions de Drude (mobilité, nombre de porteurs de charge,) et des lorentziennes (position en énergie, amplitude et largeur de pics) sont ensuite ajustées pour caractériser le cœur du métal. Dans un second temps, ces paramètres sont fixés et l'épaisseur de la couche d'oxyde est déterminée. Cette procédure itérative est répétée quelques fois et réalisée sur 10 échantillons différents. Les données obtenues sont très proches, suggérant que le modèle développé pour le métal est proche de la réalité physique. Finalement, une moyenne est effectuée sur chacun de ces paramètres afin d'obtenir des données utilisables sur la totalité des échantillons, les résultats sont présentés dans le Tableau 1.



Tableau 1 : Paramètres obtenus pour le substrat 2024 T3 après mesures et ajustement sur 10 échantillons indépendants.

	Paramètres d'ajustement	Moyenne sur 10 échantillons	Ecart type
<b>Drude</b>	Nombre de porteurs de charges	$1,05 \cdot 10^{23}$	$3,5 \cdot 10^{21}$
	Mobilité ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	4,26	0,072
<b>Lorentzienne 1</b>	Amplitude	15,90	0,78
	Largeur (eV)	0,56	0,004
	Energie (eV)	1,62	0,004
<b>Lorentzienne 2</b>	Amplitude	9,88	0,47
	Largeur (eV)	1,73	0,021
	Energie (eV)	2,01	0,0091

Les propriétés optiques du métal et celles de la couche d'oxyde ainsi obtenues sont présentées Figure 7. Pour l'alliage, le nombre de porteurs de charges estimé à environ  $1,05 \cdot 10^{23}$  et la mobilité à  $4,26 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  illustrent les propriétés de conduction attendues pour un métal. La comparaison avec les propriétés optiques de l'aluminium pur<sup>8</sup> suggère que le modèle mis au point est cohérent. Les propriétés optiques de la couche d'oxyde dépendent quant à elles fortement de la fraction de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , absorbant dans la gamme de longueur d'onde d'étude.

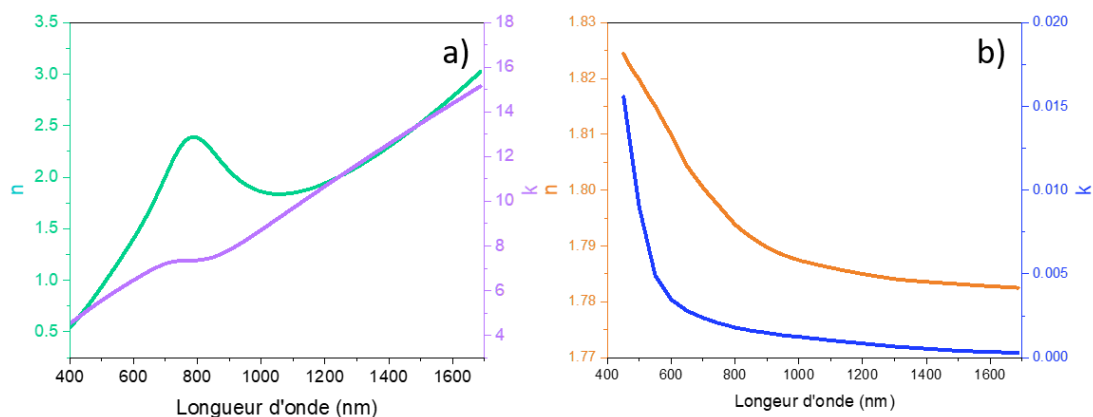


Figure 7 : Indices de réfraction  $n$  et coefficients d'extinction  $k$  illustrant les propriétés optiques de l'alliage 2024 T3 (a) et d'une couche d'oxyde contenant 4 % de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (b).

Si ce type de modèle semble une base solide pour caractériser un substrat hétérogène comme l'alliage 2024 T3, il possède tout de même plusieurs **limites** qu'il est important de garder à l'esprit :

- Lors de l'étape de polissage et malgré les précautions prises, la plaquette de 2024 se retrouve souvent légèrement courbée, ce qui peut introduire un léger biais lors de la mesure ellipsométrique.
- Le modèle EMA ne comprend que deux composantes, il ne permet pas de rendre compte de toute la complexité de l'alliage (Mg,...)

- Le pourcentage ( $x$ ) de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est difficile à quantifier ; c'est un paramètre d'ajustement restreint entre 0 et 20 % mais il est probablement souvent surestimé. En effet, La surface couverte par les particules est estimée dans la littérature à environ 4 % (chapitre1) mais la topologie induite par le polissage peut modifier cette donnée. Finalement, les particules ne sont pas purement composées de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .
- Même si les données obtenues sont cohérentes avec les propriétés attendues, le nombre de paramètres d'ajustement important peut induire des imprécisions ou des résultats n'ayant pas de signification physique. Ce modèle complexe initialement créé pour suivre l'évolution du matériau dans des conditions particulières (immersion en milieu aqueux, recuit,...) risque donc de devenir incohérent si tous les paramètres deviennent des variables pendant le suivi *in situ*.

Même si le modèle de base n'est pas parfait, il constitue une bien meilleure description que toutes celles trouvées dans la littérature, et se trouve donc être une base solide pour déterminer précisément l'épaisseur des revêtements qui y sont déposés. De plus, l'ellipsométrie est une technique précise, extrêmement sensible aux variations de propriétés optiques, par exemple, les variations d'épaisseurs peuvent être quantifiées avec une grande sensibilité (le bruit de fond expérimental réel est de plus ou moins 0,1 nm pour un film de 100 nm d'épaisseur).

### II.2.2. Méthodologie pour déterminer l'épaisseur d'un revêtement

Afin de déterminer de manière précise l'épaisseur des revêtements déposés sur substrat d'aluminium, la méthodologie qui suit a été appliquée :

- ⊖ Pour chaque échantillon déposé, une première mesure est tout d'abord effectuée sur substrat de silicium afin de déterminer l'indice de réfraction du film, généralement grâce à un modèle de Cauchy (Annexe 1).
- ⊖ Une mesure sur substrat nu de 2024 T3 est toujours réalisée afin d'ajuster les caractéristiques de la couche d'oxyde (épaisseur et fraction de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) pour chaque échantillon.
- ⊖ Après dépôt (et traitement post dépôt) du revêtement, une mesure est effectuée sur la même zone que celle choisie pour l'ajustement des propriétés de la couche d'oxyde. L'indice de réfraction déterminé grâce à la mesure sur silicium peut être fixé et l'épaisseur du revêtement est déterminée.

L'expérience a cependant montré que l'étape 1 n'était pas forcément nécessaire. Le fait qu'il soit possible d'obtenir directement les mêmes propriétés optiques pour un revêtement sur 2024 T3 que sur wafer de silicium est une preuve supplémentaire que notre définition du substrat et de la couche d'oxyde native est correcte. La Figure 8 présentée ci-dessous illustre le modèle utilisé ainsi que son adéquation avec les données brutes obtenues.

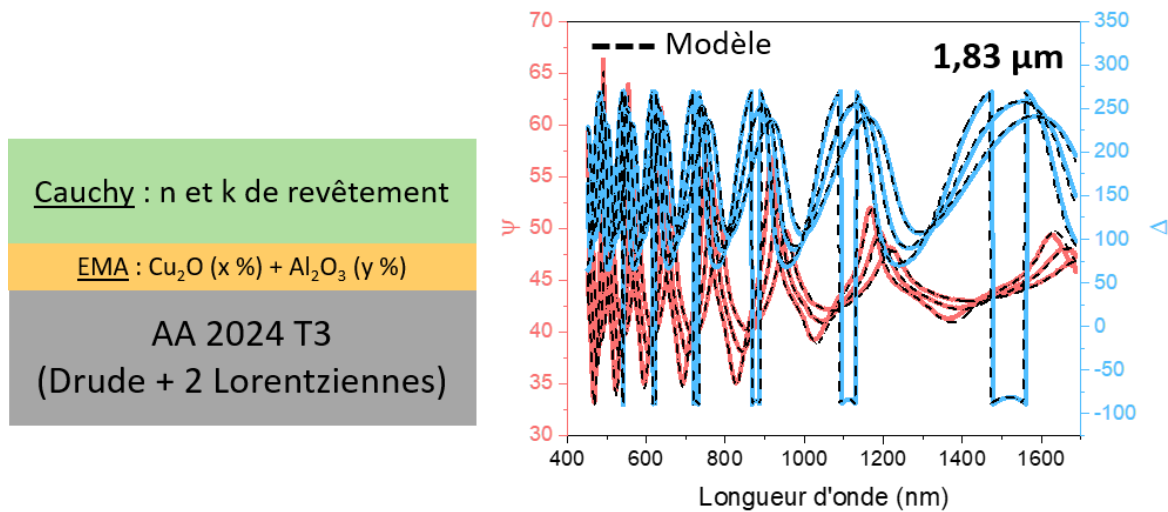


Figure 8 : Schéma de l'empilement choisi pour modéliser les échantillons et  $\Psi$  et  $\Delta$  d'un revêtement de  $1,83 \mu\text{m}$  déposé sur 2024 T3. Mesures effectuées à  $65^\circ$ ,  $70^\circ$  et  $75^\circ$ .

Afin de confirmer la validité du modèle, l'échantillon a été inclus dans une résine et poli afin d'en observer la tranche au SEM FEG (Figure 9). L'épaisseur ainsi mesurée ( $\sim 1,84 \mu\text{m}$ ) est en adéquation avec celle de  $1,83 \mu\text{m}$  déterminée par ellipsométrie.

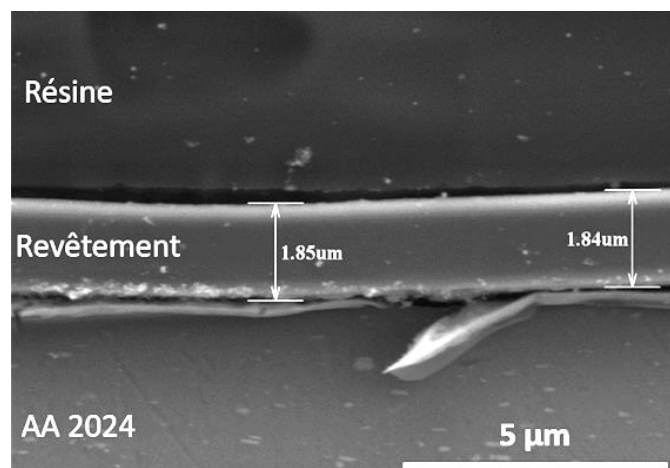


Figure 9 : Coupe en tranche permettant d'évaluer l'épaisseur du revêtement après inclusion en résine de l'échantillon. Image SEM-FEG, 5kV,  $15,0 \text{ mm} \times 10,0 \text{ k SE(L)}$ .

### Bilan :

Un modèle de Drude couplé à deux fonctions Lorentzienne a permis de modéliser les propriétés optiques du substrat métallique. La couche d'oxyde native a quant à elle été modélisée grâce à un modèle EMA comprenant l'oxyde d'aluminium et une composante d'oxyde cuivreux.

Les analyses réalisées sur de nombreux échantillons ont ainsi permis de mettre au point un modèle fiable, cohérent avec les propriétés physiques du métal et les épaisseurs de couches d'oxyde attendues (entre 4 et 7 nm).

Bien que ce modèle présente quelques limites, il permet de déterminer très précisément les épaisseurs des revêtements qui y sont déposés.

## II.3. Comportement électrochimique

### II.3.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'aluminium pur et de l'alliage 2024 T3 polis miroirs (Figure 10) ont été tracées avec une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , dans une solution aérée contenant  $0,5 \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  afin de mettre en évidence les réactions électrochimiques caractéristiques de ces matériaux. Afin d'éviter tout changement de réactivité dû à des modifications de la surface suite à la polarisation, les domaines cathodiques et anodiques ont été tracés séparément à partir du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  pour des échantillons différents après 2 heures d'immersion en solution ; c'est ce qui explique le léger décalage observé entre les courbes au niveau de  $E_{\text{corr}}$ .

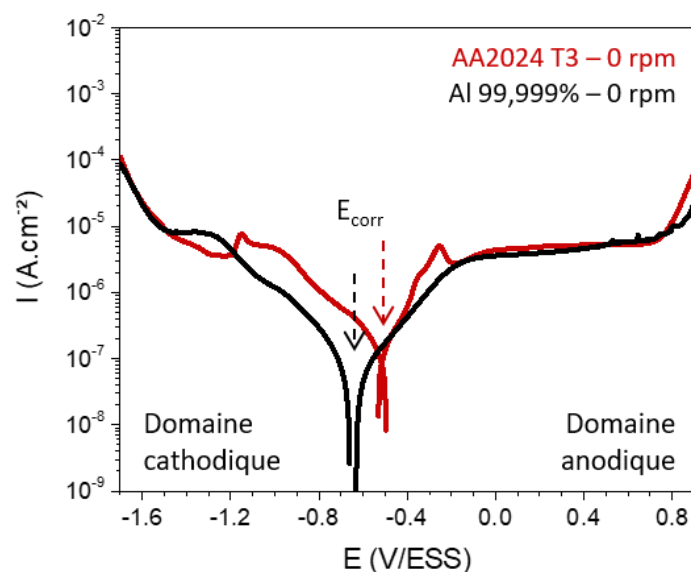


Figure 10 : Courbes de polarisation ( $v = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ M}$  aéré pour l'aluminium pur et l'alliage 2024 (vitesse de rotation de l'électrode  $\Omega = 0 \text{ rpm}$ ).

Comme il est possible de le voir sur la Figure 10, la **zone anodique** est caractérisée par 3 domaines :

- Entre  $E_{\text{corr}}$  et  $-0,2$  V/ESS, l'augmentation du courant sur les deux courbes est due à l'oxydation de l'aluminium. L'oxydation des composants d'alliage (notamment Cu et Mg) sur l'alliage 2024 T3 se traduit quant à elle par un pic d'activation situé entre  $-0,3$  et  $-0,2$  V/ESS sur la courbe rouge.
- Entre  $-0,2$  V et  $0,7$  V/ESS la stabilisation du courant correspond au plateau de passivité. Il confirme la protection de l'aluminium par un film d'oxyde/hydroxyde anodiquement formé.
- La dernière zone sur laquelle est visible une grande augmentation du courant ( $E > 0,7$  V/ESS) correspond à l'oxydation de l'eau.

Le **domaine cathodique** se caractérise aussi par plusieurs phénomènes :

- Entre  $-1,5$  V/ESS et  $E_{\text{corr}}$ , le courant cathodique traduit la réduction de  $\text{O}_2$  dissous à la surface du métal. Le courant augmente lorsque le potentiel diminue avant d'atteindre une valeur limite (plateau entre  $-1,2$  et  $-1,5$  V/ESS) suggérant une limitation par la diffusion de l'oxygène depuis le sein de la solution vers l'interface métal/solution. Dans le cas de l'alliage 2024, le petit pic de réduction observé entre  $-1$  et  $-1,1$  V/ESS est probablement dû à la réduction de l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  présent à la surface des particules intermétalliques riches en cuivre.
- Lorsque  $E < -1,5$  V/ESS, l'augmentation du courant est liée à la réduction de l'eau.

### II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

#### *Protocole et évolution du potentiel de corrosion*

Pour que les mesures d'impédances soient valables, il faut que le système soit stable (annexe 2). Le potentiel de circuit ouvert  $E_{\text{oc}}$  (ou potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ ) du substrat 2024 T3 nu poli miroir a donc été suivi au cours du temps d'immersion dans une solution aérée  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Comme le montre la Figure 11 a),  $E_{\text{corr}}$  augmente rapidement pendant les premières minutes d'immersion avant d'atteindre un plateau autour de  $-0,62$  V/ESS. Pour des temps d'immersion plus long, le potentiel de corrosion ne reste cependant pas stable (Figure 11 b). Il oscille entre  $-0,65$  et  $-0,8$  V/ESS pendant les trois premiers jours d'immersion avant de se stabiliser autour de  $-0,8$  V/ESS. Notons toutefois que  $E_{\text{corr}}$  varie notablement d'un échantillon à l'autre.  $E_{\text{corr}}$  est un potentiel mixte, dépendant à la fois des cinétiques de réactions cathodiques et anodiques se déroulant à la surface. Cette fluctuation (pour un échantillon au cours du temps et entre les échantillons) traduit donc la restructuration et le développement de la couche d'oxyde.

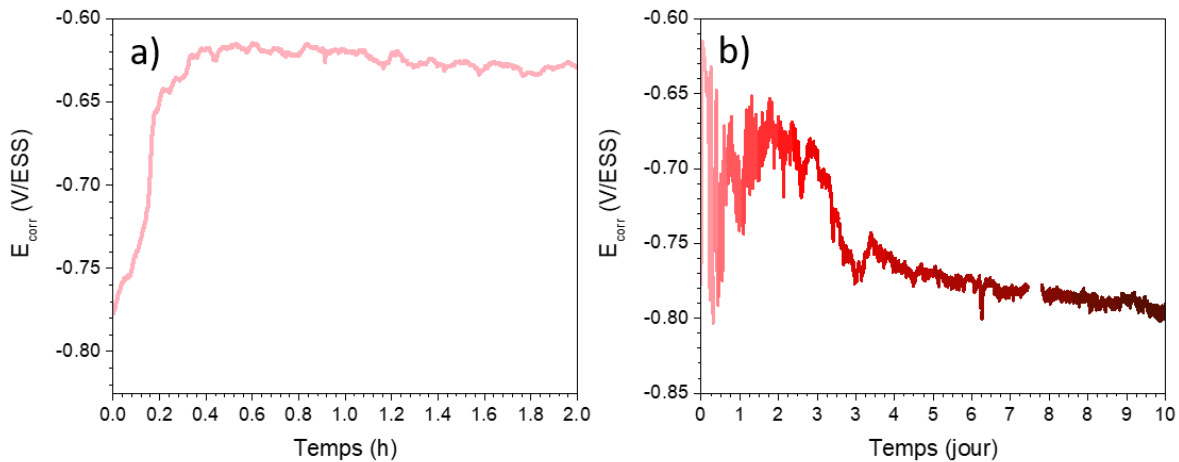


Figure 11 : Evolution du potentiel de circuit ouvert  $E_{oc}$  avec le temps d'immersion dans une solution aérée de  $Na_2SO_4$  0,5 M, avant la première mesure d'impédance (a) et pendant plusieurs jours (b).

La corrosion de l'alliage a ensuite été évaluée par SIE dans le même électrolyte. Les échantillons sont soumis à une perturbation potentiostatique sinusoïdale d'amplitude  $\pm 10$  mV autour du potentiel de corrosion (qui est considéré comme constant durant la mesure) sur une gamme de fréquence allant de 100 kHz à 0,01 Hz avec 10 points par décade. Les détails complémentaires sur les conditions de mesures sont donnés en annexe 2.

#### Allure des diagrammes d'impédance

Les diagrammes d'impédance obtenus après 2 heures d'immersion sont présentés Figure 12. Comme pour le reste de ce manuscrit, les diagrammes de Bode sont représentés après correction de la résistance de l'électrolyte qui pourrait sinon cacher certains phénomènes se déroulant en haute fréquence (annexe 2).

A ce temps d'immersion sont détectables 3 constantes de temps. La première boucle capacitive qui peut être distinguée en haute fréquence peut être attribuée à **la couche d'oxyde** présente en surface. Elle est cependant difficile à séparer de la seconde boucle capacitive en moyenne et basse fréquences, de diamètre bien plus important.

En utilisant la fréquence caractéristique  $f_{RC}$  correspondant au maximum du 2<sup>ème</sup> arc capacitif (basse fréquence), il est possible d'estimer la capacité correspondant au phénomène mis en jeu grâce à la relation :

$$C = \frac{1}{2\pi f_{RC} R_2}$$

Équation 1

avec  $R_2$  le diamètre de la seconde boucle capacitive.

Ainsi, une capacité de l'ordre de  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  caractéristique d'une capacité de double couche électrique est obtenue. Ce calcul permet donc d'attribuer ce second arc capacitif au **transfert de charge en parallèle à la capacité de la double couche**.

A très basse fréquence se distingue le début d'une troisième constante de temps, sous forme d'un 3<sup>ème</sup> arc capacitif qu'il est cependant assez difficile d'attribuer. En effet la gamme de fréquence utilisée ne permet d'obtenir assez de points pour conclure.

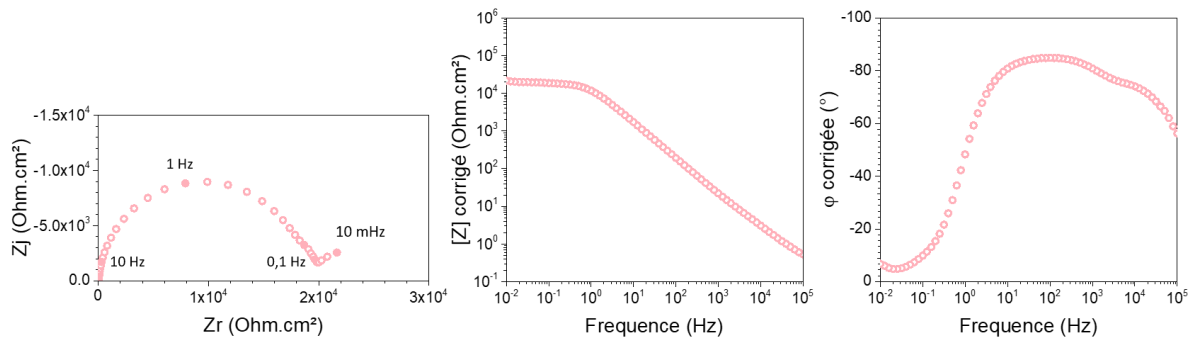


Figure 12 : Spectres d'impédance obtenus pour un substrat nu poli miroir ( $\Omega = 0 \text{ rpm}$ ) après 2 heures d'immersion dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Représentation de Nyquist et diagrammes de Bode corrigés de la résistance de l'électrolyte  $R_e$ .

### Influence de la vitesse de rotation de l'électrode $\Omega$

Au potentiel de corrosion, l'impédance mesurée est la somme des contributions anodiques et cathodiques se déroulant en parallèle. La réaction de réduction de l'oxygène dissous est donc un processus faradique qui ne peut être négligé. Afin de mettre en évidence l'influence du transport de  $\text{O}_2$  sur la réponse en impédance au potentiel de circuit ouvert, les résultats des mesures, effectuées à différentes vitesses de rotation (de 0 à 1000 tours par minutes) après 2 h de stabilisation, sont présentés Figure 13.

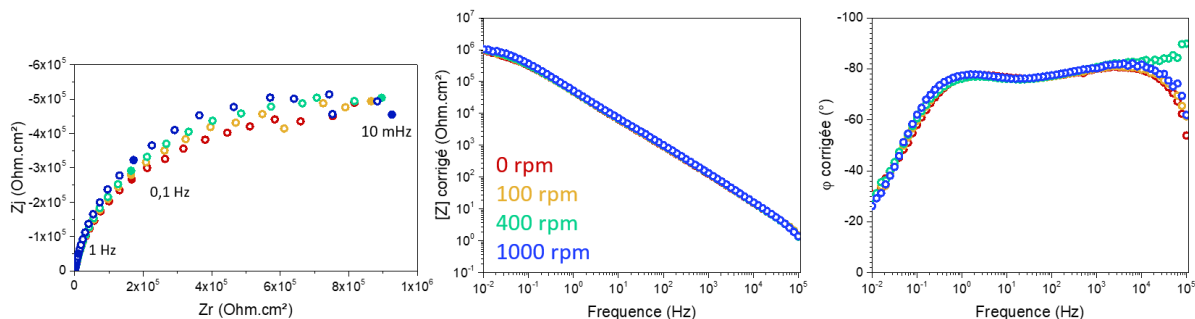


Figure 13 : Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur les spectres d'impédance obtenus pour un substrat nu poli miroir après 2 h d'immersion dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Représentation de Nyquist et diagrammes de Bode corrigés de la résistance de l'électrolyte  $R_e$ .

Les courbes sur les diagrammes de Bode sont quasiment superposées. Seule une légère différence est visible sur la phase en très haute fréquence mais les sources d'erreurs pouvant être provoquées par la correction de l'électrolyte<sup>11</sup> et la géométrie de la cellule<sup>12</sup> ne rendent pas pertinent le commentaire de cette zone de fréquence. Sur le diagramme de Nyquist, un très léger décalage en basses fréquences est visible. Cependant, les 4 mesures d'impédance ayant été effectuées en 2 h (30 min par mesure), cette variation est plutôt attribuée à la légère évolution de la surface, cohérente avec la tendance de  $E_{corr}$  à évoluer pendant les premiers temps d'immersion. Il est donc possible de conclure que **la diffusion de l'oxygène n'est pas le paramètre limitant la réaction cathodique à  $E_{corr}$ .**

Il est possible de noter l'impédance plus élevée de cet échantillon par rapport aux données présentées Figure 12. Ceci peut être attribué au caractère plus protecteur de la couche d'oxyde. Ces mesures ont en effet été réalisées sur des échantillons de 2024 T3 plus fin et n'ayant pas subi un polissage aussi poussé que pour toutes les autres mesures d'impédance. De manière générale, les données d'impédances obtenues pour les substrats nu poli miroir ne sont pas parfaitement reproductibles, ce qui prouve à la fois la sensibilité de l'alliage, en particulier au traitement de surface, et la sensibilité de la technique de mesure, détectant de faibles variations de l'état de surface.

#### Influence de la polarisation au voisinage de $E_{corr}$

Afin d'essayer de dissocier les processus anodiques et cathodiques, des mesures d'impédance ont été effectuées pour un échantillon sous polarisation à  $\pm 50$  mV/ $E_{corr}$  après 24 h de stabilisation (Figure 14). Comme le montre la Figure 14, les diagrammes d'impédances ne sont pas affectés par la polarisation de l'échantillon dans le domaine de potentiel étudié. En présence de la couche d'oxyde, le transfert de charge n'est donc pas sensible à la polarisation au voisinage du potentiel de corrosion, ceci est signe d'une grande résistivité de la couche d'oxyde.

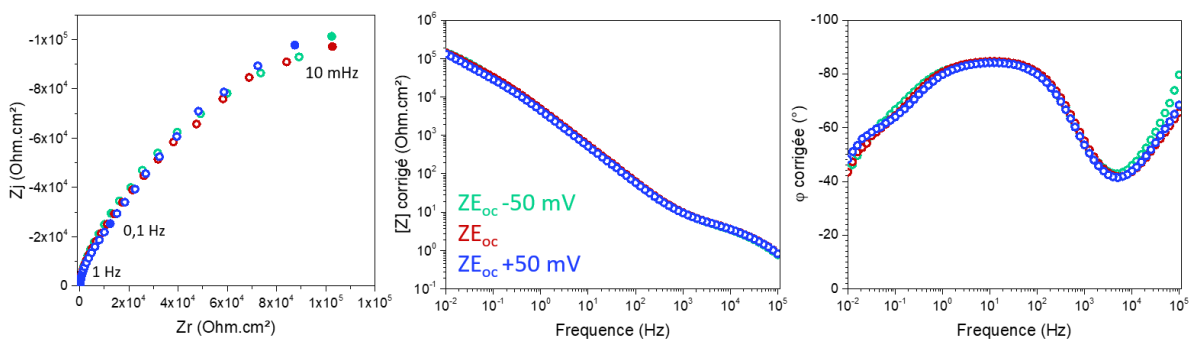


Figure 14 : Influence de polarisation à  $\pm 50$  mV/ $E_{corr}$  sur les spectres d'impédance obtenus pour un substrat nu poli miroir ( $\Omega = 0$  rpm) après 24 h d'immersion dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Représentation de Nyquist et diagrammes de Bode corrigés de la résistance de l'électrolyte  $R_e$ .



### Influence du temps d'immersion

L'évolution des diagrammes d'impédance entre 2 heures et 13 jours d'immersion est présentée sur la Figure 15. En fonction du temps d'immersion 2 ou 3 constantes de temps sont détectables, les deux premières pouvant être attribuées, comme détaillé pour le diagramme à 2 h, à la couche d'oxyde et au transfert de charge en parallèle avec la double couche.

La différence entre les courbes montre que le système n'a pas encore atteint un état stationnaire, ce qui est en accord avec l'évolution de  $E_{\text{corr}}$  observée précédemment.

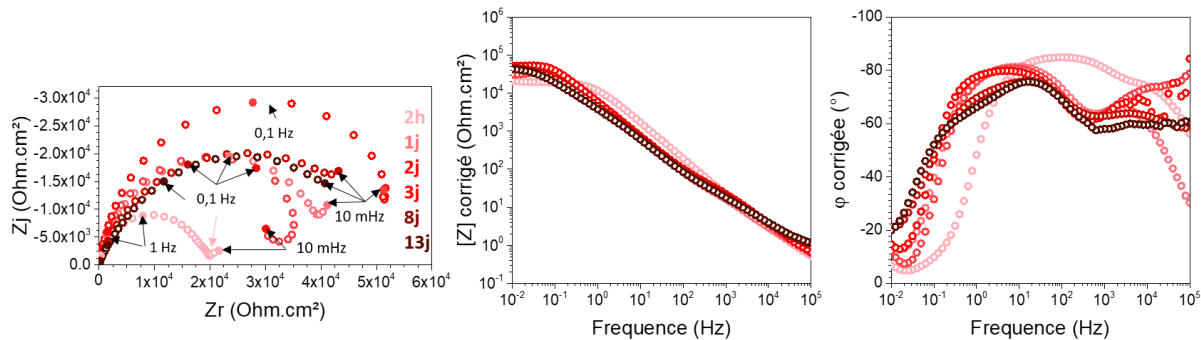


Figure 15 : Spectres d'impédance obtenus pour un substrat nu poli miroir ( $\Omega = 0$  rpm) entre 2 h et 13 jours d'immersion dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Représentation de Nyquist et diagrammes de Bode corrigés de la résistance de l'électrolyte  $R_e$ .

Il est possible d'observer à basse fréquence, une légère augmentation du module sur le diagramme de Bode et un élargissement du diamètre du second arc capacitif sur la représentation de Nyquist. Cette évolution suggère que la couche d'oxyde devient plus protectrice. Les paragraphes qui suivent ont donc pour but de caractériser plus précisément cette couche d'oxyde et son évolution au cours du temps d'immersion.

### Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde – Représentation en capacité complexe

Une représentation graphique permettant de faire le lien entre l'impédance et les propriétés diélectriques est la **représentation de capacité complexe**, aussi appelée représentation de **Cole-Cole**. Comme présenté sur la Figure 16, il s'agit de tracer l'opposée de la partie imaginaire  $C_j$  en fonction de la partie réelle  $C_r$  de la capacité à partir des données d'impédance exprimées dans les diagrammes de Nyquist et corrigées de la résistance de l'électrolyte  $R_e$  selon l'équation :

$$C(\omega) = C_r + jC_j = \frac{1}{j\omega(Z(\omega) - R_e)} \quad \text{Équation 2}$$

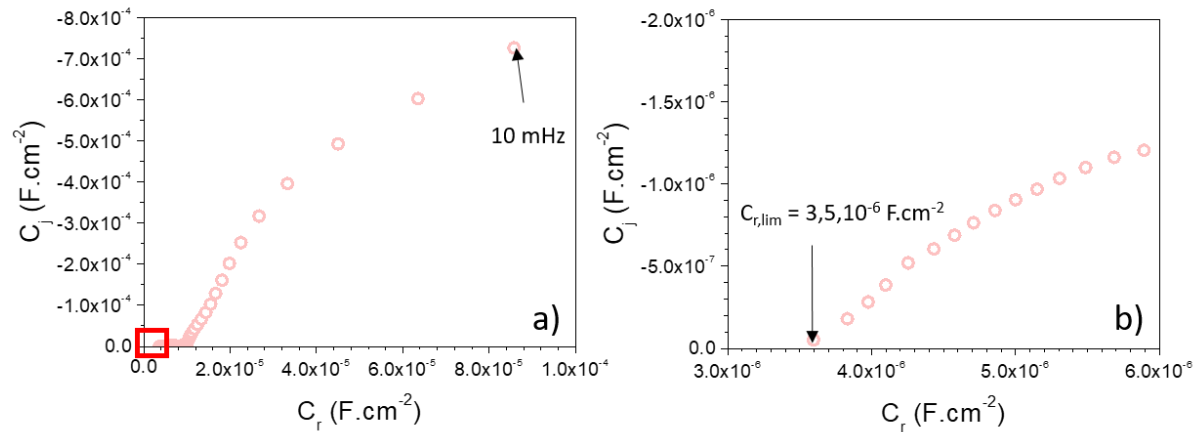


Figure 16 : Représentation en capacité complexe de l'impédance du substrat nu ( $\Omega = 0$  rpm) après 2 heures d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M aéré (a) et zoom de la zone haute fréquence (b).

Lorsque la fréquence tend vers l'infinie, la partie réelle de la capacité complexe tend vers la capacité du système. Dans le cas où la contribution de la capacité de la double couche est négligeable devant celle du film, la limite haute fréquence peut être assimilée à la capacité de la couche d'oxyde. Comme énoncé dans le chapitre 1, cette dernière peut être reliée à l'épaisseur ( $\delta$ ) et à la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) du matériau grâce à la relation suivante :

$$C_{r,\text{lim}} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\delta} \quad \text{Équation 3}$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $8,854\,187\,82 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ).

Cette représentation en capacité complexe, à condition que le matériau suive un comportement capacitif ou pseudo-capacitif (CPE), permet donc **d'estimer l'épaisseur d'une couche** sous réserve de connaître la constante diélectrique. Dans la littérature, celle de l'oxyde d'aluminium est estimée entre 8 et 15, une valeur moyenne de 11,5<sup>13</sup> est donc choisie ici pour évaluer la variation d'épaisseur (Figure 17 a).

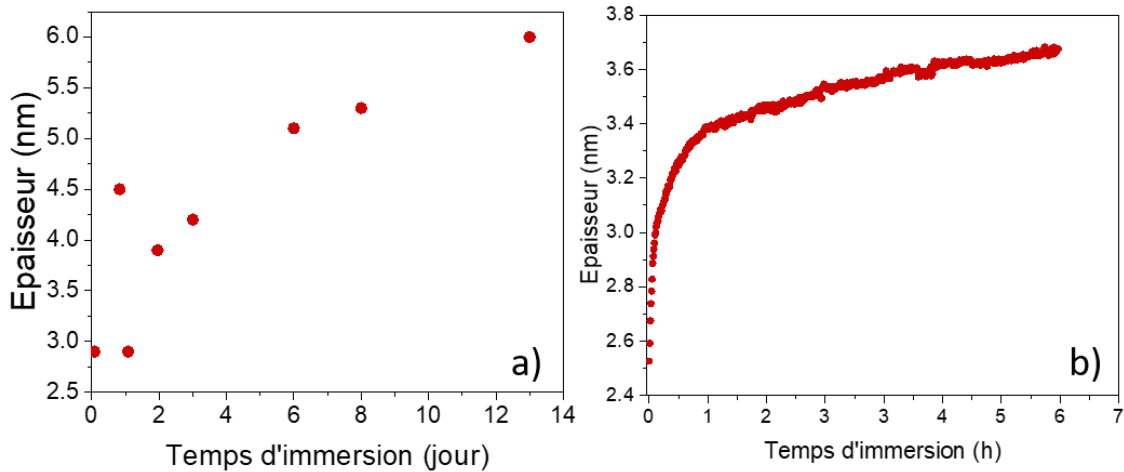


Figure 17 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde, déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique grâce aux représentations en capacité complexe au cours du temps d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M aéré (a) et par ellipsométrie en cellule liquide dans  $\text{H}_2\text{O}$  (b).

Au cours du temps d'immersion, **l'épaisseur de la couche d'oxyde a tendance à augmenter**. Cette évolution est cohérente avec celles des spectres d'impédance et du potentiel de corrosion (évolution de la couche, restructuration,...). Notons toutefois qu'il s'agit d'une représentation des mesures d'impédance à haute fréquence après correction de la résistance de l'électrolyte, la principale difficulté réside dans la détermination correcte de  $R_e$ . D'autre part, l'évolution de la couche d'oxyde en milieu aqueux est aussi susceptible de modifier sa constante diélectrique ; la fixer à 11,5 (en plus de l'incertitude sur cette valeur) est donc aussi une source d'erreur. Cependant, les épaisseurs comprises entre 2,5 et 6 nm sont parfaitement cohérentes avec les valeurs attendues référencées dans la littérature et avec celles déterminées par ellipsométrie *in situ* (Figure 17 b), ce qui prouve la pertinence de la détermination de l'épaisseur du film d'oxyde par l'analyse de la capacité en haute fréquence.

Une fois l'épaisseur de la couche d'oxyde estimée, il est possible de remonter plus précisément aux valeurs de résistance de polarisation et aux caractéristiques de la couche d'oxyde grâce à l'utilisation d'un circuit équivalent, proposé pour modéliser ces données expérimentales.

### Modélisation de l'interface AA 2024 T3 / électrolyte

#### Élément à phase constante

Sur les diagrammes de Nyquist présentés ci-dessus, il est possible de noter que les arcs capacitifs ne sont pas des demi-cercles parfaits. Sur les diagrammes de Bode, la phase est constante, comprise entre  $80^\circ$  et  $90^\circ$ , pour certaines zones de fréquences. Ces signatures prouvent que le comportement électrochimique des systèmes n'est pas purement capacitif. Pour les modéliser, des éléments à phase

constante (CPE : *Constant Phase Element en anglais*) sont généralement utilisés pour traduire cet écart à l'idéalité. Leur impédance s'exprime :

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \text{Équation 4}$$

Où  $Q$  et  $\alpha$  sont deux paramètres par définition indépendants de la fréquence. Pour une capacité pure,  $\alpha = 1$  et  $Q = C$ . Lorsque  $0 < \alpha < 1$ ,  $Q$  s'exprime en  $s^\alpha \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  ou en  $F \cdot s^{\alpha-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Comme détaillé en annexe 2, ces paramètres peuvent être déterminés graphiquement.

Dans la littérature, les CPE sont généralement attribués à une distribution de constantes de temps sur la surface de l'électrode, ou dans le volume, le long de l'axe normal à la surface de l'électrode. S'ils permettent d'ajuster les diagrammes d'impédance avec une bien meilleure précision, il faut rester vigilant car il n'est pas toujours évident de leur trouver une signification physique.

#### Construction d'un circuit équivalent

L'impédance mesurée au potentiel de corrosion est la somme de l'impédance  $Z_{\text{dl}}$  due à la **capacité de la double couche** ( $C_{\text{dl}}$ ) et de **l'impédance faradique** ( $Z_{\text{F}}$ ), dépendant elle-même des processus anodiques ( $Z_{\text{F}}^{\text{A}}$ ) et cathodiques ( $Z_{\text{F}}^{\text{C}}$ ) se déroulant en parallèle. Dans le cas du substrat 2024 T3, la réaction cathodique de réduction de l'oxygène se déroule à la surface de la couche d'oxyde et l'oxydation du métal, à l'interface métal/oxyde. Pour ce type de système, la **capacité et la résistance de la couche d'oxyde** contribuent donc aussi à l'impédance mesurée.

De manière générale, l'impédance faradique cathodique  $Z_{\text{F}}^{\text{C}}$  associée à la réduction de l'oxygène possède une contribution de transfert de charge  $R_{\text{t, cathodique}}$  et une contribution diffusionnelle. Or, les analyses réalisées sur électrode tournante ont mis en évidence que la réduction de l'oxygène n'était pas limitée par la diffusion à  $E_{\text{corr}}$ , le terme diffusionnel peut donc être négligé. L'impédance faradique  $Z_{\text{F}}$  totale, composée des résistances de transfert de charge anodique et cathodique peut être simplifiée par une résistance de transfert de charge globale  $R_{\text{t}}$ .

D'autre part, les études réalisées sur substrat d'aluminium<sup>13</sup> ont mis en évidence que le comportement CPE de la couche d'oxyde pouvait être modélisé par une loi de puissance, basée sur la distribution de résistivité dans l'épaisseur de la couche (Annexe 2).

L'analyse de ces diagrammes d'impédance associée à une réflexion sur les phénomènes physicochimiques mis en jeu a donc permis de proposer le circuit suivant pour modéliser l'interface métal / oxyde / électrolyte au potentiel de corrosion (Figure 18).

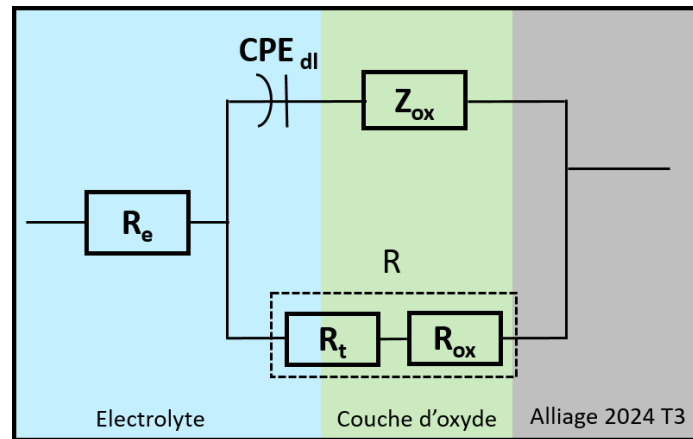


Figure 18 : Circuit équivalent de l'impédance interfaciale au potentiel de corrosion  $E_{corr}$ .  $R_e$  représente la résistance de l'électrolyte ;  $CPE_{dl}$  la capacité non idéale de la double couche modélisée par un CPE ;  $Z_{ox}$  l'impédance de la couche d'oxyde répondant à un modèle en loi de puissance ;  $R_t$  la résistance de transfert de charge et  $R_{ox}$  la résistance de la couche d'oxyde. Lors de la modélisation, c'est une valeur de résistance globale  $R$  qui est obtenue.

### Ajustement des diagrammes d'impédance

Le circuit électrique équivalent proposé Figure 18 a été utilisé pour ajuster les spectres expérimentaux au cours du temps d'immersion. L'ajustement a été réalisé avec des valeurs fixées de l'épaisseur du film d'oxyde  $\delta$ , évaluées à partir des limite haute fréquence de  $C_r$ . Comme il est possible de le voir sur la Figure 19, l'ajustement obtenu avec ce circuit équivalent est très satisfaisant.

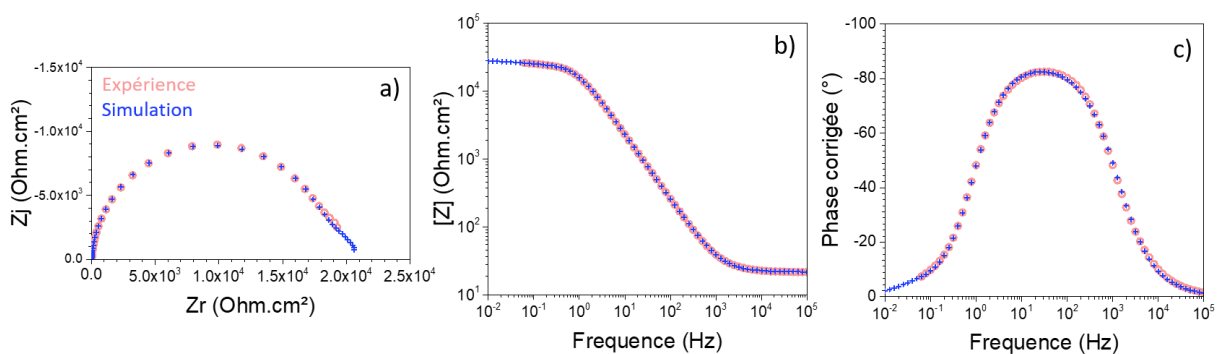


Figure 19 : Comparaison des spectres SIE expérimentaux et simulés pour le substrat 2024 T3 nu ( $\Omega = 0$  rpm) après 2 h d'immersion dans  $Na_2SO_4$  0,5 M aéré.

Le Tableau 2 regroupe les valeurs, obtenues lors de l'ajustement pour différents temps d'immersion allant de 2 heures à 13 jours, des caractéristiques relatives au film d'oxyde ( $\delta$  l'épaisseur,  $\alpha_{ox}^c$ ,  $\rho_0$  la résistivité à l'interface métal/oxyde,  $\rho_\delta$  la résistivité à l'interface oxyde/solution) et à la double couche ( $Q_{dl}$ ,  $\alpha_{dl}$ ,  $C_{dl}$ ).

Tableau 2 : Paramètres déterminés grâce à l'ajustement des diagrammes d'impédance au cours du temps d'immersion avec le circuit équivalent de la Figure 18.

Temps d'immersion (jour)	$R_e$ ( $\Omega.cm^2$ )	$\delta_{ox}$ (cm)	$\rho_\delta$ ( $\Omega.cm$ )	$\rho_0$ ( $\Omega.cm$ )	$R$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q_{dl}$	$\alpha_{dl}$	$C_{dl}$ (F.cm <sup>-2</sup> )
<b>0,083</b>	16	$2,9.10^{-7}$	$1,1.10^5$	$5.10^{12}$	$1,8.10^4$	$1,1.10^{-5}$	0,97	$8,3.10^{-6}$
<b>0,83</b>	17	$4,5.10^{-7}$	$1.10^6$	$1,1.10^{12}$	$2,6.10^4$	$2,6.10^{-5}$	1	$2,6.10^{-5}$
<b>1,08</b>	16	$2,9.10^{-7}$	$1,5.10^6$	$3,5.10^{11}$	$4.10^4$	$3,4.10^{-5}$	0,97	$2,8.10^{-5}$
<b>1,96</b>	18	$3,9.10^{-7}$	$2.10^6$	$1,3.10^{12}$	$3,5.10^4$	$2,9.10^{-5}$	1	$2,9.10^{-5}$
<b>3</b>	18	$4,2.10^{-7}$	$2,2.10^6$	$5,4.10^{11}$	$5,6.10^4$	$3,1.10^{-5}$	1	$3,1.10^{-5}$
<b>6</b>	18	$5,1.10^{-7}$	$7,4.10^5$	$4,1.10^{11}$	$5,2.10^4$	$4,2.10^{-5}$	0,94	$2,5.10^{-5}$
<b>7</b>	21	$3,5.10^{-7}$	$1,2.10^6$	$4,2.10^{11}$	$5,2.10^4$	$4,5.10^{-5}$	0,9	$2,1.10^{-5}$
<b>8</b>	19	$5,3.10^{-7}$	$3,9.10^5$	$3,3.10^{11}$	$4,5.10^4$	$4,8.10^{-5}$	0,89	$2,1.10^{-5}$
<b>13</b>	20	$6.10^{-7}$	$5.10^4$	$3,3.10^{11}$	$4,9.10^4$	$6,2.10^{-5}$	0,84	$1,7.10^{-5}$

La capacité effective de la double couche  $C_{dl}$  est calculée à partir de ces paramètres CPE ( $Q_{dl}$ ,  $\alpha_{dl}$ ), de la résistance de l'électrolyte  $R_e$  selon la formule proposée par Brug<sup>14</sup> :

$$C_{dl} = Q_{dl} \frac{1}{\alpha_{dl}} \cdot R_e \frac{1-\alpha_{dl}}{\alpha_{dl}} \quad \text{Équation 5}$$

Les valeurs comprises entre 8 et 31  $\mu F.cm^{-2}$  correspondent à celles habituellement rencontrées en milieu aqueux. D'autre part, les valeurs obtenues par ajustement de la résistance de transfert de charge ( $18 - 49 k\Omega.cm^2$ ) et de la résistivité ( $5.10^4 - 2.10^6 \Omega.cm$  et  $3.10^{11} - 5.10^{12} \Omega.cm$  pour  $\rho_\delta$  et  $\rho_0$  respectivement) sont en bon accord avec des données de la littérature pour l'aluminium en milieu aqueux neutre<sup>13</sup>. Cela prouve le bien fondé du circuit électrique équivalent proposé (Figure 18) pour l'interface AA2024 / oxyde / électrolyte.

Lors des premiers jours d'immersion, l'augmentation de la résistivité  $\rho_\delta$  (Figure 20 b), de la résistance (Figure 20 a) et de l'épaisseur (Figure 17) sont cohérentes avec une restructuration de l'oxyde, le rendant plus protecteur. A partir d'environ 4 jours d'immersion  $\rho_\delta$  commence à diminuer. Bien que

<sup>c</sup> Le logiciel Simad ne supportait pas la simulation pour tous les échantillons ; le paramètre CPE de la couche d'oxyde  $\alpha_{ox}$  est fixé à 0,6, valeur correspondant à celle obtenue pour 2 h d'immersion.

l'épaisseur continue d'augmenter, le matériau devient de moins en moins résistif. Cette tendance s'associe à une légère diminution de la résistance du système. S'agissant d'une somme de résistances ( $R_t + R_{ox}$ ), il est difficile de raisonner uniquement sur l'évolution de la résistance de transfert de charge mais ces tendances sont cohérentes avec le fait que lorsque  $\rho_\delta$  diminue, le transfert de charge est facilité. Ces observations, associées à la légère diminution de  $\rho_0$ , qui correspond à la résistivité à l'interface métal / oxyde (Figure 20 c), suggèrent l'hydratation de la couche d'oxyde au cours du temps d'immersion.

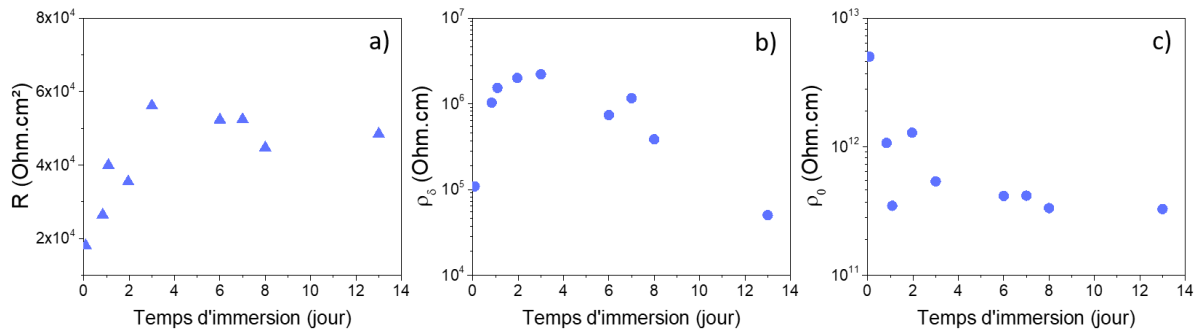


Figure 20 : Evolution de résistance  $R = R_t + R_{ox}$  (a), de la résistivité à l'interface oxyde / solution  $\rho_\delta$  (b) et de la résistivité à l'interface métal / oxyde  $\rho_0$  (c) au cours du temps d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M.

Les profils de résistivité dans l'épaisseur de la couche sont présentés Figure 21. Il est ainsi possible de voir que la résistivité varie entre  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  à l'interface métal / oxyde et  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  à l'interface oxyde / électrolyte, de manière cohérente avec les valeurs données dans la littérature<sup>13</sup>. Les profils de résistivités présentés Figure 21 sont assez similaires pour 2 h et 13 j d'immersion. La légère diminution observée peut être associée aux modifications physico-chimiques de la couche d'oxyde, et en particulier à son hydratation.

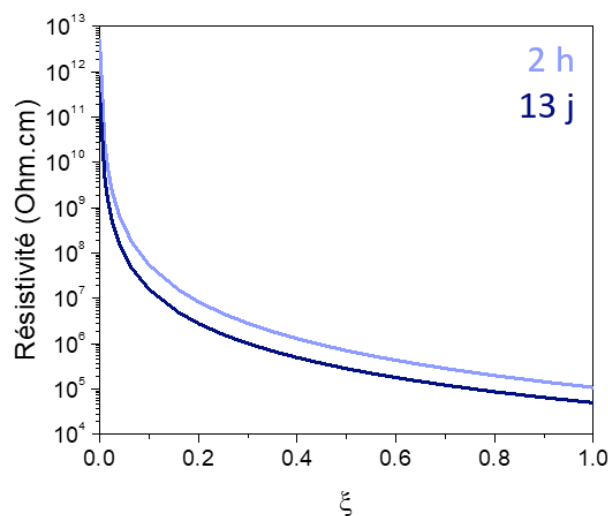


Figure 21 : Evolution des profils de résistivité à 2 h et 13 j d'immersion, déterminés à partir du modèle de loi de puissance.

**Bilan :**

Les spectres d'impédance et l'évolution du potentiel de corrosion ont mis en évidence l'évolution de la couche d'oxyde au cours du temps d'immersion et en particulier l'augmentation de son épaisseur (de 3 à 6 nm pendant 13 jours), de manière cohérente avec les analyses ellipsométriques *in situ*.

Il a été montré que cette couche d'oxyde ne présentait pas un comportement purement capacitif. Cet écart à l'idéalité peut être expliqué par une distribution de résistivité dans son épaisseur, qui a pu être obtenue grâce à un modèle en loi de puissance.

D'autre part, les analyses sur électrode tournante ont mis en évidence que la réaction de réduction de l'oxygène était sous contrôle purement cinétique au potentiel de corrosion. Grâce au circuit équivalent mis au point pour modéliser l'interface métal / oxyde / électrolyte, des résistances l'ordre de  $5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ont donc été déterminées. Elles correspondent à la somme de la résistance du film d'oxyde et de la résistance de transfert de charge qui ne peuvent être décorrélées lors de la simulation.



### III. Adhésion et traitements de surface

Au cours de ces travaux de thèse, le délaminage des revêtements une fois les échantillons retirés de la cellule électrochimique a été régulièrement observé. Comme mentionné par Figueira<sup>15</sup>, les revêtements sol-gel peuvent facilement être sujets aux phénomènes de craquelure ou de délamination ; de par leur épaisseur trop importante, la déformation plastique du substrat ou une inhomogénéité dans leur microstructure. Ici, ce délaminage est cependant la preuve d'un **problème d'adhésion** important et les différentes causes pouvant expliquer ce comportement sont les suivantes.

Tout d'abord, les silanes utilisés en chimie du sol-gel sont connus pour promouvoir l'adhésion chimique des revêtements grâce la formation de liaisons Al-O-Si. La réalité ne semble cependant pas aussi simple. En effet, pour former des liaisons covalentes, le substrat doit posséder des fonctions Al-OH, susceptibles de réagir avec les alcoxydes en solution. Or, contrairement aux wafer de silicium, les mesures d'angle de contact réalisées sur la surface de l'alliage prouvent que cette dernière est assez hydrophobe, suggérant une densité d'hydroxyles de surface relativement faibles (Figure 22). Le polissage, renouvelant la couche d'oxyde native de surface, pourrait être en partie responsable de ces observations. En effet, comme mentionné dans le chapitre 1, il semble que la couche se formant spontanément à la surface du métal soit formée d'un oxyde anhydre et dense, relativement peu hydrophile. D'autre part, l'étape de polissage subie par le substrat pour devenir poli-miroir élimine toute rugosité de surface et supprime ainsi la quasi-totalité de l'adhésion mécanique qui pourrait renforcer l'adhésion des revêtements.

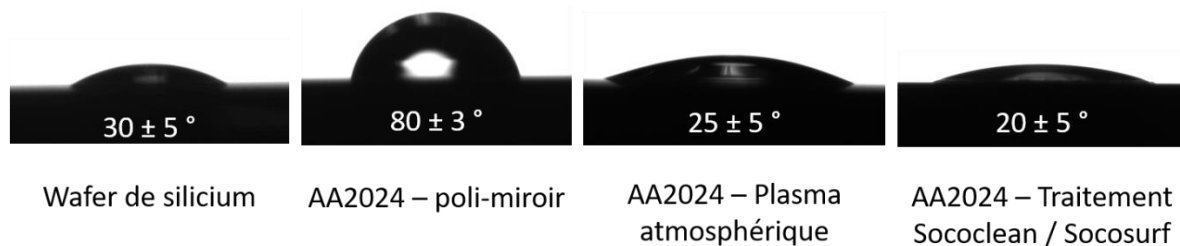


Figure 22 : Influence du traitement de surface sur l'angle de contact à l'eau des substrats utilisés.

Afin de palier à cette problématique d'adhésion, tout en conservant une surface poli-miroir, un **prétraitement plasma à pression atmosphérique** a été effectué (Annexe 6). Comme visible sur la Figure 22, après cette étape d'activation, la surface qui devient bien plus hydrophile possède potentiellement plus de points d'accroche pour le revêtement hybride. Les premières mesures d'impédance réalisées pour des échantillons préparés au même moment, à partir de la même solution, avec ou sans traitement plasma (Figure 23) confirment que le pouvoir protecteur du revêtement est bien plus marqué pour l'échantillon ayant subi un prétraitement plasma.

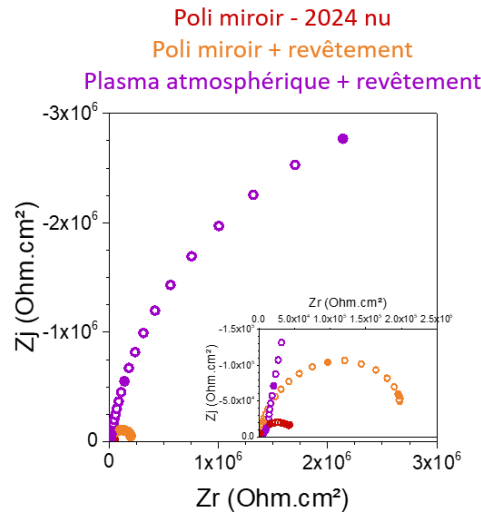


Figure 23 : Influence du traitement plasma atmosphérique sur les propriétés protectrices d'un revêtement hybride après 7 jours d'immersion dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Diagrammes de Nyquist.

Il est important de noter que sous la buse du plasma, la température peut localement atteindre plusieurs centaines de degré Celsius. Afin de s'assurer que les propriétés du substrat n'étaient pas altérées par cette élévation de température, les propriétés optiques et électrochimiques du substrat nu avant et après traitement ont été mesurés. Comme le montre la Figure 24, les quelques secondes que passe le substrat sous la buse du plasma n'altèrent pas sa microstructure, contrairement à une étape de recuit de 15 minutes à  $300^\circ\text{C}$ .

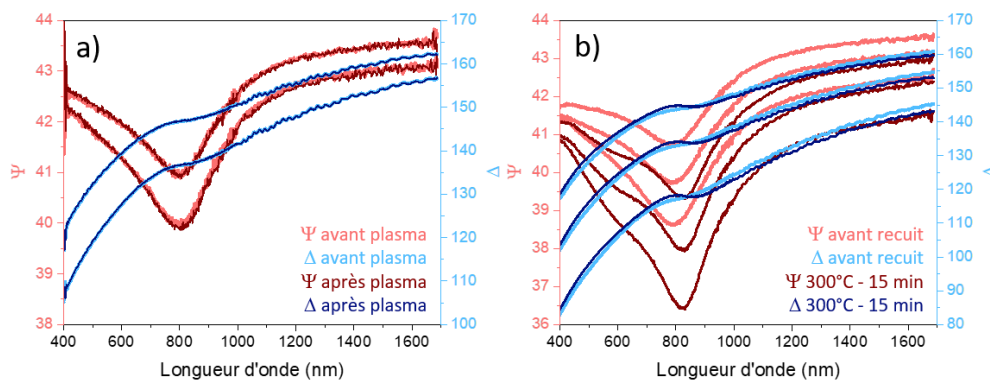


Figure 24 : Influence du traitement plasma atmosphérique (a) et d'un recuit à  $300^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes (b) sur les propriétés optiques mesurées par ellipsométrie. Mesures effectuées à  $65^\circ$ ,  $70^\circ$  pour la figure (a) et à  $65^\circ$ ,  $70^\circ$  et  $75^\circ$  pour la figure (b).

Ces résultats prometteurs nous ont conduits à pratiquer cette étape de prétraitement pour chaque échantillon. Cependant, la comparaison systématique d'échantillons prétraités ou non tout au long de ces travaux de thèse a aussi mis en évidence des problèmes de reproductibilité (délaminage de quelques échantillons malgré le prétraitement, propriétés protectrices parfois moins bonnes que pour les substrats non activés, etc.). C'est pourquoi durant ce chapitre, pour une formulation donnée, seuls les meilleurs résultats seront présentés, qu'il soit avec ou sans prétraitement plasma. Finalement, il est important de garder à l'esprit que l'étude de l'influence des paramètres de traitement plasma sur

la qualité de l'adhésion est une thématique à part entière. Les résultats positifs obtenus suggèrent que c'est une piste intéressante à explorer mais qui n'a pas pu être traitée en profondeur durant cette thèse.

Pour les applications industrielles, les échantillons ont généralement activés grâce à un **décapage chimique** permettant de renouveler la couche d'oxyde tout en augmentant le nombre d'hydroxyles de surface. Quelques tests ont donc été réalisés sur des revêtements déposés sur des substrats traités par les préparations Sococlean / Socosurf<sup>®16</sup>, commercialisées par Socomore. Bien que ce type de prétraitement ne soit pas compatible avec les analyses ellipsométriques, il a tout de même été mis en place en fin d'étude sur une sélection de formulation, préalablement étudiées sur des substrats poli-miroir, afin d'analyser leurs propriétés protectrices dans les meilleures conditions possibles.

Ces traitements de surface induisent par définition une modification de la couche d'oxyde. Les mesures d'impédance ont donc été réalisées sur le substrat nu pour chaque type de prétraitement. Les différences obtenues n'étant pas significatives<sup>d</sup>, les résultats présentés dans la partie précédente (courbes rouges) serviront donc de base à toutes les comparaisons qui suivront.

### Bilan :

L'étape de polissage nécessaire à l'obtention d'une surface parfaitement réfléchissante supprime toute la rugosité et provoque le renouvellement d'une couche d'oxyde de surface assez hydrophobe. Durant ces travaux de thèses, le **dé laminage des revêtements** n'adhérant pas correctement au substrat a donc régulièrement été observé.

Pour essayer de palier à cette problématique, deux types de prétraitement de surface ont été testés :

- **L'activation par traitement plasma à pression atmosphérique** qui a donné quelques résultats prometteurs et qui permet de conserver une surface poli-miroir
- **L'activation par traitement chimique** (Sococlean / Socosurf<sup>®</sup> commercialisé par socomore). Permettant de conserver la rugosité de surface tout en augmentant la densité d'hydroxyles de surface, ce traitement a été utilisé pour étudier dans les meilleures conditions les propriétés protectrices d'une sélection de formulation

Dans la suite de ce chapitre seront présentés les résultats obtenus pour des échantillons poli-miroir ou activés grâce à un de ces deux prétraitements. Il est important de garder à l'esprit que de nombreux problèmes de reproductibilité ont été rencontrés.

<sup>d</sup> Les modules basse fréquence, le nombre de constantes de temps et la résistance de polarisation extrapolée à basse fréquence sur les diagrammes de Nyquists varient légèrement d'un échantillon à l'autre mais pas plus entre deux traitements de surface que pour des échantillons supposés identiques.

## IV. Revêtement mésostructurés

### IV.1. Mesures de potentiels de piqûration – influence de la fonctionnalisation

Comme détaillé dans le chapitre 1, les ions chlorures sont en particulier responsables de la corrosion par piqûre ; on définit le **potentiel de piqûration**  $E_{piq}$  comme le potentiel à partir duquel s'amorcent ces piqûres<sup>17</sup>. Les courbes de polarisation permettent de déterminer ce potentiel, associé à une brusque augmentation de la densité de courant.

Il se trouve que  $E_{piq}$  dépend du milieu (pH, température, ...) et en particulier de la concentration en  $Cl^-$ <sup>18</sup>. Les courbes de polarisation ont donc été effectuées sur des substrats revêtus afin d'évaluer l'efficacité des films mésostructurés et plus particulièrement l'influence des charges négatives apportées par les sulfonates sur le passage des ions  $Cl^-$ , et donc sur la concentration de ces ions agressifs en surface du métal. Notons que le phénomène de piqûration qui s'amorce préférentiellement au niveau des défauts dans la couche passive a un caractère aléatoire, il dépend donc aussi de la surface exposée. N'ayant pas de moyen d'évaluer précisément la surface réellement exposée dans les cas où les revêtements mésoporeux sont déposés sur l'alliage, on se limitera pour une première analyse qualitative à la comparaison de la surface géométrique. Il est cependant important de garder à l'esprit la limite de cette approche.

#### *Protocole*

Les films de formulations T0,4 / MT0,6 et T0,3 / MT0,6 / S0,1 ont été synthétisés selon le protocole décrit dans le chapitre 2 avant d'être déposés sur l'alliage 2024 T3. L'épaisseur des revêtements mesurée par ellipsométrie est comprise entre 400 et 700 nm. Afin de s'affranchir de la présence de tensioactifs, les premières mesures ont été effectuées sur des échantillons recuits 15 minutes à 250°C. Cette étape de recuit modifiant les propriétés du substrat, l'alliage non revêtu servant de référence à lui aussi subit ce traitement thermique.

L'électrolyte et les conditions d'analyses ont été optimisées afin d'éviter une corrosion généralisée trop importante ou que  $E_{piq}$ , trop proche de  $E_{corr}$  ne soit pas détectable. Les échantillons ont donc été immergés dans un mélange  $Na_2SO_4$   $10^{-2}$  M +  $NaCl$   $10^{-2}$  M, désoxygéné grâce à un bullage d'azote. Le potentiel est balayé de  $E_{oc}$  vers la zone anodique à une vitesse de 1 mV/s. Les courbes de polarisation obtenues sont présentées Figure 25.

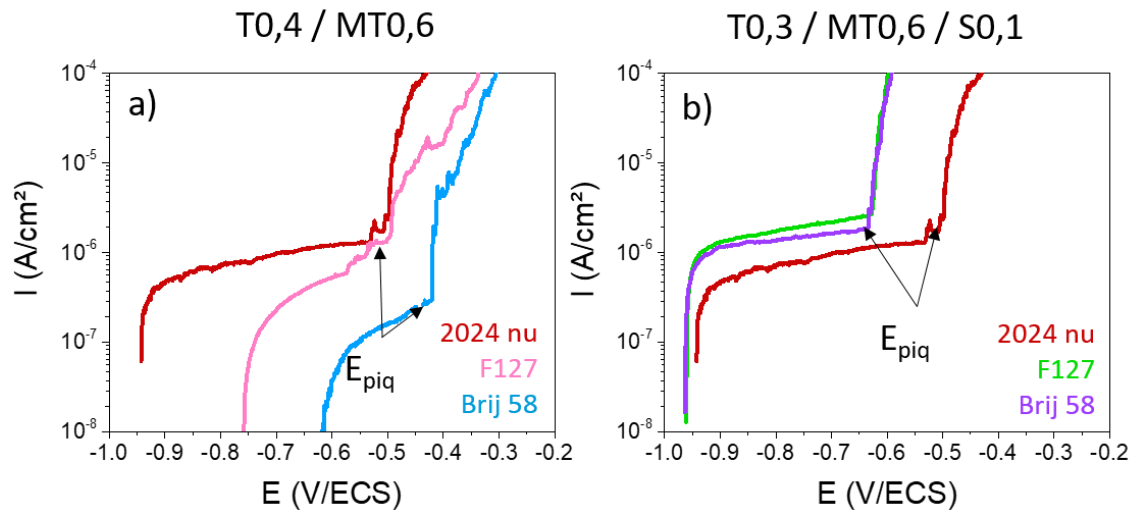


Figure 25 : Courbes de polarisation anodique tracées ( $v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ ) sur des échantillons revêtus de films mésoporeux sans sulfonates (a) et avec sulfonates (b), recuit à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-2} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$  désoxygéné. Influence du tensioactif (F127 ou Brij 58).

Pour les revêtements sans sulfonates de formulation T0,4 / MT0,6 (Figure 25 a), le potentiel de piqûration mesuré est le même pour le substrat nu que pour le film à base de F127. Lorsque le Brij 58 est utilisé comme tensioactif,  $E_{\text{piq}}$  est légèrement plus élevé. Les courants plus faibles obtenus pour les échantillons revêtus suggèrent qu'une partie de la surface est protégée et la différence entre les deux tensioactifs pourrait être expliquée par la taille des pores plus importante dans le cas du F127. Globalement, l'effet de ces revêtements semble légèrement positif, mais finalement assez peu marqué, la porosité importante limitant par définition la protection contre la corrosion.

Dans le cas des revêtements avec sulfonates de formulation T0,3 / MT0,6 / S0,1 (Figure 25 b), le potentiel de piqûration est systématiquement plus faible que pour le substrat nu, aucune différence entre les tensioactifs n'est mise en évidence. D'autre part et contrairement à leurs analogues sans sulfonates, ces films provoquent une augmentation du courant, suggérant un phénomène de corrosion généralisée plus important que pour le substrat nu. Quelques hypothèses pouvant justifier ce comportement pourraient être :

- La présence de protons, contre ions des fonctions sulfonates dans le matériau solide, pourraient contribuer à diminuer le pH à l'interface métallique lorsque l'échantillon est placé en solution. La faible quantité de matière contenue dans un film mésoporeux d'environ 600 nm ne semble cependant pas pouvoir être responsable de tant de variation.
- La couche d'oxyde est affaiblie par le film, au moment du dépôt par exemple ; elle est donc plus sensible à la corrosion que dans le cas du substrat nu.

Que ce soit dans le cas des films avec ou sans sulfonates, des problèmes d'adhésion, pouvant aussi être responsables de ces mauvaises performances ont été mis en évidence. D'autre part, les analyses

n'ont pas été reproduites sur beaucoup d'échantillons. Il est donc difficile d'affirmer l'exactitude de ces résultats. Cependant, il est clair que l'effet barrière recherché par l'ajout de sulfonates n'est pas obtenu. Même si la cause n'est pas élucidée, ces revêtements semblent même accélérer la corrosion de l'alliage. Ces formulations ont donc rapidement été abandonnées et le reste de l'étude s'est focalisé sur les échantillons de formulation T0,4 / MT0,6.

### Bilan :

Les mesures de potentiels de piqûration mettent en évidence une sensibilité à la corrosion exacerbée en présence des films contenant des fonctions sulfonates ; aucun effet barrière n'a été constaté. Ces formulations ont donc été abandonnées au profit de revêtements de formulation T0,4 / MT0,6, plus hydrophobes et semblant protéger mieux la surface de l'alliage

## IV.2. Spectroscopie d'impédance et ajout d'inhibiteurs de corrosion

Pour rappel, le but final est de synthétiser un revêtement bicouche, les films mésoporeux, au contact de l'alliage, servant de réservoir pour les inhibiteurs de corrosion, protégés par un film dense déposé au-dessus. Avant d'effectuer des mesures sur un système complet et bien que la porosité importante des revêtements laisse prédire une protection contre la corrosion limitée, des mesures d'impédance ont tout d'abord été effectuées sur les films mésoporeux de formulation T0,4 / MT 0,6.

En tant que tests préliminaires, quelques échantillons ont été analysés après ajout de BTA dans la structure. Le but de cette thèse n'étant pas de travailler sur l'interaction matrice / inhibiteurs de corrosion, l'incorporation de la BTA n'a pas été optimisée.

### *Protocole*

Les films de formulation T0,4 / MT0,6 ont été synthétisés selon le protocole décrit dans le chapitre 2 mais juste avant le dépôt, 5 % ou 15 % molaire de BTA ont été ajoutés aux solutions. Afin d'en faciliter l'accroche, les substrats sont prétraités chimiquement grâce aux solutions sococlean – socosurf® avant que les revêtements y soient déposés. Pour consolider le réseau sans dégrader le substrat, les échantillons ont été recuits 24 h à l'étuve à 130 °C. Comme détaillé dans le chapitre 2, ce traitement permet de dégrader une partie des tensioactifs mais pas de vider totalement les pores. L'observation au SEM FEG des coupes en tranche de ces échantillons ne met pas en évidence de différence de morphologie marquée entre les échantillons avec et sans BTA.

Le comportement électrochimique des revêtements obtenus a ensuite été suivi pendant 23 jours d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Les conditions d'analyses sont identiques à celles du substrat nu (p.200 et annexe 2).

#### Evolution du potentiel de corrosion

L'évolution du potentiel de corrosion pour les films à base de Brij 58 et de F127 en présence de différentes concentrations de BTA est présentée Figure 26. Pour chaque type de formulation, la tendance suivie par  $E_{\text{corr}}$  est la même, et ce quel que soit le taux de BTA. Lorsque le Brij 58 est utilisé comme tensioactif, une brusque diminution de  $E_{\text{corr}}$  à partir de 5 jours d'immersion peut être notée. Bien que difficile à interpréter seule, cette brusque variation de  $E_{\text{corr}}$  signe une évolution du système et pourrait être cohérent avec une dégradation du matériau. Lorsque le F127 est utilisé,  $E_{\text{corr}}$  reste en revanche relativement stable au cours du temps d'immersion.

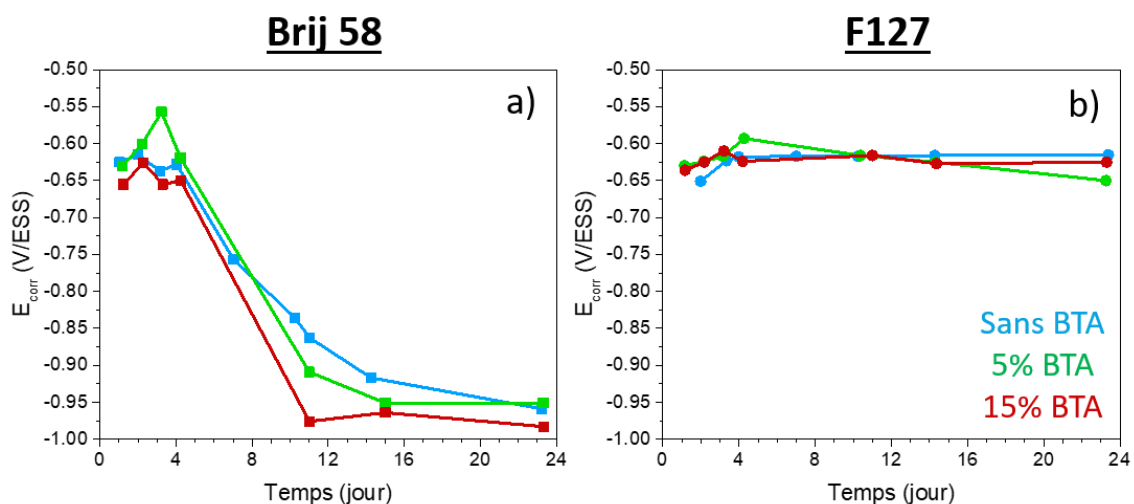


Figure 26 : Evolution du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  avec le temps d'immersion dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M pour des échantillons revêtus de films mésoporeux de formulation T0,4 / MT0,6 traités thermiquement pendant 24 h à 130°C (décapage sococlean / socosurf de la surface avant dépôt). Influence du taux de BTA introduit dans les formulations et du tensioactif utilisé pour générer la porosité : Brij 58 (a) ou F127 (b).

#### Analyse des diagrammes d'impédance

Les résultats d'impédance obtenus jusqu'à 23 jours d'immersion sont présentés Figure 27. La première chose qu'il est possible de noter est l'incertitude des mesures en hautes fréquences, caractérisée par des points aléatoirement répartis sur le diagramme. Malgré la correction de la résistance de l'électrolyte, il est donc impossible de commenter cette gamme de fréquence.

Dans le domaine moyennes et basses fréquences, une constante de temps principale est mise en évidence. Les capacités de l'ordre de  $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  calculées à partir des fréquences caractéristiques

permettent comme pour le substrat nu d'attribuer cet arc capacitif au processus électrochimique se déroulant à l'interface, c'est-à-dire à la capacité de la double couche en parallèle à la résistance de transfert de charge. A très basse fréquence, une autre constante de temps commence à apparaître, des phénomènes diffusionnels ou d'adsorption de la BTA pourraient en être responsables mais le peu de points obtenus dans cette gamme de fréquence ne permet pas de conclure.

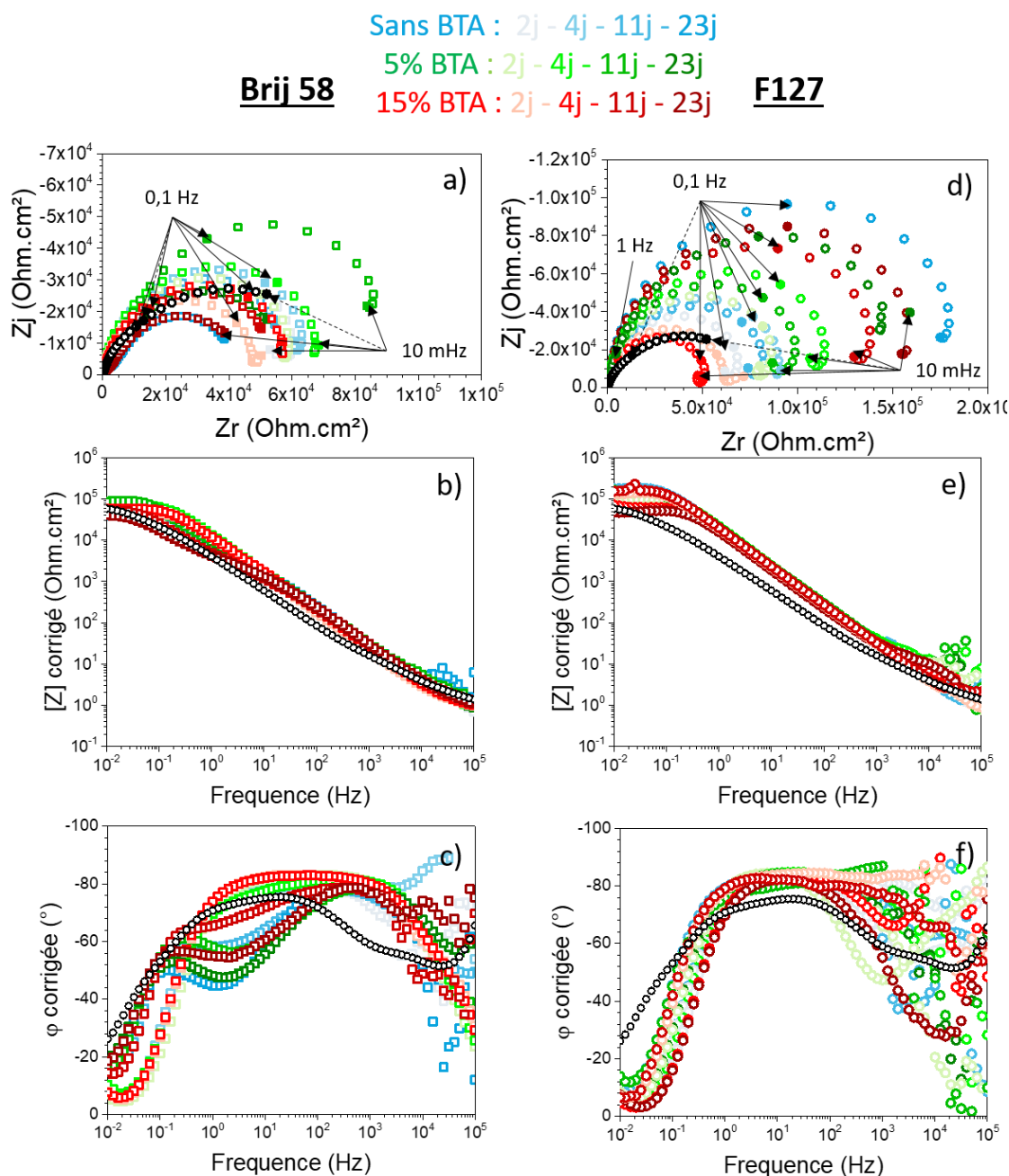


Figure 27 : Spectres d'impédance obtenus pour des échantillons revêtus de films mésoporeux de formulation T0,4 / MT0,6 traités thermiquement pendant 24 h à 130°C (décapage sococlean / socosurf de la surface avant dépôt). Influence du taux de BTA introduit dans les formulations et du tensioactif utilisé pour générer la porosité : Brij 58 (gauche) ou F127 (droite). Représentation de Nyquist (a et d) et diagrammes de Bode corrigés de la résistance de l'électrolyte (b, c, e, f) pour des échantillons immergés dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Les courbes noires correspondent au substrat nu (ayant subi le même décapage), après 20 jours d'immersion.



Pour les échantillons synthétisés à base de **Brij 58**, une seconde constante de temps apparaît après 4 jours d'immersion, correspondant temporellement avec la chute brutale de  $E_{\text{corr}}$ . Recloux *et al.*<sup>19</sup> qui étudient des systèmes assez similaires attribuent la constante de temps qu'ils observent dans la même gamme de fréquence à la présence de BTA, suggérant que ce soit une indication du relargage de l'inhibiteur. Cependant dans notre cas, l'évolution des spectres est la même pour les trois échantillons, même sans BTA. Il semble donc que l'apparition de cette constante de temps soit plutôt due à une évolution du revêtement. Pour les échantillons à base de F127, l'aspect des diagrammes reste le même pour toutes les mesures. L'augmentation du diamètre de l'arc capacitif au cours du temps d'immersion suggère une légère amélioration des propriétés anticorrosion qui pourrait être attribuée à l'évolution de la couche d'oxyde.

Dans tous les cas, comparer les diagrammes d'impédance des échantillons dopés et non dopés permet de conclure que la présence de BTA n'améliore pas la résistance globale à la corrosion, du moins dans les concentrations introduites. D'autre part, les évolutions pour le Brij 58 mises à part, les diagrammes d'impédance sont assez similaires à ceux obtenus pour le substrat nu, indiquant que les revêtements n'apportent pas de réelle protection contre la corrosion. Ces résultats peuvent s'expliquer par la porosité importante des revêtements facilitant sans aucun doute la diffusion de l'électrolyte vers la surface, mais aussi par un potentiel problème d'adhésion car il semble que l'électrolyte soit présent sur la majorité de la surface.

### Bilan :

La spectroscopie d'impédance réalisée sur les films mésostructurés a mis en évidence une constante de temps principale, attribuée à la capacité de la double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge. Les revêtements, trop poreux pour apporter une protection notable contre la corrosion semblent aussi présenter un problème d'adhésion à la surface du métal.

L'effet inhibiteur de la BTA, introduite dans la structure jusqu'à 15 % molaire par rapport au silicium n'est cependant pas détectée.

### IV.3. Conclusion sur les films mésostructurés

Les revêtements mésostructurés à base de TEOS et de MTES ayant été mis au point pour servir de réservoir aux inhibiteurs de corrosion ont été déposés sur l'alliage. Des fonctions sulfonates chargées négativement ont aussi été introduites dans ces matériaux, dans le but d'apporter des propriétés barrières électrostatiques à la diffusion des chlorures. La synthèse et l'analyse de la porosité de ces matériaux a été détaillée dans la chapitre 2 ; ici ce sont les propriétés électrochimiques qui ont été discutées.

Dans un premier temps, les propriétés barrières, en particulier contre la diffusion des chlorures, ont été évaluées grâce à des mesures de potentiel de piqûration dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-2}$  M +  $\text{NaCl}$   $10^{-2}$  M. Une sensibilité à la corrosion exacerbée en présence des films avec sulfonates a ainsi été mise en évidence. Les raisons précises de ces performances décevantes ne sont pas parfaitement élucidées mais la dégradation de la couche d'oxyde lors du dépôt ou la présence de protons labiles dans la structure pourraient en être responsable. D'autre part, la taille des pores de plusieurs nanomètres, l'hydrophilicité et la sensibilité au gonflement de ces revêtements (chapitre 2) ainsi que la force ionique de la solution (qui induit forcément un écrantage des charges) permettent d'expliquer pourquoi le passage des chlorures n'est pas ralenti en présence de ces fonctions sulfonates. Les valeurs de  $E_{\text{piq}}$  n'ont été obtenues que pour quelques échantillons, il aurait été plus rigoureux d'optimiser les conditions de mesure et la préparation des échantillons (en particulier en lien avec l'adhésion) ainsi que de reproduire les mesures pour vérifier la reproductibilité des résultats. Cependant, les mauvais résultats obtenus nous ont conduits à rapidement abandonner les synthèses à base de sulfonate qui ne semblent pas une bonne option pour limiter la diffusion des  $\text{Cl}^-$ .

Les résultats obtenus pour les films de formulation T0,4 / MT0,6 non chargés sont cependant plus positifs. En effet, les potentiels de piqûration légèrement plus importants que pour le substrat nu et les courants plus faibles mesurés sont signes, sinon d'un effet barrière aux chlorures, qu'une partie de la surface est protégée par le revêtement. C'est donc cette formulation, résistante à l'hydrolyse et relativement hydrophobe qui a été conservée pour l'incorporation d'un inhibiteur de corrosion, la BTA.

Les analyses de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur six revêtements ; la moitié dont la mésostructuration a été générée par du Brij 58 et l'autre par du F127. Les résultats obtenus ne montrent pas d'amélioration significative des propriétés anticorrosion par rapport au substrat nu. Bien qu'attendu à cause de la porosité importante, ce résultat suggère cependant que peu de surface est recouverte par le film, autrement dit que l'adhésion est limitée, du moins dans le cas de ces échantillons. Notons que toutes les études préliminaires ont été effectuées sur substrat de silicium, ne

possédant pas les mêmes propriétés que l'alliage d'aluminium (chimie de surface, dilatation thermique durant le recuit,...). Les films déposés sur le métal ne réagissent donc pas forcément de la même manière face au recuit<sup>20</sup>. En effet, les films ne semblent plus parfaitement homogènes et transparents après l'étape de recuit. Un phénomène de ségrégation de phase ou une mauvaise adhésion exacerbée par la présence des tensioactifs et limitant ainsi les propriétés électrochimiques est donc à envisager.

D'autre part, pour un agent porogène donné, l'effet du BTA n'est pas mis en évidence. Ce résultat est cependant plutôt attendu car son incorporation dans la matrice n'a pas du tout été optimisée et la quantité de BTA présente dans le système est probablement trop faible pour que ses effets inhibiteurs puissent être perçus. Il est aussi possible que la BTA ait diffusé dans la solution (électrolyte) car les films ne sont pas protégés.

Comme attendu, ces revêtements très fins (< 700 nm) et présentant une mésoporosité importante ne sont pas vraiment adaptés à une problématique de protection contre la corrosion. Les mesures d'impédances sur ce type de revêtements (uniquement un film mésoporeux) ne permettent donc pas vraiment d'appréhender leur comportement dans un système bicouche vis-à-vis d'un électrolyte donné. Afin de les protéger, des revêtements hydrides denses ont été mis au point. L'étude de leurs propriétés protectrices fera l'objet de la partie suivante et les résultats préliminaires sur les systèmes bicouches clôtureront ce chapitre.

## V. Revêtements hybrides interpénétrés

Les revêtements hybrides denses, mis au point et décrits dans le chapitre 2 ont ensuite été déposés sur substrat 2024 T3. Afin d'évaluer l'influence de la formulation et de la méthode de synthèse sur les propriétés anticorrosion, des mesures d'impédance dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M ont été réalisées dans les conditions décrites précédemment (p.200 et Annexe 2).

### V.1. Influence du taux de fonctions $\text{CH}_3$

Dans cette partie sera commentée l'évolution du comportement électrochimique de l'alliage 2024 T3 protégé par des films hybrides denses synthétisés en 1 ou 2 étapes, pour lesquels le taux de fonctions  $\text{CH}_3$  (précurseur MTES) a été modifié (entre 0 et 40 %).

#### V.1.1. Evolution du potentiel de corrosion

La Figure 28 représente l'évolution du potentiel de corrosion au cours du temps d'immersion pour les échantillons synthétisés en 1 étape (100 % photo-polymérisés) et en 2 étapes pour différents taux de MTES.

Une première observation globale montre que, pour une voie de synthèse donnée, les courbes ont la même allure, quel que soit le taux de MTES. Pour les synthèses en 1 étape, le potentiel est légèrement plus élevé lorsque le taux de MTES augmente. Pour la synthèse en 2 étapes, la formulation du revêtement n'a pas d'influence notable sur  $E_{\text{corr}}$ . L'évolution de  $E_{\text{corr}}$  qui est par définition un potentiel mixte dépendant des cinétiques des processus anodique et cathodique se déroulant à l'interface, n'est cependant pas toujours évidente à interpréter seule.

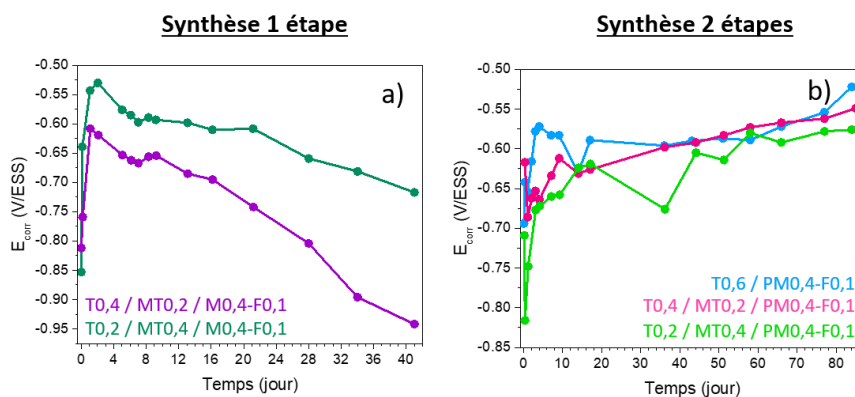


Figure 28 : Evolution du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  avec le temps d'immersion dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M pour des échantillons revêtus de films hybrides synthétisés en 1 étape (poli-miroir sans pré-activation de surface) (a) et en 2 étapes (poli-miroir + prétraitement plasma atmosphérique) (b) : influence du taux de MTES (0 % (bleu), 20 % (violet et rose), 40 % (vert foncé et vert clair)).

Afin de mettre en évidence l'influence du taux de MTES pour chacune des deux voies de synthèse, les analyses d'impédance seront dans un premier temps présentées séparément. Le lien entre la microstructure et les propriétés électrochimiques sera discuté dans la conclusion de cette partie.

### V.1.2. Synthèse en 2 étapes

Les propriétés protectrices de ces revêtements ont été analysées grâce à des mesures d'impédance jusqu'à 84 jours d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M aéré.

#### Analyse des diagrammes d'impédance

La Figure 29 présente les spectres d'impédance obtenus pour les formulations de type T0,6 / PM 0,4-F0,1 (0 % MTES, courbes bleues) ; T0,4 / MT0,2 / PM 0,4-F0,1 (20 % MTES, courbes roses) et T0,2 / MT0,4 / PM 0,4-F0,1 (40 % MTES, courbes vertes) entre 4 h et 84 jours d'immersion.

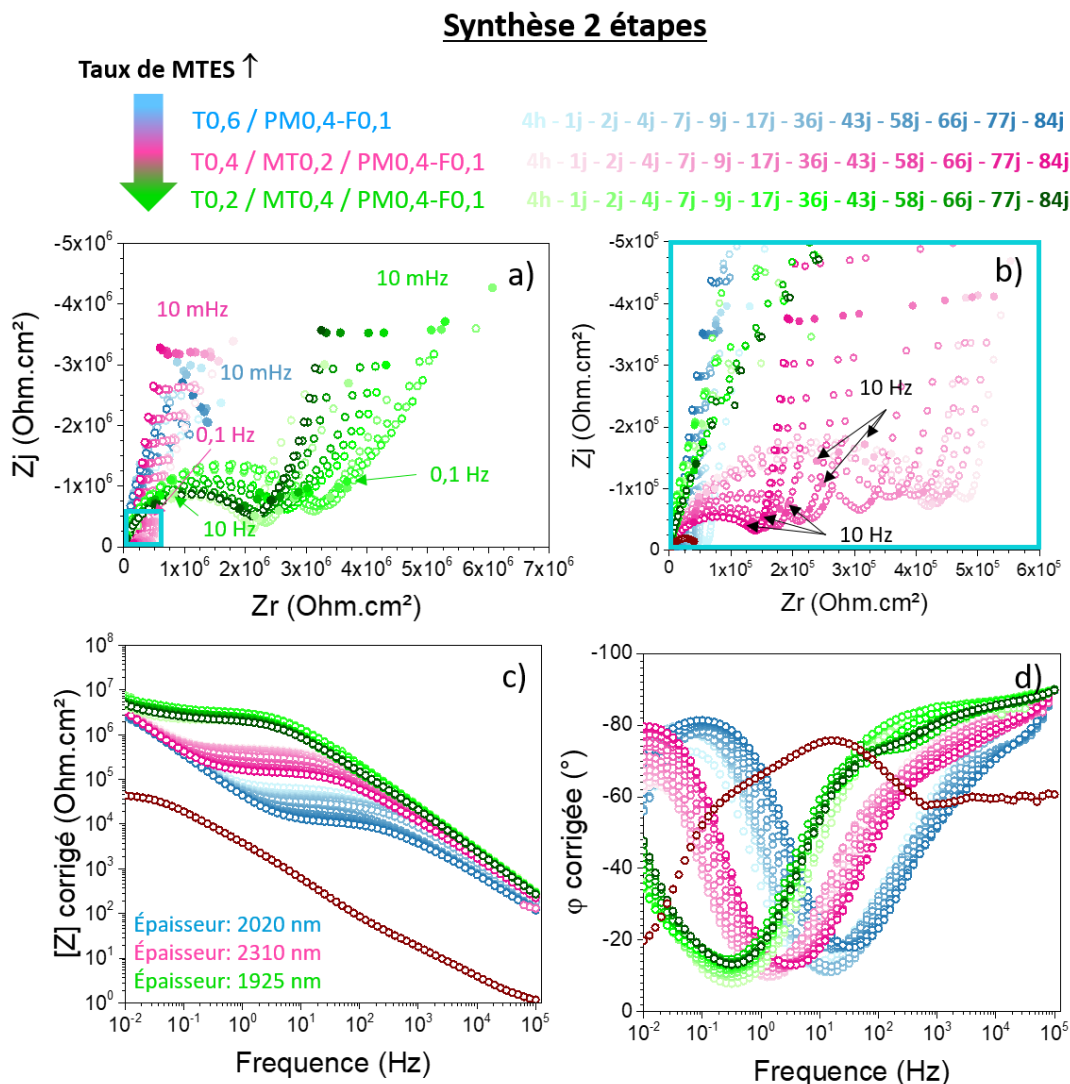


Figure 29 : Spectres d'impédance obtenus pour des échantillons revêtus de films hybrides synthétisés en 2 étapes (poli-miroir + prétraitement plasma atmosphérique) : influence du taux de MTES : 0% (bleu), 20% (rose) et 40% (vert). Représentation de Nyquist (a et zoom en b) et diagrammes de Bode corrigés de la résistance de l'électrolyte (c et d) pour des échantillons immergés dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Les courbes marron correspondent à la réponse du substrat nu après 13 jours d'immersion.

Quelle que soit la formulation, l'aspect des diagrammes reste le même ; **deux constantes de temps** sont clairement mises en évidence. La première boucle capacitive (de capacité de l'ordre de  $0,01 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) peut être attribuée au revêtement sol gel. Plus le taux de MTES est important, plus le diamètre de cette première boucle est grand ; suggérant que la résistance du revêtement est d'autant plus élevée que ce dernier est hydrophobe. Le second arc capacitif peut quant à lui être attribué au phénomène de transfert de charge associé à la capacité de la double couche.

Le module basse fréquence,  $10^6 - 10^7 \Omega.\text{cm}^2$ , (Figure 29 c) plus important que celui du substrat nu ( $5.10^4 \Omega.\text{cm}^2$ ) confirme le **pouvoir protecteur des revêtements, d'autant plus important que le taux de MTES est élevé**. L'évolution des spectres au cours du temps d'immersion, notamment la diminution de la résistance du revêtement (diamètre de la première boucle capacitive), indique une légère diminution des propriétés protectrices mais ces matériaux semblent tout de même assez stables, même après 84 jours en solution.

La phase (Figure 29 d) différente de  $90^\circ$  et les arcs de cercle légèrement déformés sur les diagrammes de Nyquist (Figure 29 a et b) suggèrent que le revêtement ne présente pas un comportement purement capacitif. Comme pour la couche d'oxyde sur le substrat nu, un **CPE** peut donc être utilisé pour illustrer cet écart à l'idéalité. Notons toutefois qu'il est difficile de discerner un domaine de fréquence où la phase est réellement constante (signature d'un comportement CPE) sur le diagramme de Bode. Cependant, la représentation de la partie imaginaire de l'impédance  $Z_j$  en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques (Annexe 2) met en évidence au moins un domaine CPE clairement défini en haute fréquence et souvent un second en basse fréquence. En effet, comme le montre la Figure 30, les paramètres CPE  $\alpha$  et  $Q$  sont constants dans les mêmes gammes de fréquence. Une détermination imparfaite de la résistance de l'électrolyte peut induire une déformation de la phase en haute fréquence et être responsable de l'absence de ce domaine constant attendu pour un CPE.

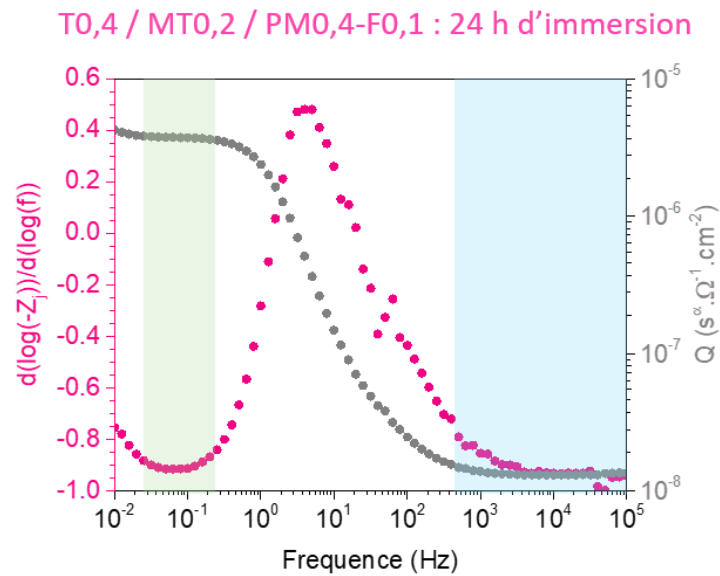


Figure 30 : Dérivée de la courbe  $\log(-Z_j) = f(F)$  en fonction de la fréquence mettant en évidence deux domaines CPE,  $\alpha \sim 0,96$  et  $Q$  correspondants, constant sur la même gamme de fréquence. Exemple pour l'échantillon T0,4 / MT0,2 / PM0,4-F0,1 après 24 h d'immersion.

Ces valeurs de CPE sont déterminées graphiquement pour chaque temps d'immersion et utilisées pour affiner la modélisation du comportement de l'alliage revêtu.

#### Proposition d'un circuit équivalent et simulation des diagrammes d'impédance.

Un modèle disponible dans la littérature<sup>21</sup> prenant en considération la capacité du revêtement et sa porosité résiduelle est présenté Figure 31. Il permet de caractériser le comportement CPE du revêtement sol-gel tout en prenant en compte la résistance de l'électrolyte que l'on sait pénétrer dans les pores (mesures de prise en eau du chapitre 2).

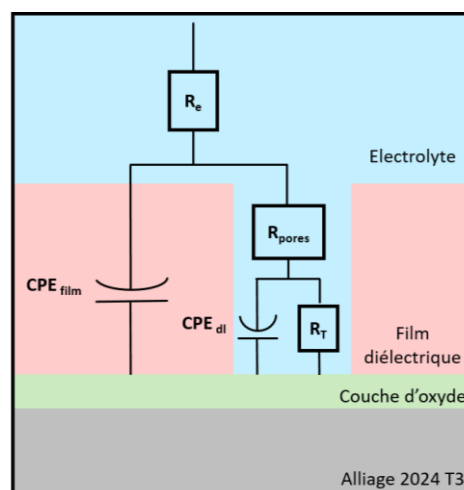


Figure 31 : Proposition de circuit équivalent permettant de simuler les diagrammes d'impédance obtenus pour les films synthétisés en 2 étapes avec  $R_e$  la résistance de l'électrolyte,  $CPE_{film}$  et  $CPE_{dl}$  les CPE respectifs du revêtement et de la double couche,  $R_{pores}$  la résistance de l'électrolyte dans les pores et  $R_T$  la résistance de transfert de charge se déroulant à l'interface laissée à nue. Pour réaliser l'ajustement, la  $R_e$  est déterminée graphiquement et fixée dans le modèle.

Dans ce modèle, la contribution de la couche d'oxyde est négligée et la réaction faradique se produit sur la surface du métal non protégée par le film. Comme observé par d'autres auteurs<sup>22</sup>, une divergence entre le modèle et les données expérimentales est observée à haute fréquence. Probablement due aux distributions de champs courant potentiel induits par la géométrie de l'électrode<sup>12</sup> et ne pouvant être corrigée, les points entre  $10^3$  et  $10^5$  Hz ne sont pas pris en compte dans la simulation. Ainsi, comme présenté sur la Figure 32, ce circuit équivalent permet un ajustement des diagrammes d'impédance satisfaisant.

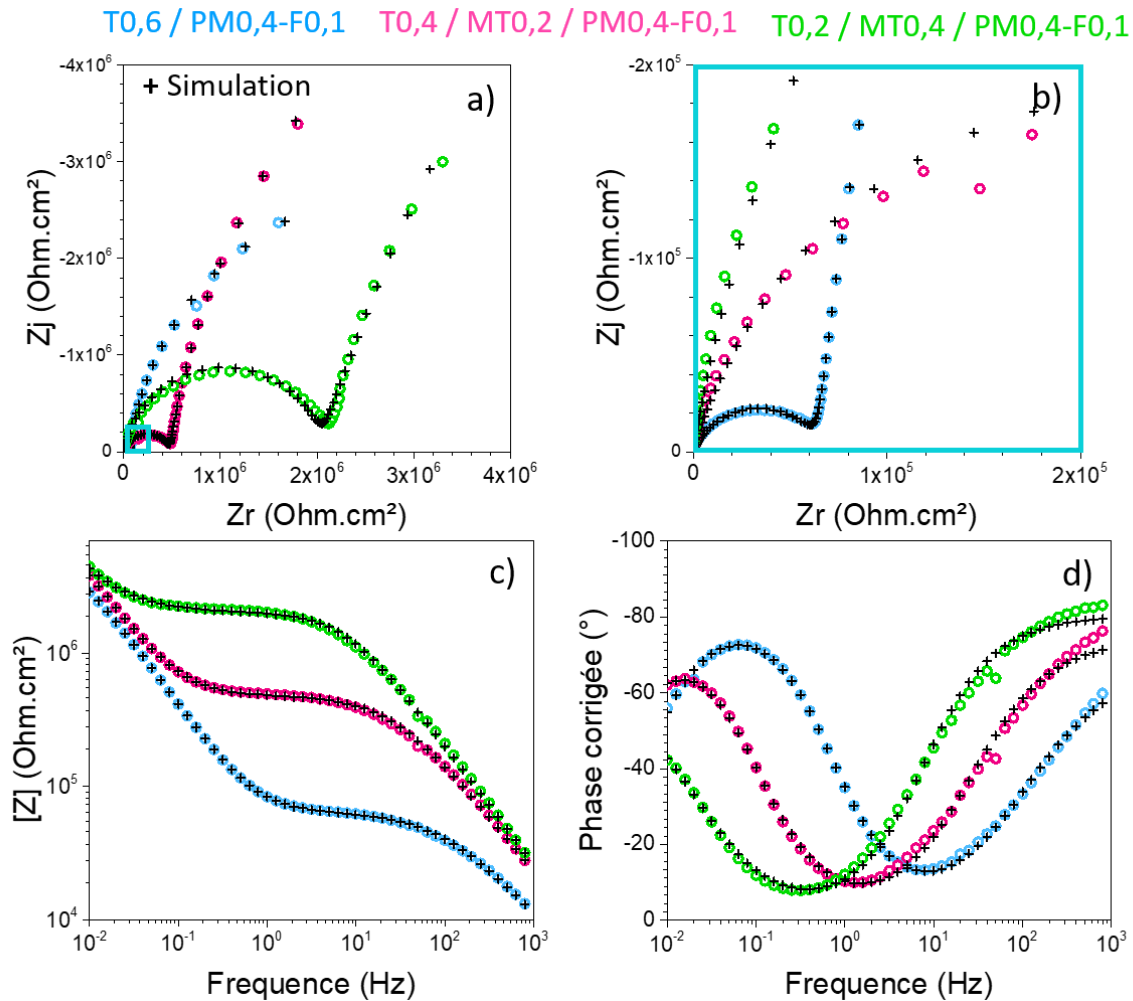


Figure 32 : Ajustement des diagrammes d'impédances obtenus pour des échantillons revêtus de films hybrides synthétisés en 2 étapes (poli-miroir + prétraitement plasma atmosphérique) pour les échantillons immergés 4 heures dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Représentation de Nyquist (a et zoom en b) et diagrammes de Bode (c et d).

La Figure 33 récapitule les résultats de simulation obtenus pour les trois revêtements au cours du temps d'immersion.



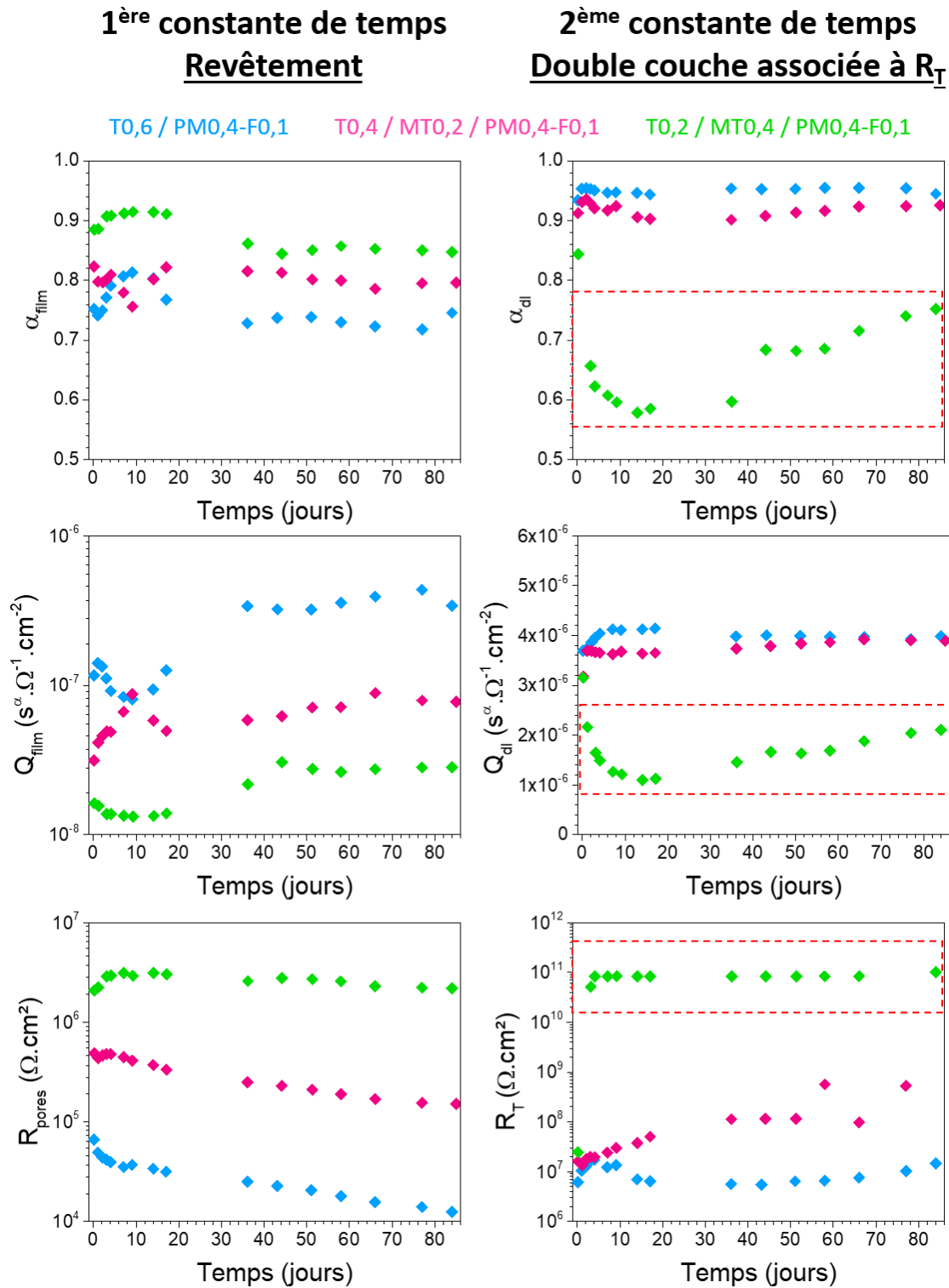


Figure 33 : Evolution des paramètres d'ajustement correspondant au circuit équivalent proposé Figure 31 avec  $\alpha_1$  (a) et  $Q_1$  (c) les paramètres CPE du revêtement,  $\alpha_2$  (b) et  $Q_2$  (d) les paramètres CPE de la double couche,  $R_{pore}$  la résistance de l'électrolyte dans les pores (e) et  $R_t$  la résistance de transfert de charge correspondant à la réaction faradique (f). Les encadrés rouges pour les paramètres liés à la double couche mettent en évidence les incohérences discutées dans le texte, tout comme l'incertitude sur les valeurs de  $R_t$ .

Tout d'abord, il est possible de noter que les paramètres d'ajustement associés aux **caractéristiques des revêtements** (1<sup>er</sup> arc capacitif, ajusté correctement quel que soit le temps d'immersion) ont des

valeurs tout à fait cohérentes.  $\alpha_{\text{film}}$ , supérieur à 0,7 pour les trois revêtements reste sensiblement constant. Bien qu'il ne s'agisse pas d'une capacité pure, l'ordre de grandeur de  $Q_{\text{film}}$  est cohérent avec les capacités d'un diélectrique ( $10^{-8}$ ) et est, d'autant plus faible que le matériau est protecteur. La légère augmentation de  $Q$  avec le temps d'immersion, associée à la diminution de la résistance de l'électrolyte dans les pores  $R_{\text{pore}}$ , peut être liée à la pénétration de l'eau et des ions dans le revêtement.

$R_{\text{pores}}$  a aussi un ordre de grandeur (compris entre  $10^4$  et  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  en fonction des revêtements) cohérent avec ce qui est trouvé dans la littérature<sup>22</sup>. C'est pour les revêtements de formulation T0,6 / PM0,4-F0,1 sans MTES (bleu), que  $R_{\text{pores}}$  est le plus faible. De plus, cette résistance ne cesse de diminuer au cours du temps d'immersion à cause de la pénétration de l'eau et des ions dans le film. Bien que moins marqué, le comportement des revêtements contenant 20 % de MTES (rose) est semblable. En revanche, pour les revêtements contenant 40 % de MTES (vert),  $R_{\text{pores}}$  augmente légèrement au début avant de se stabiliser. Ces résultats confirment que ce type de formulation est intrinsèquement moins sujet à la pénétration de l'électrolyte à l'intérieur de sa structure. Ses propriétés barrières semblent donc meilleures et il est aussi plus stable dans le temps. Notons toutefois que l'augmentation de  $R_{\text{pore}}$  lors des premiers jours d'immersion n'est pas un phénomène évident à expliquer. Il a cependant été observé par d'autres auteurs<sup>22,23</sup> qui justifient cette tendance par une augmentation de la réticulation du réseau ou un léger affaissement de la structure.

Concernant la seconde constante de temps, attribuée à **la double couche**, plusieurs points méritent d'être discutés. Tout d'abord, la différence notable entre le revêtement de formulation T0,2 / MT0,4 / PM0,4-F0,1 (vert) et les deux autres. Or, les formulations sont relativement semblables et à part en jouant sur le taux de couverture du métal, le film n'a pas de raison intrinsèque de provoquer de telles variations de  $\alpha_{\text{dl}}$  et  $Q_{\text{dl}}$ . Porter attention aux diagrammes de Nyquist (Figure 29 a), montre en effet que les points à basse fréquence du revêtement contenant 40% MTES (courbes vertes) ne décrivent pas exactement un arc de cercle. D'ailleurs, la détermination graphique des paramètres CPE à partir des spectres d'impédance conduit à une valeur de  $\alpha$  à basse fréquence d'environ 0,5, suggérant en effet l'apparition d'un phénomène diffusionnel, probablement celui de l'oxygène dans le revêtement<sup>24</sup>. D'autre part, les valeurs de résistance de transfert de charge ( $R_T$ ) obtenues par l'ajustement des diagrammes d'impédance du revêtement (Figure 33) sont estimées avec une grande incertitude et semblent particulièrement élevées ( $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Il semble donc que pour ce revêtement, à partir d'un jour d'immersion, le modèle proposé qui ne prend pas en compte le transport de matière ne soit plus parfaitement adapté. Pour les deux autres formulations (courbes bleues et roses), l'ajustement des diagrammes reste cohérent même pour les temps longs d'immersion ; aucun

phénomène diffusiel ne semble détecté. Comme pour le substrat nu, la capacité effective de la double couche  $C_{dl}$  peut être calculée à partir des paramètres CPE ( $Q_{dl}$ ,  $\alpha_{dl}$ ), selon la formule proposée par Brug<sup>14</sup> (Équation 5). Après 84 jours d'immersion, les valeurs de l'ordre de  $2 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  sont parfaitement cohérentes avec les capacités classiques des doubles couches, obtenues pour des surfaces partiellement recouvertes (la diminution de la surface active se traduit par une diminution de la capacité).

Finalement, les résistances de transfert de charge  $R_T$ , de l'ordre de  $10^7$  à  $10^8 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , bien supérieures à celles déterminées pour le substrat nu ( $10^4 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ) illustrent les propriétés protectrices des revêtements. Un moyen plus intuitif d'évaluer les performances d'un revêtement est de calculer son **taux de protection  $\tau$  (%)**, qui dépend de la vitesse de corrosion<sup>25</sup> ( $v_{corr}$ ) de l'alliage avec et sans revêtement. Or,  $R_T$  est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion,  $\tau$  peut donc être estimé grâce à la formule

$$\tau (\%) = 100 \cdot \frac{R_{T, \text{film}} - R_{T, 0}}{R_{T, \text{film}}} \quad \text{Équation 6}$$

où  $R_{T,0}$  et  $R_{T, \text{film}}$  sont les résistances de transfert de charge en l'absence et en présence de revêtement.

Les taux de protection obtenus en effectuant ces calculs pour 4 heures d'immersion (temps pour lequel les valeurs des points verts restent cohérentes) sont présentés Tableau 3 Les valeurs supérieures à 99 % confirment l'effet protecteur des films. Pour des applications industrielles, notons toutefois que des  $\tau > 99,99$  % sont au moins nécessaires. Ces résultats ne sont évidemment que des estimations obtenues à temps d'immersion très courts, lorsque les performances des revêtements sont les meilleures et il serait nécessaire d'affiner la simulation pour des temps plus longs afin de suivre l'évolution de ce taux de protection. Ces derniers confirment tout de même la tendance selon laquelle les films riches en MTES sont plus protecteurs.

Tableau 3 : Résistances de transfert de charge et taux de protection calculés à partir de l'Équation 6 pour les revêtements après 4 heures d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

	$R_T (\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\tau$ (%)
<b>T0,6 / PM0,4-F0,1</b>	$6,2 \cdot 10^6$	~ 99,71 %
<b>T0,4 / MT0,2 / PM0,4-F0,1</b>	$1,6 \cdot 10^7$	~ 99,89 %
<b>T0,2 / MT0,4 / PM0,4-F0,1</b>	$3,3 \cdot 10^7$	~ 99,95 %

Il est toutefois important de mentionner que la résistance de transfert de charge est estimée avec une grande incertitude (même pour les courbes roses et bleues) car le second arc capacitif n'est pas parfaitement défini. Les valeurs de  $\tau$  donnent donc simplement un ordre de grandeur.

Le circuit équivalent utilisé ici nous a permis de comparer les échantillons, leur durabilité et leur taux de protection, qui s'avèrent particulièrement intéressants. Cependant l'évolution du système pour la formulation riche en MTES (vert), met en évidence une constante de temps supplémentaire semblant liée à une contribution diffusionnelle. Il serait donc nécessaire d'affiner la simulation en modifiant le circuit équivalent. D'autres modèles auraient aussi pu être utilisés. En effet, dans la littérature, l'impédance de films organiques est aussi souvent modélisée par un modèle en loi de puissance (Annexe 2). Il a été montré que ce modèle permettait d'expliquer un comportement CPE<sup>22,26</sup> pour des revêtements de type sol-gel, grâce à une distribution normale des constantes de temps dans l'épaisseur du revêtement prenant la forme d'une distribution de résistivité selon une loi de puissance<sup>27,28</sup>. Comme mis en évidence dans plusieurs travaux, ce profil de résistivité évolue au cours du temps d'immersion suite à la pénétration de l'eau dans le film protecteur. Ce modèle en loi de puissance suppose que la pénétration de l'eau (puis des ions) a lieu progressivement selon des pores cylindriques, perpendiculaires à la surface et plus ou moins profonds. Or, les mesures ellipsométriques en atmosphère humide ont mis en évidence qu'une quantité non négligeable d'eau pénétrait quasi instantanément dans ce type de revêtement et celles en cellule liquide, que la migration progressive d'un front dans l'épaisseur du revêtement semblait peu probable. D'autre part, un modèle de ce type, comme celui proposé par Musiani *et al.*<sup>22</sup> ne permet pas d'estimer les valeurs de résistance de transfert de charge et donc de taux de protection. Afin d'être parfaitement rigoureux, il aurait été pertinent de compléter ces résultats par des simulations complémentaires avec un modèle en loi de puissance afin de voir s'il était possible de caractériser plus précisément les revêtements. Par manque de temps, les résultats ne peuvent cependant être présentés dans ce manuscrit.

#### Gonflement et propriétés diélectriques

Comme détaillé précédemment pour le substrat nu, la **représentation de capacité complexe** (Figure 34) permet, à condition que le matériau suive un comportement capacitif ou pseudo-capacitif (CPE), de déterminer la capacité du système. Dans le cas de films denses diélectriques, dans le domaine haute fréquence, les contributions des capacités de la double couche ( $10^{-5}$  F.cm<sup>-2</sup>) et de la couche d'oxyde ( $10^{-6}$  F.cm<sup>-2</sup>) sont généralement négligeables devant celle du film, la limite haute fréquence de la partie réelle de la capacité  $C_r$  peut donc être assimilée à la capacité du revêtement. Pour rappel, cette dernière peut être reliée à son épaisseur ( $\delta$ ) et à la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) du matériau selon l'équation 4.

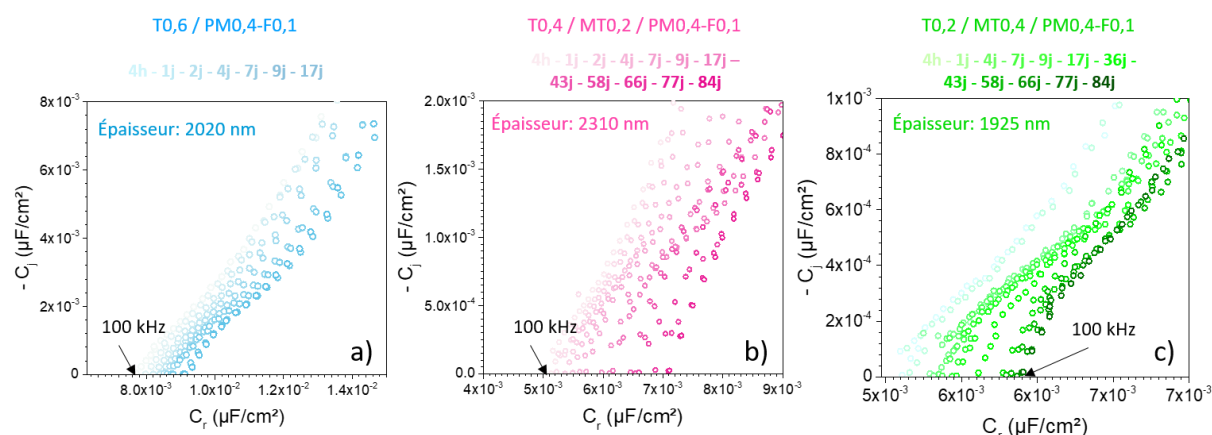


Figure 34 : Représentation de capacité complexe d'un revêtement hybride (synthèse 2 étapes) déposé sur 2024 T3 au cours du temps d'immersion dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en fonction du taux de MTES : 0 % (a), 20 % (b) et 40 % (c). Les épaisseurs indiquées pour chaque film ont été déterminées par ellipsométrie avant immersion dans l'électrolyte.

Grâce au modèle ellipsométrique développé dans la première partie de ce chapitre, il a été possible de déterminer avec précision l'épaisseur  $\delta$  de chacun des films et ainsi de suivre au cours du temps d'immersion l'évolution de la constante diélectrique  $\epsilon$  des matériaux, estimée selon l'équation 4 à partir de l'épaisseur et la capacité du film. Les résultats pour les films synthétisés en 2 étapes contenant différents taux de MTES sont présentés Figure 35 a. Le premier point correspond aux constantes diélectriques des films secs ( $\epsilon_{\text{film sec}}$ ), déterminées à partir de mesures d'impédance dont les conditions sont détaillées dans l'Annexe 2. Assez peu dépendant des formulations,  $\epsilon_{\text{film sec}}$  est estimé à 7,5 ; l'augmentation de  $\epsilon$  au cours du temps d'immersion est signe de la pénétration de l'eau dans le matériau.

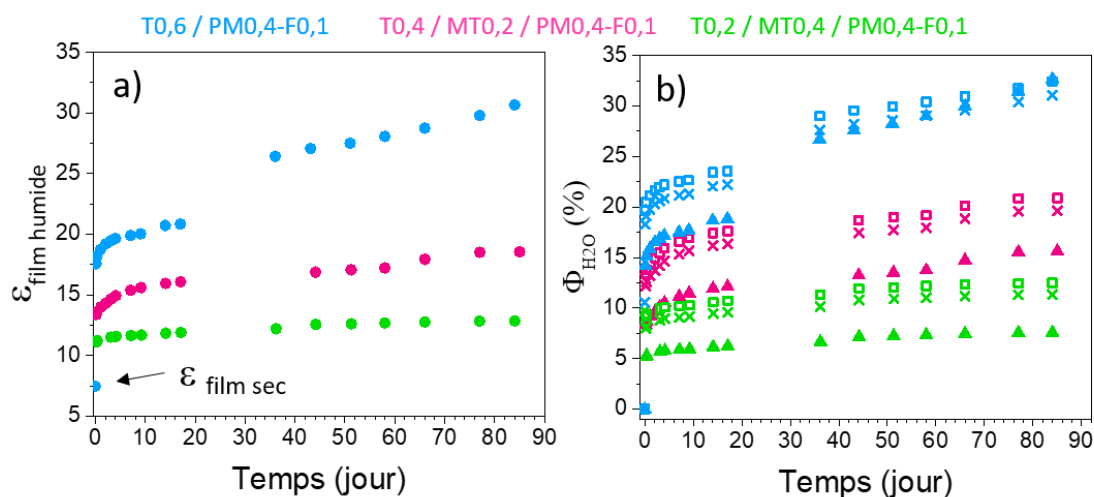


Figure 35 : Evolution de la constante diélectrique  $\epsilon$  de films hybrides synthétisés en 2 étapes en fonction du temps d'immersion (a) pour différents taux de MTES (0% (bleu), 20% (rose) et 40% (vert)) et fractions volumiques d'eau  $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$  correspondante (b), déterminées à partir des relations de Brasher et Kingsbury (■), Brasher et Kingsbury corrigé en prenant compte du gonflement<sup>29</sup> (x) ou d'une loi de mélange linéaire (▲).

Comme mis en évidence par les mesures ellipsométriques en cellule liquide, il apparaît clairement que le taux de MTES a une influence notable sur la prise en eau du matériau. Pour ces échantillons, les premières mesures d'impédance ayant été effectuées après 2 h de stabilisation, la prise en eau durant les premières heures n'est pas caractérisée précisément. En revanche, et toujours en accord avec les observations faites grâce à l'ellipsométrie, il semble évident que la majorité de la prise en eau se produit lors des premières heures d'immersion, avant d'atteindre un plateau. Pour les formulations les plus hydrophobes (courbes rose, 20% de MTES et verte, 40% de MTES), la constante diélectrique du film n'évolue quasiment pas pendant 84 jours d'immersion. Cette observation confirme que la diffusion de l'eau n'est pas un phénomène limitant, que le film est saturé d'eau dès les premiers jours, mais aussi que les revêtements sont stables dans le temps. En revanche, la courbe bleue suggère que la formulation sans fonctions CH<sub>3</sub> évolue ; ceci n'est pas étonnant car l'absence de MTES rend le matériau moins hydrophobe et plus sensible à l'hydrolyse.

Analyser l'évolution de  $\varepsilon$  permet d'évaluer qualitativement la prise en eau des revêtements, cependant, il existe plusieurs relations dans la littérature pour la calculer quantitativement à partir de l'évolution la constante diélectrique<sup>11</sup>. Deux d'entre elles, couramment utilisées sont :

Une relation linéaire

$$\varepsilon_{\text{film humide}} = \varepsilon_{\text{film sec}} (1-\Phi) + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} \Phi \quad \text{Équation 7}$$

La relation de Brasher et Kingsbury<sup>30</sup>

Équation 8

$$\log(\varepsilon_{\text{film humide}}) = \log(\varepsilon_{\text{film sec}}) + \log(\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}) \Phi$$

avec  $\varepsilon_{\text{film humide}}$  et  $\varepsilon_{\text{film sec}}$  les constantes diélectriques du film déterminées à partir des représentations en capacité complexe, du film en immersion et sur film sec ;  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,5$  la constante diélectrique de l'eau à 25°C,  $\Phi$  la fraction volumique d'eau dans le revêtement.

Sur la Figure 35 b, il est possible de noter l'écart important entre la prise en eau estimée à partir de ces deux équations (Équation 7 et Équation 8). Plusieurs études ont mis en évidence, en particulier grâce à des analyses gravimétriques que la relation de Brasher et Kingsbury avait tendance à surestimer la fraction volumique d'eau<sup>11,31</sup>. Aucune analyse gravimétrique n'a pu être réalisée pendant ces travaux de thèse mais quelques points peuvent cependant être discutés. En effet, dans le modèle développé par Brasher et Kingsbury, plusieurs hypothèses sont faites :

- Il n'y a pas de solvant polaire dans le film
- L'eau est distribuée de manière uniforme dans le film
- La constante diélectrique de l'eau est 78,5, en considérant que l'eau se trouve sous forme libre, non liée à l'intérieur du film

- L'évolution de la capacité est uniquement due à la perméation de l'eau
- La capacité mesurée n'est pas affectée par la solution
- Le gonflement peut être ignoré, l'épaisseur est considérée comme constante au cours du temps

Concernant les premières, il ne semble pas impossible qu'aucun autre solvant polaire ne soit présent dans le film, bien que la présence d'un résidu d'éthanol ne soit pas à exclure. Les mesures ellipsométriques ont mis en évidence que l'eau pénétrait facilement dans les matériaux et sa diffusion ne semble pas le facteur limitant. Bien que des zones plus ou moins hydrophobes aient été détectées, la nano-ségrégation rend la seconde hypothèse acceptable car la mesure d'impédance moyenne les contributions sur la totalité de la surface d'analyse. Le peu de différence entre les courbes d'adsorption / désorption observées pour les revêtements synthétisés en 2 étapes en ellipsométrie en chambre environnementale suggèrent que l'eau n'est pas fortement liée à l'intérieur de la structure. En revanche, la constante diélectrique de 78,5 est celle de l'eau liquide, pas forcément de l'eau moléculaire ou clusterisée comme elle est probablement présente dans le revêtement. Ce paramètre est difficile à évaluer et aucun autre moyen d'évaluer  $\epsilon_{H_2O}$  dans le film n'est aujourd'hui connu mais cette limite doit être gardée à l'esprit.

Vosgien Lacombe *et al.*<sup>29</sup> ont validé les 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> hypothèses sur des revêtements époxy modèles en montrant qu'aucune différence n'était visible en changeant l'électrolyte. Cependant, des mesures similaires effectuées dans NaCl 0,5 M sur les revêtements hybrides synthétisés pendant cette thèse ont conduit à des valeurs de capacité bien plus importantes dès la première semaine d'immersion. Ceci pourrait éventuellement s'expliquer par une modification de la matrice dégradant ses propriétés diélectriques (ou par un problème d'adhérence sur le substrat). Les capacités de l'ordre de 0,5  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  correspondent à la couche d'oxyde, dont la contribution n'est plus négligeable sont donc détectées. Ces résultats nécessitent d'être répétés mais cette première observation pointe une limite du modèle de Brasher et Kingsbury car dans le cas de certains matériaux, la capacité peut être affectée par la solution.

Finalement, les suivis *in situ* réalisés en ellipsométrie prouvent que les films gonflent de manière non négligeable, de 4 à 7 % en atmosphère humide puis de 1 à 2 % supplémentaires lorsqu'ils sont immergés dans l'eau. Suivant la méthodologie détaillée par Vosgien Lacombe *et al.*<sup>29</sup> il est possible de calculer la prise en eau en prenant en compte l'évolution de l'épaisseur. Les résultats obtenus, représentés par des croix sur la Figure 35 b montrent qu'effectuer cette correction modifie la valeur de prise en eau, la différence qui n'est cependant pas si importante confirme que le gonflement n'est pas la seule limite de ce modèle.

Concernant la loi de mélange linéaire (Équation 7) ; elle conduit à des fractions volumiques d'eau (pour les premiers jours d'immersion) d'environ 5 % pour les films contenant 40 % de MTES (courbes vertes) et d'environ 15 % pour ceux sans MTES (courbes bleues). Comme il est possible de le voir grâce au Tableau 4 qui récapitule les résultats de gonflement obtenus en ellipsométrie, les résultats pour les matériaux riches en MTES sont parfaitement concordants entre les deux techniques de mesures, ellipsométrie (5,3 %) et SIE (5 %).

En revanche, une différence notable peut être notée pour les échantillons sans fonctions méthyles (bleu). Notons aussi que la constante diélectrique  $\epsilon$  a été déterminée grâce aux mesures de capacité en haute fréquence. Or, il est possible que la capacité de la couche d'oxyde (négligée lors du calcul de la constante diélectrique) contribue en réalité à la capacité mesurée sur les représentations en capacité complexe et conduise ainsi à une surestimation de la constante diélectrique du film. Ce phénomène pourrait être responsable de la surestimation du gonflement estimé par SIE et pourrait permettre d'expliquer les différences entre les deux techniques de mesure.

Tableau 4 : Récapitulatif des pourcentages de gonflement déterminés par ellipsométrie grâce aux mesures de gonflement en atmosphère humide puis en cellule liquide après 72 h d'immersion dans l'eau (chapitre 2).

	T0,6 / PM0,4-F0,1	T0,2 / MT 0,4 / PM0,4-F0,1
<b>Gonflement en atmosphère humide</b>	4 %	4 %
<b>Gonflement en cellule liquide</b>	2,2 %	1,3 %
<b>Total</b>	6,2 %	5,3 %

De manière générale, utiliser un modèle pour quantifier un phénomène physico-chimique induit forcément des incertitudes. Malgré les limites, ces estimations de la prise en eau permettent sans aucun problème des **analyses comparatives** et confirment dans notre cas que l'hydrophobie du système a une influence non négligeable sur la pénétration de l'eau et sur sa stabilité dans le temps.



### Bilan :

- Les revêtements hybrides synthétisés en 2 étapes se comportent comme des diélectriques et apportent une protection contre la corrosion à l'alliage 2024 T3, toujours après 84 jours d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M.
- Deux constantes de temps principales sont mises en évidence sur les diagrammes d'impédance. Une première liée au revêtement et une seconde à la capacité de la double couche en parallèle de la résistance de transfert de charge. Un circuit équivalent prenant en compte la capacité non idéale (CPE) de ces deux composantes, la résistance de l'électrolyte dans les pores et la résistance de transfert de charge a permis de caractériser les systèmes. Cependant pour les revêtements riches en MTES, il semble nécessaire de rajouter une contribution diffusionnelle. Des simulations complémentaires sont donc encore à effectuer.
- Des taux de protections supérieurs à 99 % ont été déterminés à partir des valeurs de résistances de transfert de charge estimées grâce à la simulation.
- Augmenter le taux MTES afin d'augmenter l'hydrophobicité et la résistance à l'hydrolyse du réseau silicique permet d'améliorer les propriétés protectrices et la durabilité des revêtements, en particulier en limitant la prise en eau.
- Les modèles mis au point pour quantifier la prise en eau à partir de l'évolution de la constante diélectrique possèdent quelques limites. Si l'on compare les fractions volumiques obtenues en ellipsométrie et celles obtenues en impédance, une loi de mélange linéaire semble conduire à des estimations plus probables. La prise en eau de ces revêtements reste cependant relativement importante (entre 5 % pour le revêtement contenant 40 % de MTES et 30 % (en l'absence de MTES dans le revêtement)).

#### V.1.3. Synthèse en 1 étape

##### *Analyse des diagrammes d'impédance*

Le suivi des propriétés protectrices des revêtements synthétisés en 1 étape contenant 20 et 40% de MTES a été réalisé jusqu'à 41 jours d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M aéré ; les résultats sont présentés Figure 36.

Pour les premiers jours d'immersion (courbes claires), **une constante de temps** principale est visible. Le comportement en haute fréquence de la phase pourrait laisser supposer une seconde constante de temps mais la sensibilité de ces données à la correction par la résistance de l'électrolyte (Annexe 2) rend l'interprétation difficile.

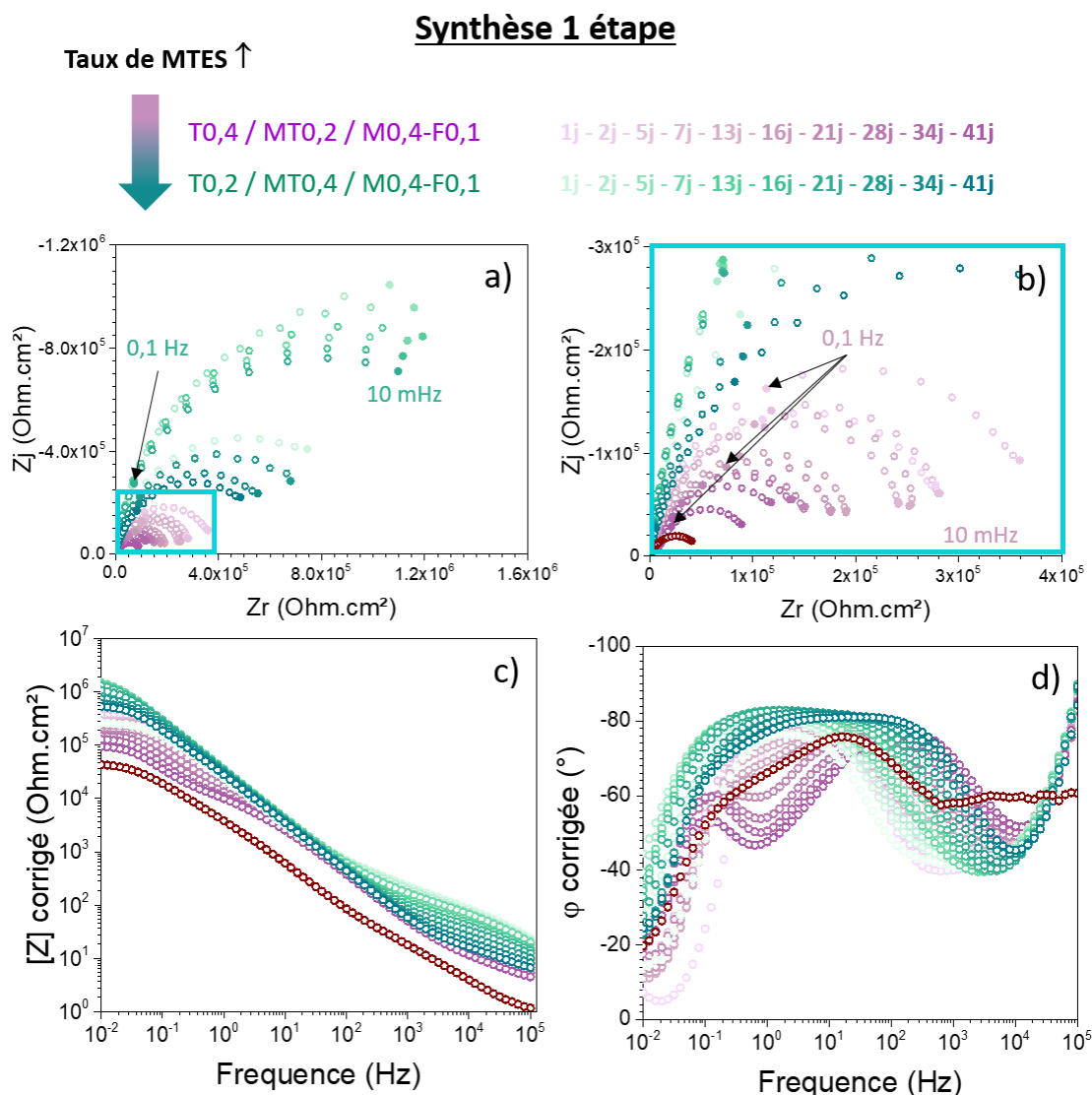


Figure 36 : Spectres d'impédance obtenus pour des échantillons revêtus de films hybrides synthésés en 1 étape (poli-miroir sans pré-activation de surface) : influence du taux de MTES (20 %, violet et 40 %, turquoise). Représentation de Nyquist (a et zoom en b) et diagrammes de Bode corrigés de la résistance de l'électrolyte (c et d) pour des échantillons immergés dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Les courbes marron correspondent à la réponse du substrat nu après 13 jours d'immersion.

En utilisant la fréquence caractéristique  $f_{RC}$  correspondant au maximum de l'arc capacitif et l'Équation 1, des capacités de l'ordre de 6 à 8  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  sont calculées pour les formulations T0,2 / MT0,4 / M0,4-F0,1 contenant 40 % de MTES (courbes vertes foncées), et des capacités de l'ordre de 10 à 50  $\mu\text{F}$  pour les formulations T0,4 / MT0,2 / M0,4-F0,1 contenant 20 % de MTES (courbes violettes). Comme énoncé dans les parties précédentes, ces grandeurs caractéristiques permettent d'attribuer cet arc capacitif à la **capacité de la double couche en parallèle à une résistance de transfert de charge**. Notons que la capacité est légèrement plus faible lorsque le taux de MTES est élevé ; cette dernière étant proportionnelle à la surface active suggère donc une protection légèrement améliorée en présence de ces fonctions méthyles. La phase (Figure 36 d) constante et inférieure à  $90^\circ$  sur une large gamme de

fréquence autour de  $90^\circ$  et les arcs de cercle légèrement aplatis sur les diagrammes de Nyquist (Figure 29 a et b) sont une nouvelle fois, signes d'un comportement CPE.

L'absence d'arc capacitif signant pour les revêtements sol gel suggère que ces films n'ont pas un comportement diélectrique marqué. Ceci est confirmé par la représentation en capacité complexe (Cole-Cole) des données en haute fréquence qui contrairement aux synthèses en 2 étapes conduit à des capacités à 100 000 Hz comprises entre 0,1 et  $4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Une hypothèse cohérente avec cet ordre de grandeur pourrait être que l'on détecte en haute fréquence la signature de la couche d'oxyde l'aluminium et non celle du revêtement sol gel. La porosité résiduelle non négligeable et la sensibilité à la prise en eau mises en évidence dans le chapitre 2 pourraient expliquer ce comportement.

Cependant, pour chacun des échantillons, la présence du revêtement sol gel est confirmée par le module basse fréquence et l'amplitude de l'arc capacitif plus importants que pour le substrat nu. Ceci indique que les réactions électrochimiques se produisent sur une surface métallique réduite, autrement dit que le métal est partiellement recouvert par le film. En revanche, pour chacune des deux formulations, la diminution de l'arc capacitif et du module à basse fréquence suggèrent une dégradation des propriétés protectrices au cours du temps d'immersion, pouvant être lié à une restructuration du matériau ou à une mauvaise adhésion, rendant plus importante la surface métallique accessible à la solution. Notons que le revêtement contenant le plus de fonctions hydrophobe (40% de MTES) semble apporter une meilleure protection.

Afin d'estimer la résistance de transfert de charge et le taux de protection des revêtements, les spectres d'impédance ont été simulés. L'aspect des diagrammes assez similaires à celui du substrat nu pour les premiers jours d'immersion nous a conduit à utiliser dans un premier temps le circuit utilisé pour l'alliage non revêtu (Figure 18). Les caractéristiques obtenues pour la couche d'oxyde ne sont cependant pas cohérentes car le revêtement doit aussi contribuer à l'impédance. La boucle capacitive correspondant à la réponse de la double couche est cependant simulée correctement et des  $R_T$  de l'ordre de  $10^5$  pour les courbes violettes (20% de MTES) et  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour les courbes turquoises (40% de MTES) sont obtenues. Après 13 jours d'immersion il est ainsi possible de d'estimer le taux de protection de ces revêtements grâce à Équation 6. Les résultats présentés dans le Tableau 5 confirment bien qu'une partie de la surface est couverte par le revêtement mais aussi que celui-ci apporte une protection bien moins importante que les films de formulations équivalentes synthétisés en 2 étapes ( $\tau > 99 \%$ ).

Tableau 5 : Estimation des résistances de transfert de charge et des taux de protection des revêtements synthétisés en 1 étape après 13 jours d'immersion.

	$R_T$ ( $\Omega.cm^2$ )	$\tau$ (%)
T0,4 / MT0,2 / PO,4-F0,1	$2,38.10^5$	~ 79,4
T0,2 / MT0,4 / PO,4-F0,1	$1,7.10^6$	~ 97,11

Pour les échantillons de formulation T0,2 / MT0,4 / M0,4-F0,1 contenant 40 % de MTES (courbes vertes foncées), une seule constante de temps est conservée pendant 41 jours. En revanche, pour les échantillons de formulation T0,4 / MT0,2 / M0,4-F0,1 contenant 20 % de MTES (courbes violettes), il est possible de distinguer l'apparition **d'une seconde constante** de temps à partir d'environ 13 jours d'immersion. Cette signature est la preuve que le système évolue, qu'il est plus sensible que le revêtement contenant plus de fonctions méthyles. Cependant il est difficile d'attribuer cette seconde constante de temps. Elle pourrait être due à la signature de la couche d'oxyde qui finit par devenir visible ou à un phénomène diffusif.

### Bilan :

- Les revêtements synthétisés en 1 étape protègent légèrement l'alliage en recouvrant partiellement sa surface (~ 79 % pour les films de formulation T0,4 / MT0,2 / PO,4-F0,1 et ~ 97 % pour les films de formulation T0,2 / MT0,4 / PO,4-F0,1 à 13 jours d'immersion). Aucun comportement diélectrique  $\gamma$  correspondant n'est cependant détecté en impédance.
- Cette voie de synthèse semble donc conduire à des revêtements possédant une porosité résiduelle non négligeable et une grande sensibilité à la prise en eau.
- Augmenter l'hydrophobicité du réseau silicique en modulant le taux de MTES semble améliorer légèrement les propriétés mais pas de façon aussi claire pour les synthèses en 2 étapes.

Pour conclure, il semble donc qu'un réseau organique composé de longues chaînes parfaitement polymérisées soit indispensable pour obtenir des propriétés barrières satisfaisantes. Cette observation appuie la conclusion de fin de chapitre 2 selon laquelle la diffusion de l'eau se fait préférentiellement via le réseau silicique. La voie de synthèse en 1 étape ne permettant pas la photo-polymérisation complète des méthacrylates, le réseau organique n'est donc pas formé et les propriétés barrières restent limitées.

## V.2. Modification du réseau méthacrylate pour les synthèses en 2 étapes

### V.2.1. Influence du taux de TFEMA

Les synthèses en 2 étapes présentent indéniablement de meilleures propriétés protectrices. D'autre part, augmenter l'hydrophobicité et la résistance à l'hydrolyse en remplaçant une partie du TEOS par du MTES permet d'améliorer les propriétés protectrices et de limiter la prise en eau des revêtements. Un autre moyen d'augmenter l'hydrophobicité est aussi d'ajouter dans le cœur des revêtements des fonctions hydrophobes telles que des fluors, via le réseau organique. Les résultats présentés jusqu'à présent ont été obtenus pour des formulations contenant un taux de 10 % de TFEMA<sup>32</sup> ; la partie qui suit a pour but de vérifier l'influence de ce précurseur. Les résultats présentés ont été obtenus jusqu'à 7 jours d'immersion dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M aéré.

#### *Spectroscopie d'impédance*

Les spectres d'impédance des revêtements contenant 0, 10 et 20 % de TFEMA sont présentés sur la Figure 37. Les deux constantes de temps clairement distinguables peuvent être attribuées à l'impédance du revêtement (en hautes et moyennes fréquences) et à la capacité de la double couche en parallèle à la résistance de transfert de charge (en basse fréquence) comme détaillé précédemment pour les revêtements de formulation similaire (p.224).

### Synthèse 2 étapes

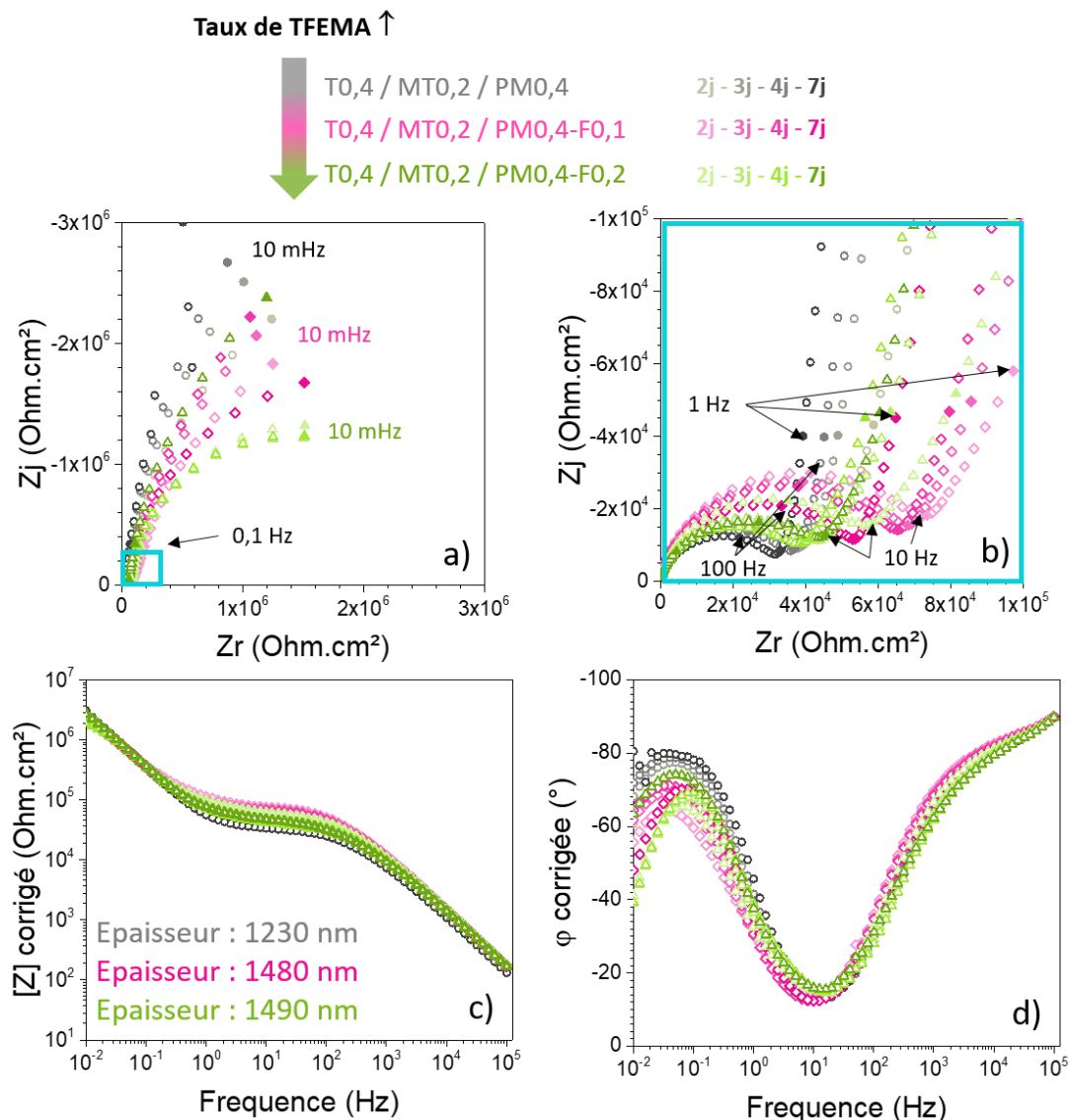


Figure 37 : Spectres d'impédance obtenus pour des échantillons revêtus de films hybrides synthésés en 2 étapes (poli-miroir + prétraitement plasma atmosphérique) : influence du taux de TFEMA (0 % gris, 10 % rose et 20 % vert). Représentation de Nyquist (a et zoom en b) et diagrammes de Bode corrigés de la résistance de l'électrolyte (b et c) pour des échantillons immergés dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

Notons qu'une légère différence est visible en basse fréquence sur les diagrammes de Nyquist (Figure 37 a). Les nombreuses mesures d'impédances effectuées et répétées sur des échantillons de formulation équivalente ont cependant mis en évidence une variation des résultats, souvent supérieure à celle observée ici. Il semble donc que l'influence du TFEMA ne soit pas significative. Ce précurseur n'a pas une grande influence sur les propriétés des revêtements. Qu'il soit absent ou présent à 20 % molaire par rapport au silicium, les propriétés des revêtements sont similaires.

### Gonflement et propriétés diélectriques

L'évolution de la constante diélectrique du matériau a été déterminée à partir des représentations en capacité complexe et grâce à la méthodologie détaillée p.231. Comme énoncé précédemment, la relation mise au point par Brasher et Kingsbury a tendance à surestimer la prise en eau.  $\Phi_{H_2O}$  a donc été estimé grâce à la relation linéaire (Équation 7). Les résultats obtenus présentés Figure 38 montrent, en cohérence avec les angles de contact similaires ( $\sim 74^\circ$ ) obtenus pour chaque film (chapitre 2 p.166), que le TFEMA, initialement introduit pour améliorer l'hydrophobicité des formulations n'a aucune influence sur la prise en eau.

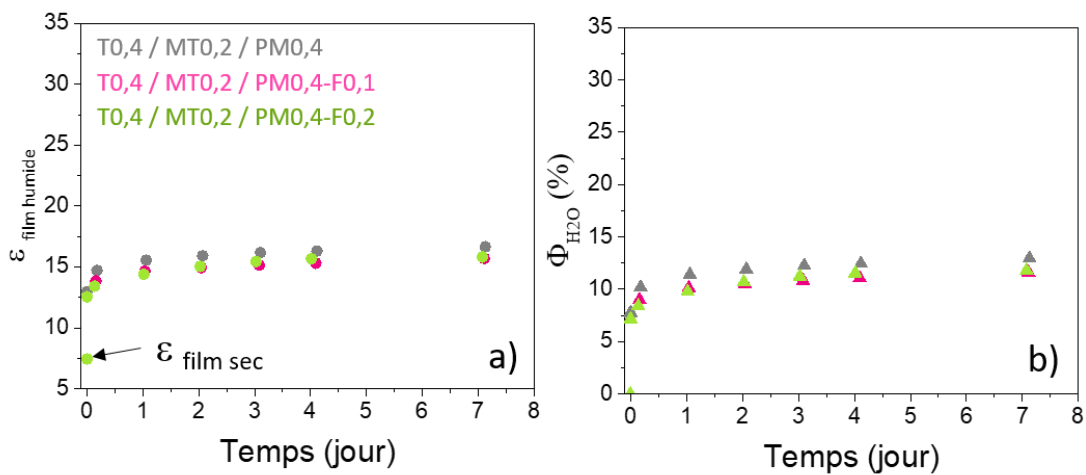


Figure 38 : Evolution de la constante diélectrique  $\epsilon$  de films hybrides synthétisés en 2 étapes en fonction du temps d'immersion pour différents taux de TFEMA (0 % gris, 10 % rose et 20 % vert) (a) et fraction volumique d'eau  $\Phi_{H_2O}$  correspondante, déterminées à partir d'une loi de mélange linéaire (Équation 7) (b).

En introduire une quantité beaucoup plus importante pourrait être un moyen d'exacerber sa contribution, le risque étant qu'un revêtement trop hydrophobe ne puisse permettre l'adhésion d'une éventuelle surcouche.

Sa présence dans le revêtement hybride pourrait même poser question. Cependant pour cette voie de synthèse où le TFEMA et le MAPTMS sont polymérisés thermiquement dans un flacon hermétiquement fermé, il semble qu'il soit incorporé au système. Malgré cela, apporter de l'hydrophobicité au revêtement via ce précurseur ne semble pas une voie efficace.

#### Bilan :

- Augmenter l'hydrophobicité du réseau organique via l'ajout de fonctions fluorées n'a aucune influence sur les propriétés barrières des revêtements.
- Ceci confirme que la diffusion de l'eau se produit préférentiellement via le réseau silicique, elle est donc peu affectée par une modification du réseau méthacrylate.

### V.2.2. Influence du taux de MAPTMS

Les meilleures propriétés protectrices sont obtenues pour des revêtements contenant un polymère organique parfaitement condensé (synthèses en 2 étapes). Cette dernière partie présente donc la comparaison des résultats d'impédance pour des formulations T0,6 / PM0,4-F0,1 (bleu) et T0,4 / PM0,6-F01 (orange), sans MTES mais présentant des taux de MAPTMS différents (40 % et 60 % respectivement). Le but étant de voir si diminuer le taux de phase inorganique riche en silicium permettait d'améliorer les propriétés.

#### *Spectroscopie d'impédance*

Les spectres d'impédance obtenus jusqu'à 84 jours d'immersion sont présentés sur la Figure 39. Les résultats très similaires aux données obtenues pour les autres synthèses en 2 étapes (p.224) suggèrent que la structure des revêtements est semblable. Encore une fois, les deux constantes de temps clairement distinguables peuvent être attribuées à l'impédance du revêtement (en hautes et moyennes fréquences) et à la capacité de la double couche en parallèle à la résistance de transfert de charge en basse fréquence.



### Synthèse 2 étapes

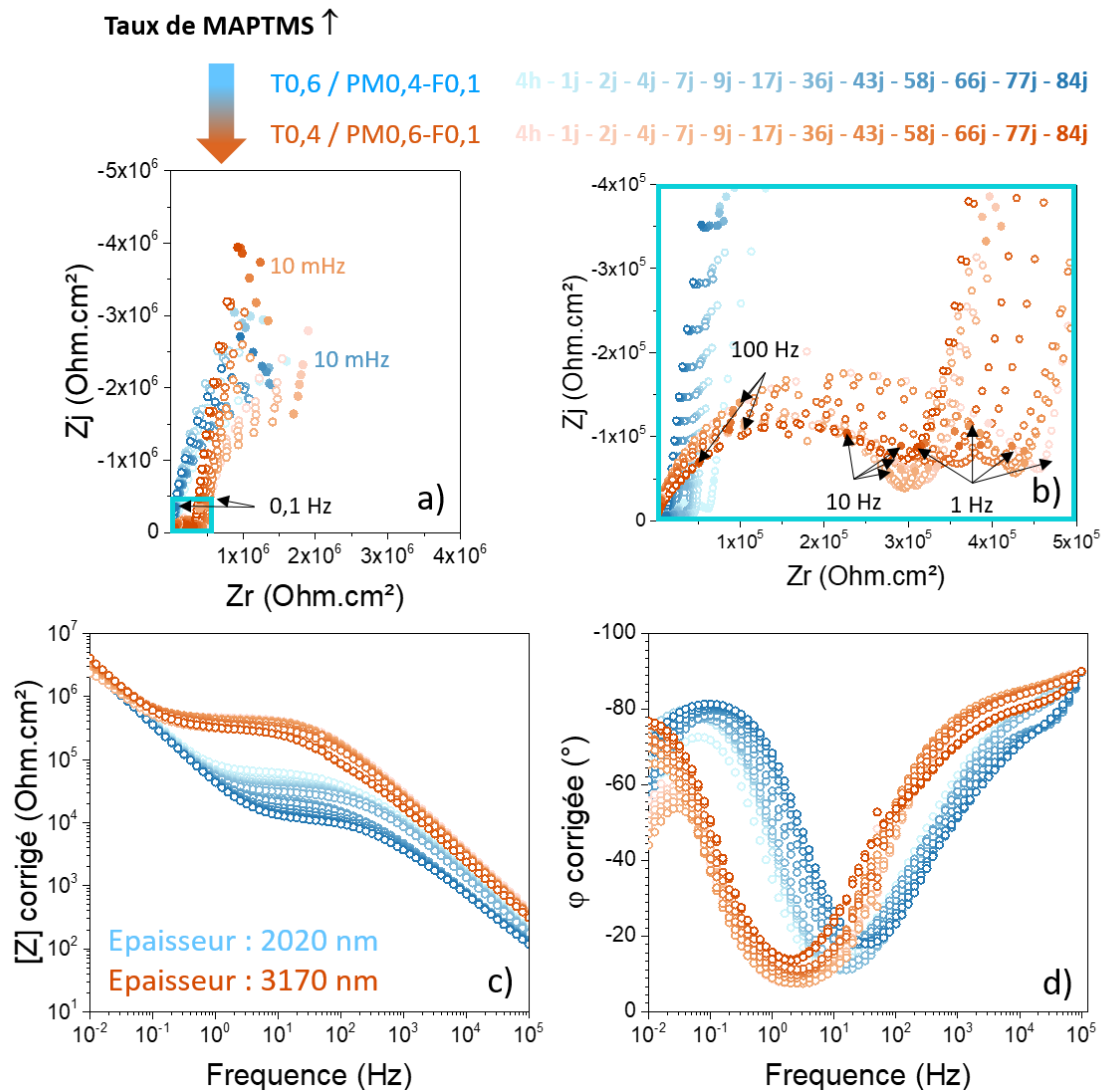


Figure 39 : Spectres d'impédance obtenus pour des échantillons revêtus de films hybrides synthésés en 2 étapes (poli-miroir + prétraitement plasma atmosphérique) : influence du taux de MAPTMS (40 % pour les courbes bleues et 60 % pour les courbes oranges). Représentation de Nyquist (a et zoom en b) et diagrammes de Bode corrigés de la résistance de l'électrolyte (b et c) pour des échantillons immergés dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

Le module basse fréquence (Figure 39 c) identique pour chacune des formulations ne permet pas de différencier clairement leurs pouvoir protecteur. En revanche, le diamètre du premier arc capacitif, plus important pour les courbes orange, suggère une résistance du revêtement riche en MAPTMS (60 %) plus importante (cette observation reste toutefois à nuancer car augmenter la quantité de polymère organique induit une augmentation de l'épaisseur du film).

La simulation des spectres d'impédance grâce au circuit équivalent proposé Figure 31 permet d'estimer pour ces revêtements, la résistance de l'électrolyte dans les pores  $R_{\text{pore}}$ , la résistance de transfert de charge  $R_T$  et les paramètres CPE de la double couche. Les résultats obtenus pour 4 h et 13 jours d'immersion sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Paramètres d'ajustement des revêtements contenant 40 % (bleu) et 40 % (orange) de MAPTMS pour 4 h et 13 jours d'immersion.

Echantillon	Temps d'immersion (jour)	$R_e$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q_{film}$	$\alpha_{film}$	$R_{pore}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q_{dl}$	$\alpha_{dl}$	$C_{dl}$ ( $F.cm^{-2}$ )	$R_T$ ( $\Omega.cm^2$ )
T0,6 / PMO,4-F0,1	0,17	36	$1,17.10^{-7}$	0,75	$6,7.10^4$	$3,7.10^{-6}$	0,94	$2,1.10^{-6}$	$6,2.10^6$
	13	41	$9,7.10^{-8}$	0,80	$3,4.10^4$	$4,1.10^{-6}$	0,95	$2,6.10^{-6}$	$7.10^6$
T0,4 / PMO,6-F0,1	0,17	37	$1,7.10^{-8}$	0,90	$4,6.10^5$	$3,4.10^{-6}$	0,90	$1,3.10^{-6}$	$1,1.10^7$
	13	36	$1,5.10^{-8}$	0,89	$4,4.10^5$	$3,8.10^{-6}$	0,89	$1,3.10^{-6}$	$5,6.10^7$

Encore une fois, la capacité de la double couche  $C_{dl}$  estimée grâce à la formule de Brug (Équation 5) est cohérente avec ce qui est attendu pour une surface partiellement recouverte et la diminution de  $R_{pore}$  au cours du temps d'immersion reflète la pénétration de l'eau et des ions dans le film. Une analyse des données sur les 84 jours d'immersion permettrait de commenter et de comparer plus précisément la stabilité des deux revêtements mais il ressort néanmoins qu'augmenter le taux de MAPTMS (orange) permet une légère amélioration des propriétés ( $R_{pore}$  et  $R_T$  plus importants).

De la même manière que précédemment, le taux de protection de ces revêtements peut être estimé grâce à l'Équation 6. Les résultats présentés dans le Tableau 7 confirment l'amélioration des performances lorsque le taux de MAPTMS est plus important.

Tableau 7 : Estimation des résistances de transfert de charge et des taux de protection des revêtements synthétisés en 2 étapes pour différents taux de MAPTMS (40 % bleu et 60 % orange) après 4 heures et 13 jours d'immersion.

	$R_T$ ( $\Omega.cm^2$ )		$\tau$	
	4 h	13 jours	4 h	13 jours
T0,6 / PMO,4-F0,1	$6,2.10^6$	$7.10^6$	~ 99,71 %	~ 99,3 %
T0,4 / PMO,6-F0,1	$1,1.10^7$	$5,6.10^7$	~ 99,83 %	~ 99,91 %

#### Gonflement et propriétés diélectriques

Comme pour la partie précédente, l'évolution de la constante diélectrique du matériau a été déterminée à partir des représentations en capacité complexe et grâce à la méthodologie détaillée p.231. Les résultats obtenus présentés Figure 40 montrent clairement **que remplacer une partie du TEOS par du MAPTMS limite la prise en eau**. Cette observation est cohérente avec les observations faites précédemment : la pénétration de l'eau dans les zones organiques du revêtement hybride est limitée par rapport à celle dans les zones inorganiques riches en silice.

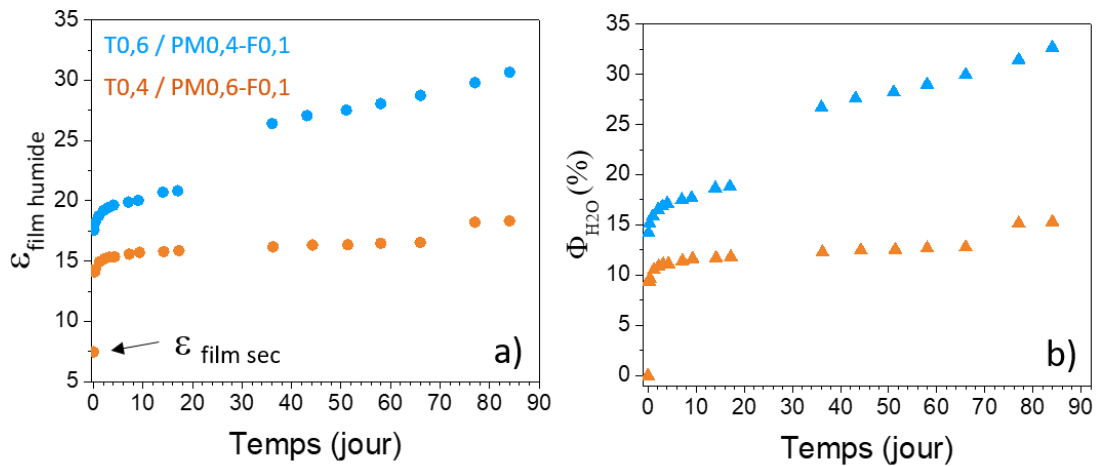


Figure 40 : Evolution de la constante diélectrique  $\epsilon$  de films hybrides synthétisés en 2 étapes en fonction du temps d'immersion pour différents taux MAPTMS (40% (bleu) et 60% (orange)) (a) et fraction volumique d'eau  $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$  correspondante, déterminées à partir d'une loi de mélange linéaire (Équation 7) (b).

### Bilan :

Remplacer une partie du TEOS par du MAPTMS permet d'améliorer le taux de protection (99,91 % contre 99,3 % pour les films contenant respectivement 60 % et 40 % de MAPTMS). Cet effet semble notamment dû à la limitation de la prise en eau des matériaux en présence du polymère organique. Ceci confirme encore une fois la sensibilité du réseau silicique et la nécessité de conserver une part majoritaire de polymère organique dans les revêtements protecteurs.

### V.3. Discussions et conclusions sur les systèmes denses hybrides

Les mesures d'impédance effectuées sur les revêtements hybrides mis au point ont permis de mettre en évidence leurs propriétés protectrices. Les résistances de transfert de charge obtenues grâce à la simulation des spectres et les taux de protection correspondants sont récapitulés dans le Tableau 8 pour les 6 formulations discutées dans cette partie. Notons que les résultats d'impédance du substrat nu pour des durées supérieures à 13 jours auraient permis de suivre l'évolution du taux de protection des revêtements durant des temps d'immersion plus longs.

Tableau 8 : Comparaison des résistances de transfert de charge  $R_T$  et des taux de protection  $\tau$  (%) correspondants après 4 heures et 13 jours pour les différents échantillons discutés dans ce chapitre.

	Echantillon	4 heures		13 jours	
		$R_T$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\tau$ (%)	$R_T$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\tau$ (%)
	Substrat nu	$1,8 \cdot 10^4$	-	$4,9 \cdot 10^4$	-
Synthèses 2 étapes	T0,4 / PM0,6-F0,1	$1,1 \cdot 10^7$	99,84	$5,6 \cdot 10^7$	99,97
	T0,6 / PM0,4-F0,1	$6,2 \cdot 10^6$	99,71	$7 \cdot 10^6$	99,3
	T0,4 / MT0,2 / PM0,4-F0,1	$1,6 \cdot 10^7$	99,89	$3,7 \cdot 10^7$	99,95
	T0,2 / MT0,4 / PM0,4-F0,1	$3,3 \cdot 10^7$	99,95	-	-
Synthèses 1 étape	T0,4 / MT0,2 / M0,4-F0,1	$1,1 \cdot 10^5$	83,64	$2,8 \cdot 10^5$	79,4
	T0,2 / MT0,4 / M0,4-F0,1	$2,5 \cdot 10^5$	92,7	$1,7 \cdot 10^6$	97,1

Pour les synthèses en 1 étape, la protection reste très limitée et peut être expliquée par la couverture partielle de l'alliage, diminuant la surface active sensible à la corrosion. En revanche, aucune signature du revêtement n'est détectée, confirmant sa sensibilité à la prise en eau et sa porosité résiduelle assez importante.

Pour les synthèses en 2 étapes, des revêtements plus denses, présentant un comportement diélectrique protègent l'alliage de manière bien plus efficace. Les propriétés protectrices sont d'autant plus importantes que le taux de fonctions méthyles dans le réseau silicique est important. Les tests réalisés jusqu'à 84 jours d'immersion prouvent la stabilité des films, du moins dans l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M utilisé.

Des circuits équivalents assez simples ont été utilisés pour simuler les spectres obtenues, évaluer les paramètres associés au processus faradique (résistances de transfert de charge, capacité de la double couche) et les caractéristiques des revêtements (résistance, capacité). Pour la quasi-totalité des échantillons, les paramètres d'ajustement obtenus sont cohérents avec la littérature et permettent d'expliquer l'évolution de la corrosion de l'alliage avec le temps d'immersion. Notons toutefois que pour les revêtements de formulation T0,2 / MT0,4 / PM0,4-F0,1 synthétisés en 2 étapes et présentant les performances les plus intéressantes, un ajustement du circuit équivalent, intégrant une composante diffusionnelle semble nécessaire. Une analyse plus poussée des données, en particulier

grâce à une comparaison des modèles de Young ou en loi de puissance pourraient aussi permettre d'obtenir une meilleure définition des caractéristiques des matériaux, tout en donnant un sens physique au comportement CPE (pour le modèle en loi de puissance).

Cependant, simplement grâce à la comparaison des spectres d'impédance obtenus pour les deux voies de synthèse, il apparaît déjà clairement que la **présence de polymères organique est indispensable pour apporter des propriétés barrières satisfaisantes**. En plus des spectres d'impédance classiques, l'analyse conjointe des données d'impédance en représentation en capacité complexe et des épaisseurs déterminées en ellipsométrie, a permis de déterminer les constantes diélectriques des matériaux hybrides. L'évolution de ces constantes diélectriques au cours du temps d'immersion, signe de la pénétration de l'eau dans les revêtements ainsi mis en évidence quelques tendances :

- La prise en eau est limitée lorsqu'une partie du TEOS est remplacée dans le réseau silicique par du MTES, plus hydrophobe.
- La prise en eau est limitée lorsqu'une partie du TEOS est remplacée dans le réseau silicique par du MAPTMS, contribuant à la formation du réseau organique.
- A taux de TEOS constant, la prise en eau n'est pas affectée par une modification du réseau poly-méthacrylate par des fonctions fluorées.

De manière cohérente avec les observations faites dans le chapitre 2 grâce aux analyses ellipsométriques, le réseau hybride obtenu grâce à la synthèse en 2 étapes semble caractérisé par une certaine **ségrégation de phase** ; un **réseau riche en silice d'hydrophilie modulable grâce à l'ajout de MTES, dans lequel l'eau semble pénétrer préférentiellement** et un **réseau organique plus hydrophobe jouant un rôle plus marqué dans les propriétés barrières**. En d'autres termes, pour obtenir des propriétés barrières satisfaisantes, il est nécessaire de limiter la présence de réseau silicique et de maximiser la quantité de polymère organique. Le TEOS, ajouté pour améliorer l'adhésion et les propriétés mécaniques ne semble pas parfaitement adapté aux revêtements anticorrosion.

Ces observations sont en accord avec la littérature. En effet, les revêtements hybrides sont souvent synthétisés à partir de phases organiques déjà polymérisées<sup>33,34,35</sup>. Sans parler de revêtements sol gel, de nombreuses études sont réalisées uniquement sur les revêtements organiques, c'est d'ailleurs pour rappel, cette option qui a été choisi industriellement (chapitre 1).

Un aspect qui a assez peu été commenté durant ce chapitre mais qui joue très probablement un rôle négatif dans les résultats obtenus est la **problématique d'adhésion**. En effet, malgré les traitements plasma effectués pour activer la surface, il est arrivé à plusieurs reprises que le revêtement se feuillette et se détache du substrat en sortant de la cellule électrochimique. Les causes de ce comportement, qui n'est pas systématique, n'ont pas été clairement identifiées mais il semble évident que les

performances obtenues en soient affectées. Malgré cette problématique, les modules basse fréquence atteignent des valeurs de l'ordre de  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour les meilleures formulations. Cependant, elles n'ont rien de comparable aux performances de revêtements type époxy, bien plus épais et utilisés en tant que primaire de peinture.

Pour évaluer de manière plus pertinente les performances des revêtements anticorrosion, il est classique d'effectuer des mesures dans des électrolytes plus agressifs contenant des chlorures ou des tests de durabilité dans des enceintes de brouillard salin (test normalisé permettant d'évaluer la résistance à la corrosion ; enceinte humide saturée en NaCl). Les mesures réalisées dans NaCl 0,5 M durant ces travaux de thèse ont cependant conduit à la dégradation rapide (en quelques jours) des meilleurs revêtements, preuve que leurs performances demandent encore à être améliorées.

Si l'on compare les résultats obtenus à ceux trouvés dans la littérature sur des revêtements hybrides synthétisés par voie sol-gel, les performances restent toutefois parfaitement acceptables. Musiani *et al.*<sup>22</sup> s'intéressent par exemple aux propriétés de revêtements d'environ  $20 \mu\text{m}$  à base de GPTES (3-Glycidioxypropyl-triéthoxysilane), de TEOS, de PAA (polyaminoamide) et d'un composé époxy. Les spectres d'impédance présentés après 48 h d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M sont très similaires à ceux obtenus pour les revêtements riches en MTES (synthèse 2 étapes) présentés dans ce manuscrit ( $|Z|_{\text{BF}} = 3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Bien que le circuit équivalent proposé par les auteurs soit différent de celui utilisé dans ce manuscrit, les valeurs de résistance  $R_{\text{pore}}$  de l'ordre de  $2 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  sont semblables à celles déterminées pendant ce travail. D'autres travaux présentent des résultats comparables mais pour des mesures dans NaCl, plus agressif<sup>36,37</sup>. Notons cependant que les revêtements présentés dans la littérature ont souvent des épaisseurs supérieures à  $10 \mu\text{m}$ . D'autre part, les auteurs se contentent parfois de présenter les résultats correspondant aux premières heures d'immersion, négligeant les problématiques de durabilité<sup>38</sup>. Si l'on garde à l'esprit que ce type de matériaux hybride a plutôt pour but de remplacer une couche de conversion chromique dans un système multicouche; les résultats obtenus durant cette thèse, en particulier pour les revêtements les plus performants, sont comparables avec ceux trouvés dans la littérature.

Pour finir, notons que ce chapitre s'est centré sur la comparaison de 8 formulations différant par leur voie de synthèse, le taux de MTES, de MAPTMS ou de TFEMA. L'étude de l'influence des précurseurs peut cependant aller beaucoup plus loin. Pour les formulations à base de TEOS ou de MAPTMS qui ont servi de base à ce travail, des précurseurs bis-sililés et à base de zirconium ont aussi été étudiés. Les performances légèrement moins intéressantes que celles obtenues avec le MTES et les problèmes de reproductibilité n'ont pas rendu pertinent la présentation des résultats dans ce manuscrit.

## VI. Systèmes bicouches

Après avoir étudié indépendamment les performances des revêtements mésostructurés et denses, les meilleures formulations pour chacune d'elles ont été sélectionnées pour mettre au point un revêtement bicouches. L'objet de cette dernière partie est donc de présenter les résultats préliminaires obtenus sur ce type de système.

### Protocole

- Les 6 films mésostructurés de formulation T0,4 / MT0,6 (avec F127 et Brij 58 et différents taux de BTA) sont préparés selon le protocole détaillé dans la partie IV. Ils sont ensuite recuits 24 h à 130 °C.
- Les solutions de formulation T0,2 / MT0,4 / PM0,4-F0,1 ont été synthétisées selon le protocole détaillé p136. Les films ont ensuite été déposés sur les films mésostructurés (ayant subi l'étape de recuit) avant d'être consolidés sous traitement UV pendant 10 minutes.

La Figure 41 présente une coupe en tranche obtenue sur un échantillon déposé sur substrat de silicium. Il est possible de noter l'homogénéité des films et les épaisseurs typiquement obtenues pour ce type de formulation. Aucun problème d'adhésion entre les couches n'est détecté pendant le dépôt (pas de démouillage de la surcouche) et aucun défaut majeur n'est visible au SEM FEG.

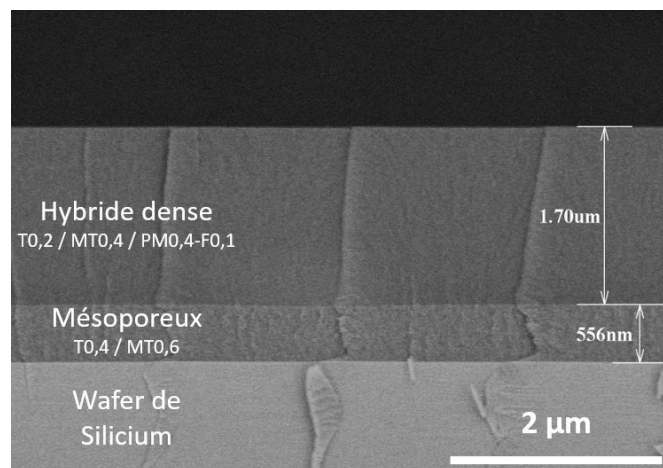


Figure 41 : Coupe en tranche permettant de visualiser l'épaisseur typique des couches mésoporeuses et denses dans un système bicouche. Image SEM-FEG, 1,6kV, 3,1 mm x 20,0k SE(U).

### Analyse des diagrammes d'impédance

Les mesures d'impédance ont été effectuées jusqu'à 71 jours d'immersion dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M pour les 6 échantillons en parallèle. Il se trouve cependant que les performances de ces revêtements ne sont pas aussi bonnes qu'attendu. En effet, les échantillons comportant un film mésostructuré à base de

F127 voient leurs modules basse fréquence baisser de  $3,3 \cdot 10^6$  à  $2,6 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  entre 1 et 71 jours d'immersion, quelle que soit le taux de BTA. Contrairement aux observations faites sur les films mésostructurés seuls, ce sont ici les bicouches à base de Brij 58 qui présentent des propriétés légèrement supérieures. Comme il est possible de le voir sur les spectres d'impédance Figure 42, ces dernières se dégradent cependant assez rapidement, malgré la présence d'une surcouche riche en MTES.

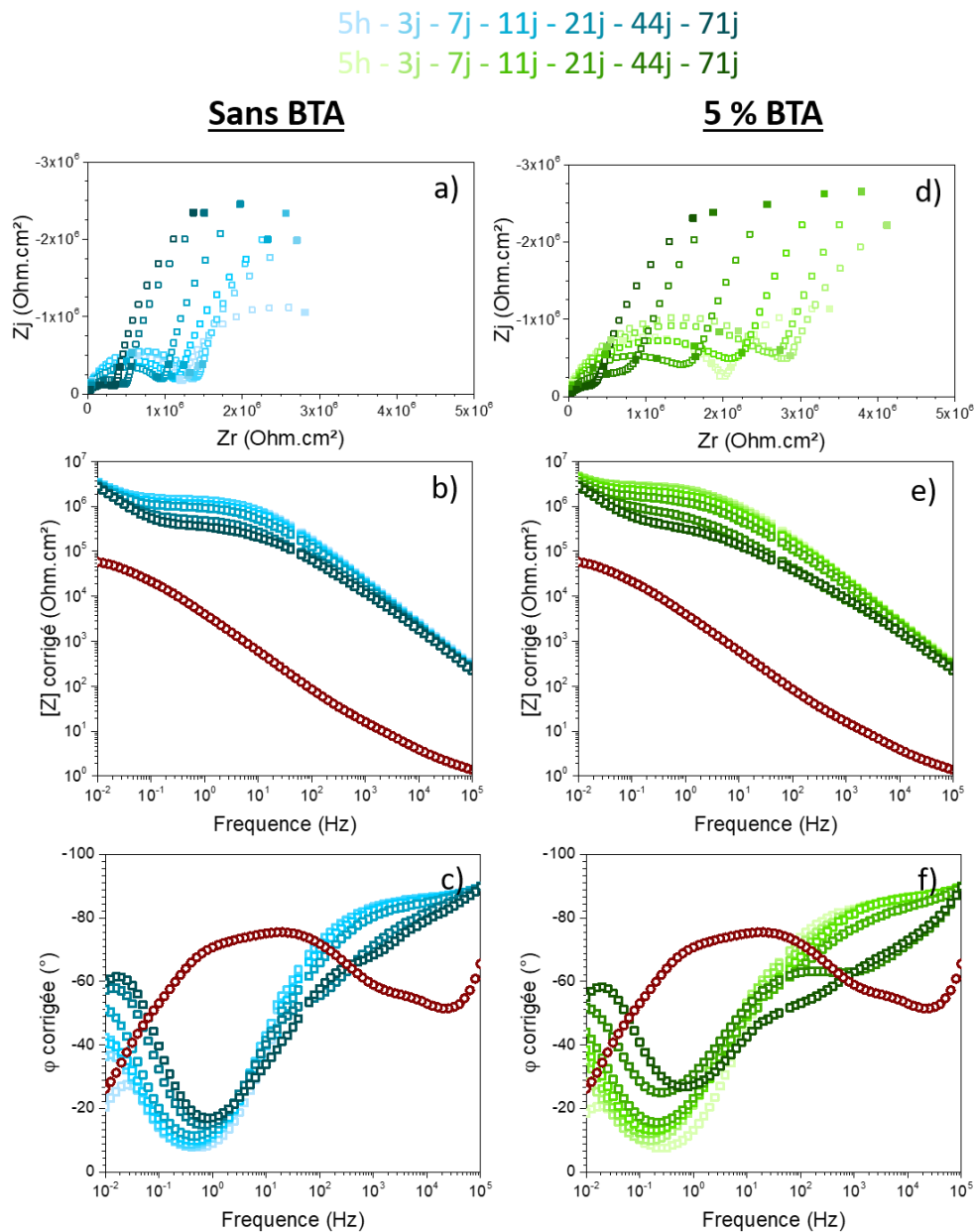


Figure 42 : Spectres d'impédance obtenus pour des échantillons revêtus de films bicouches : T0,4 / MT0,6 – Brij58 en tant que sous couche mésoporeuse et T0,2 / MT0,4 / PM0,4-F0,1 en tant que sur couche dense (décapage sococlean / socosurf de la surface avant dépôt) : influence du taux de BTA incorporé dans la couche mésoporeuse (0 % à gauche et 5% à droite). Représentation de Nyquist (a, d) et diagrammes de Bode (b, c, e, f) corrigés de la résistance de l'électrolyte (b, c, e, f) pour des échantillons immergés dans une solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Les courbes marron correspondent au substrat nu ayant subi le même traitement de surface, après 20 jours d'immersion dans les mêmes conditions.



L'aspect des spectres d'impédance est assez similaire à celui obtenu pour les films denses. Comme attendu, la signature la plus importante est donc celle de la surcouche. Sur les diagrammes de Nyquist, sont ainsi visibles une première boucle capacitive correspondant à la capacité du revêtement (surcouche) et une seconde à plus basse fréquence pouvant être attribuée à la capacité de la double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge. La comparaison avec les spectres du substrat nu confirment le pouvoir protecteur de ce système bicouche, cependant l'évolution des courbes au cours du temps d'immersion laisse supposer que les échantillons sont moins protecteurs et moins stables dans le temps que les films denses synthétisés en 2 étapes (partie V.1.2). Bien qu'aucune zone de démoillage entre les deux couches ne soit détectable à l'œil ou au microscope, il est probable qu'un problème d'adhésion soit en partie responsable de ce comportement. La sous-couche mésoporeuse adhérait mal au substrat métallique peut aussi déstabiliser la surcouche. Finalement il est important de noter que le sol-gel et donc les formulations mises au point pendant cette thèse, sont assez sensibles aux conditions ambiantes (humidité, température, etc.). Bien que les résultats soient globalement reproductibles, une faiblesse dans le réseau de la surcouche dense expliquant les performances moins protectrices n'est pas à exclure.

D'autre part, il n'y a aucune différence notable entre les revêtements avec et sans BTA. La présence de l'inhibiteur dans le revêtement n'est donc pas réellement mise en évidence. Il est aussi possible que la quantité présente à l'interface ne soit pas suffisante pour influencer les diagrammes d'impédance. Cet inhibiteur a aussi pu diffuser dans l'électrolyte ou être partiellement retiré du film lors de l'étape de recuit. Dans tous les cas, il est possible de conclure qu'ajouter cette quantité d'inhibiteur, dans ces conditions (directement dans la matrice) n'est pas du tout suffisant pour que l'alliage bénéficie de son action contre la corrosion.

### Bilan :

Les premiers résultats sur les revêtements bicouches suggèrent que ces matériaux sont moins protecteurs et moins stables dans le temps que les revêtements denses seuls (de formulation comparable à la surcouche). Ceci met en évidence des problèmes (adhésion métal / sous-couche, adhésion entre les couches, restructuration et ségrégation de phase durant l'étape de recuit,...) dont la sous-couche mésoporeuse semble responsable.

L'action de la BTA incorporée dans la matrice jusqu'à 15 % molaire par rapport au silicium n'a pas été détectée.

## VII. Conclusion générale du chapitre

Ce dernier chapitre de thèse s'est consacré à l'étude des caractéristiques électrochimiques des formulations à base de TEOS, de MTES, de MAPTMS et de TFEMA, mises au point dans le chapitre précédent. Toutefois, afin de pouvoir analyser correctement les revêtements déposés sur l'alliage 2024 T3, le matériau nu a dans un premier temps été caractérisé. La première partie de ce chapitre est donc consacrée au modèle ellipsométrique mis au point pour illustrer les propriétés optiques de cet alliage hétérogène, ainsi qu'à la méthodologie suivie pendant cette thèse pour déterminer précisément l'épaisseur et l'indice de réfraction de chaque revêtement déposé. Les caractéristiques de l'alliage non protégé ont ensuite été analysées par électrochimie. La spectroscopie d'impédance a permis de mettre en évidence la présence de la couche d'oxyde d'une épaisseur d'environ 5 nm présentant un comportement CPE en haute fréquence. Les analyses réalisées dans différentes conditions ont permis de mettre au point un modèle de circuit électrique équivalent cohérent avec la littérature et permettant d'accéder aux paramètres associés au processus faradique (capacité de la double couche, résistance de transfert de charge) ainsi qu'aux caractéristiques du film d'oxyde selon une loi de puissance (paramètres CPE, profils de résistivité dans le film).

L'objectif était ensuite de mettre au point un revêtement bicouche, composé d'un matériau mésostructuré susceptible d'accueillir et de faciliter la diffusion d'inhibiteurs de corrosion, ainsi que d'une surcouche protectrice plus dense possédant des propriétés barrières à la diffusion des espèces corrosives. Afin d'en optimiser les propriétés, les caractéristiques électrochimiques de chacune de ces couches ont dans un premier temps été étudiées indépendamment.

Les revêtements mésostructurés d'environ 600 nm d'épaisseur et présentant une mésoporosité importante ne sont pas vraiment adaptés aux mesures de propriétés anticorrosion. Cependant, les analyses électrochimiques ont permis de mettre en évidence quelques particularités ; par exemple, qu'introduire des charges (pour limiter la diffusion des chlorures) via des fonctions organiques comme les sulfonates n'était pas adapté. En effet, les précurseurs limitent la condensation du réseau rendent le système plus flexible et bien plus hydrophile. En présence de revêtements à base de sulfonates, la corrosion de l'alliage se trouve donc exacerbée.

Une alternative aux fonctions organiques qu'il serait intéressant de tester pourrait être de modifier les charges de surfaces intrinsèques de la matrice de silicium en ajoutant un autre précurseur à base de zirconium comme le TPOZ (tétrapropoxyde de zirconium). En effet, des travaux comme ceux de Collila

*et al.*<sup>39</sup> ont mis en évidence qu'introduire ce précurseur permettait d'augmenter le caractère acide de Brønsted de la silice, et ainsi de générer une plus grande densité de charges négatives de surface (dans les conditions d'utilisation proches de la neutralité). De plus, le zirconium est connu pour améliorer la dureté des matériaux<sup>40</sup>; dans l'optique de synthétiser des revêtements durables, résistants aux contraintes mécaniques, il pourrait donc être intéressant d'explorer de manière plus approfondie l'effet de ce précurseur. De la même façon, il serait intéressant de suivre l'évolution des propriétés mécaniques des revêtements avant et après immersion. Des mesures de nanoindentation en immersion peuvent aussi être envisagées. En effet, une corrélation SIE, ellipsométrie et nanoindentation pourrait apporter un éclairage supplémentaire.

En revanche, des films relativement hydrophobes à base de TEOS (40 %) et de MTES (60 %) semblent plus adaptés, ce sont donc eux qui ont été conservés pour les analyses d'impédance. Cependant, la mésoporosité importante et contradictoire avec les propriétés barrières n'a pas permis de mettre en évidence de propriétés anticorrosion satisfaisantes. Concernant l'effet des inhibiteurs de corrosion, la BTA introduite sous forme moléculaire directement dans le revêtement mésostructuré ne suffit pas à améliorer de manière notable les propriétés anticorrosion des revêtements. Ce résultat peut être expliqué par la quantité trop faible de molécules présentes ou éventuellement par leur relargage dans l'électrolyte. Les interactions défavorables que les molécules pourraient avoir avec la matrice<sup>41</sup> ne sont pas non plus à négliger. Il existe cependant de nombreux moyens d'améliorer ces résultats préliminaires, notamment en favorisant l'incorporation de ces espèces dans la matrice grâce à leur encapsulation dans des nanoparticules inorganiques poreuses, des capsules polymériques,... De nombreux travaux ont ainsi été effectués dans le domaine, en favorisant notamment le relargage contrôlé des inhibiteurs grâce aux variations locales de pH ou d'humidité<sup>42-46</sup>. Finalement, l'utilisation de couples d'inhibiteurs ayant un effet synergique<sup>47</sup> est clairement à envisager lorsqu'il s'agit de réfléchir à un système durable.

D'autre part, les analyses d'impédance réalisées sur les revêtements hybrides denses ont pointé du doigt la nécessité d'employer des **polymères organiques déjà polymérisés** pour limiter le passage de l'eau. En effet, pour des formulations identiques, il s'est avéré que les revêtements synthétisés en 2 étapes présentaient des performances bien supérieures à celles obtenues pour les échantillons synthétisés en 1 étape, pour lesquels les méthacrylates sont majoritairement présents sous forme monomérique.

Dans l'optique d'obtenir des matériaux durables, il est donc préférable d'utiliser des résines déjà polymérisées qui confèrent les propriétés barrières plutôt que des précurseurs moléculaires. C'est

d'ailleurs ce type de système qui possède les meilleures performances (systèmes commerciaux comme les primaires à base époxy). Conserver une partie inorganique reste cependant un moyen de favoriser l'accroche chimique des revêtements tout en améliorant leurs propriétés mécaniques. De plus, l'affinité pour l'eau de ce type de réseau peut être modulée grâce à l'ajout de fonctions hydrophobes. L'approche discutée pour les films mésoporeux et selon laquelle il serait possible de moduler les charges intrinsèques de la matrice grâce à l'ajout de TPOZ pour limiter le passage des chlorures par une action électrostatiques est aussi valable pour les films denses. D'autant plus que les précurseurs à base de zirconium permettent d'améliorer la dureté des matériaux.

Malgré l'optimisation indépendante des performances de chacune des couches, les systèmes bicouches ne présentent pas de propriétés vraiment intéressantes. Bien qu'il soit nécessaire de réitérer l'expérience afin de s'assurer qu'un aléa expérimental ne soit pas responsable de ces résultats, il semble que la sous couche mésoporeuse soit le point faible de ce revêtement. En effet, des tendances à la ségrégation de phase (opacification des échantillons), durant l'étape de recuit ont été détectées. Des échantillons de formulation similaire mais sans tensioactifs pourraient être synthétisés afin de déterminer si ce phénomène peut leur être attribué. Le rôle des interfaces n'est pas non plus à négliger, en effet ce phénomène n'est jamais observé sur substrat de silicium.

D'un point de vue méthodologique, grâce au modèle optique mis au point, il a été possible de déterminer précisément les épaisseurs de tous les revêtements et ainsi, grâce aux mesures de capacité obtenues en impédance, de remonter aux valeurs de constante diélectrique de ces matériaux. Leur évolution avec le temps d'immersion a mis en évidence la limitation de la prise en eau en présence de fonctions méthyles, en accord avec les résultats obtenus en ellipsométrie. Grâce à l'ellipsométrie et à l'impédance, un lien entre la prise en eau, les propriétés protectrices et la microstructure des matériaux étudiée dans le chapitre 2 a donc été mis en évidence.

Durant ces travaux, la **reproductibilité des résultats** a été vérifiée en réitérant les analyses sur différents lots d'échantillons, en particulier pour les revêtements denses synthétisés en 2 étapes, présentant les propriétés les plus intéressantes. Les mesures de prise en eau effectuées grâce à l'impédance confirment les résultats obtenus en ellipsométrie : les échantillons de formulation comparable conduisent à des constantes diélectriques identiques. La robustesse des synthèses et la validité des résultats ont ainsi été confirmées. Cependant, quelques essais infructueux ont aussi permis de pointer du doigt la sensibilité du sol gel aux conditions ambiantes (température, humidité,...) et des problèmes d'adhésion. En effet, il est important de noter que tout au long de cette étude, et malgré l'utilisation de précurseurs alcoxy-silanes, des **problèmes d'adhésion** ont été rencontrés. L'étape de polissage poli miroir, nécessaire aux analyses ellipsométriques, renouvelle la couche d'oxyde native

---

qui se trouve être assez hydrophobe et supprime toute adhésion mécanique/physique du revêtement. Pour tenter de remédier à cette problématique, des étapes d'activation plasma ont été utilisées afin de maximiser le taux d'hydroxyles de surface et de favoriser l'accroche covalent des revêtements. Cette approche qui a parfois permis d'améliorer grandement les résultats a aussi rencontré des problèmes de reproductibilité.

## Références

1. Nguyen, A. S. *et al.* Impedance study of the influence of chromates on the properties of waterborne coatings deposited on 2024 aluminium alloy. *Corros. Sci.* **109**, 174–181 (2016).
2. Benoit, M. *et al.* Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals. *Electrochim. Acta* **201**, 340–347 (2016).
3. Le Pen, C., Vuillemin, B., Van Gils, S., Terryn, H. & Oltra, R. In-situ characterisation of organosilane film formation on aluminium alloys by electrochemical quartz crystal microbalance and in-situ ellipsometry. *Thin Solid Films* **483**, 66–73 (2005).
4. Franquet, A., Terryn, H. & Vereecken, J. Composition and thickness of non-functional organosilane films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films* **441**, 76–84 (2003).
5. De Graeve, I., Vereecken, J., Franquet, A., Van Schaftinghen, T. & Terryn, H. Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. *Prog. Org. Coatings* **59**, 224–229 (2007).
6. Campestrini, P., Böhm, S., Schram, T., Terryn, H. & Wit, J. H. W. De. Study of the formation of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminum alloy using spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films* **410**, 76–85 (2002).
7. Cabral, A., Correia, J. P. & Ferreira, M. G. S. Influence of the Deposition Parameters on the Properties of Bis-Triethoxysilylpropyl] Tetrasulphide (BTESPT) Layers on AA2024-T3 – An Ellipsometric Study. *Mater. Sci. Forum* **514–516**, 682–686 (2009).
8. Palik, E. D. *Handbook of optical constants of solids*. (1997).
9. Franquet, A. *et al.* Determination of the thickness of thin silane films on aluminum surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films* **384**, 37–45 (2001).
10. JORCIN, J.-B. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu. *Revue d'Économie Régionale & Urbaine* (2007). doi:10.3917/ru.071.0139
11. Nguyen, A. S. *et al.* Determination of water uptake in organic coatings deposited on 2024 aluminium alloy: Comparison between impedance measurements and gravimetry. *Prog. Org. Coatings* **112**, 93–100 (2017).
12. Orazem, M. E. & Tribollet, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Analysis* 560 (2008). doi:10.1021/ac102467a
13. Tran, T. T. M., Tribollet, B. & Sutter, E. M. M. New insights into the cathodic dissolution of aluminium using electrochemical methods. *Electrochim. Acta* **216**, 58–67 (2016).
14. Brug, G. J., Van den Eeden, A. L. G., Sluyters-Rehbach, M. & Sluyters, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J. Electroanal. Chem.* **176**, 275–295 (1984).

15. Figueira, R. B., Silva, C. J. R. & Pereira, E. V. Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *J. Coatings Technol. Res.* **12**, 1–35 (2014).
16. SOCOSURF TCS / SOCOSURF PACS sans Cr(VI) homologués par Liebherr-Aerospace et Collins Aerospace. Available at: <https://www.socomore.fr/actualites/socosurf-tcs-socosurf-pacs-sans-crvi-homologues-par-liebherr-aerospace-et-collins-aerospace/>. (Accessed: 4th April 2019)
17. Galvele, J. R. *Pitting Corrosion. Corrosion: Aqueous Processes and Passive Films* **23**, (ACADEMIC PRESS INC. (LONDON) LTD, 1983).
18. Boisier, G. Nouvelles voies d’inhibition de la corrosion de l’alliage d’aluminium 2024 plus respectueuses de l’environnement : applications aux couches d’anodisation colmatées. *Thèse de doctorat, université de Toulouse* (Université de Toulouse, 2008). doi:2008INPT024G
19. Recloux, I., Mouanga, M., Druart, M. E., Paint, Y. & Olivier, M. G. Silica mesoporous thin films as containers for benzotriazole for corrosion protection of 2024 aluminium alloys. *Appl. Surf. Sci.* **346**, 124–133 (2015).
20. Monget, J. Elaboration et caractérisation de revêtements fonctionnels hybrides pour l’aéronautique. (université Pierre et Marie Curie, 2010).
21. Orazem, M. & Tribollet, B. Electrochemical impedance spectroscopy. 1–16 (2008).
22. Musiani, M., Orazem, M. E., Pébère, N., Tribollet, B. & Vivier, V. Determination of resistivity profiles in anti-corrosion coatings from constant-phase-element parameters. *Prog. Org. Coatings* **77**, 2076–2083 (2014).
23. Macedo, M. C. S. S. *et al.* Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. *Corros. Sci.* **51**, 1322–1327 (2009).
24. Barral, G., Diard, J. P., Le Gorrec, B. & Montella, C. Impédance de diffusion - Expression generale et applications. in *12ème Forum sur les Impédances Electrochimiques* (1999).
25. Fiaud, C. Inhibiteurs de corrosion. *Tech. l’Ingenieur* **M160**, 1–14 (1990).
26. Amand, S. *et al.* Constant-phase-element behavior caused by inhomogeneous water uptake in anti-corrosion coatings. *Electrochim. Acta* **87**, 693–700 (2013).
27. Hirschorn, B. *et al.* Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochim. Acta* **55**, 6218–6227 (2010).
28. Hirschorn, B. *et al.* Constant-Phase-Element Behavior Caused by Coupled Resistivity and Permittivity Distributions in Films. I.Theory. *J. Electrochem. Soc.* **157**, C452–C457 (2010).
29. Vosgien Lacombe, C., Bouvet, G., Trinh, D., Mallarino, S. & Touzain, S. Water uptake in free films and coatings using the Brasher and Kingsbury equation : a possible explanation of the different values obtained by electrochemical impedance spectroscopy and gravimetry. *Electrochim. Acta* **231**, 162–170 (2017).
30. Brasher, D. M. & Kingsbury, A. H. Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake. *Journal of Applied Chemistry* **4**, 62–72 (1954).

31. Castela, A. S. & Simões, A. M. An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation. *Corros. Sci.* **45**, 1631–1646 (2003).
32. Barret-Vavin, V. Revêtements hybrides pour la protection de matériaux composites. (Université Pierre et Marie Curie, 2016).
33. Ni, L. *et al.* Direct-to-metal UV-cured hybrid coating for the corrosion protection of aircraft aluminium alloy. *Corros. Sci.* **89**, 242–249 (2014).
34. Yuan, X., Yue, Z. F., Chen, X., Wen, S. F. & Li, L. Effect of mixture ratio on water uptake and corrosion performance of silicone-epoxy hybrid coatings coated 2024 Al-alloy. *Prog. Org. Coatings* **78**, 168–175 (2015).
35. Jiang, M., Wu, L., Hu, J. & Zhang, J. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Part 1 : Improved corrosion performance. *Corros. Sci.* **92**, 118–126 (2015).
36. Zheludkevich, M. L. *et al.* Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance. *Electrochim. Acta* **51**, 208–217 (2005).
37. Yasakau, K. A., Zheludkevich, M. L., Karavai, O. V. & Ferreira, M. G. S. Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024. *Prog. Org. Coatings* **63**, 352–361 (2008).
38. Zheludkevich, M. L., Serra, R., Montemor, M. F., Salvado, I. M. M. & Ferreira, M. G. S. Corrosion protective properties of nanostructured sol – gel hybrid coatings to AA2024-T3. *surfa* **200**, 3084–3094 (2006).
39. Colilla, M. *et al.* Advanced Drug Delivery Vectors with Tailored Surface Properties Made of Mesoporous Binary Oxides Submicronic Spheres. *Chem. Mater.* **22**, 1821–1830 (2010).
40. Melia, G. *et al.* Investigation of the mechanical and thermal fatigue properties of hybrid sol – gel coatings applied to AA2024 substrates. *J. Coatings Technol. Res.* (2016). doi:10.1007/s11998-016-9821-5
41. Raps, D. *et al.* Electrochemical study of inhibitor-containing organic-inorganic hybrid coatings on AA2024. *Corros. Sci.* **51**, 1012–1021 (2009).
42. Snihirova, D., Lamaka, S. V., Taheri, P., Mol, J. M. C. & Montemor, M. F. Comparison of the synergistic effects of inhibitor mixtures tailored for enhanced corrosion protection of bare and coated AA2024-T3. *Surf. Coatings Technol.* **303**, 342–351 (2016).
43. Zadeh, M. A., Tedim, J., Zheludkevich, M., Zwaag, S. Van Der & Garcia, S. J. Synergetic active corrosion protection of AA2024-T3 by 2D- anionic and 3D- cationic nanocontainers loaded with Ce and mercaptobenzothiazole. *Corros. Sci.* **135**, 35–45 (2018).
44. Skorb, B. E. V, Fix, D., Andreeva, D. V, Mo, H. & Shchukin, D. G. Surface-Modified Mesoporous SiO<sub>2</sub> Containers for Corrosion Protection. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2373–2379 (2009).
45. Shi, H., Wu, L., Wang, J., Liu, F. & Han, E. Sub-micrometer mesoporous silica containers for active protective coatings on AA 2024-T3. *Corros. Sci.* **127**, 230–239 (2017).



- 
46. Ulateo, S. B., Rajan, R., Pancrecius, J. K., Rajan, T. P. D. & Pai, B. . Developments in smart anticorrosive coatings with multifunctional characteristics. *Prog. Org. Coatings* **111**, 294–314 (2017).
  47. Marcelin, S. & Pébère, N. Synergistic effect between 8-hydroxyquinoline and benzotriazole for the corrosion protection of 2024 aluminium alloy : A local electrochemical impedance approach. *Corros. Sci.* **101**, 66–74 (2015).

## Conclusion générale



L'aéronautique qui nécessite l'utilisation de matériaux légers et mécaniquement résistants utilise beaucoup les alliages d'aluminium répondant à ces contraintes. Ces derniers présentent cependant une microstructure hétérogène les rendant très sensibles à la corrosion. Les systèmes de protection aujourd'hui utilisés sont composés d'espèces à base de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , classé CMR par la réglementation européenne. Une thématique de recherche ayant pris énormément d'ampleur ces dernières années est donc le développement de nouveaux revêtements anticorrosion, exempt de chromates. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse, une attention particulière ayant été portée à l'alliage 2024 T3.

Deux approches sont généralement suivies dans la littérature sur les revêtements anticorrosion. La première consiste à synthétiser des films barrières à la diffusion des espèces agressives. La seconde concerne la synthèse de revêtements dit « actifs », encapsulant des inhibiteurs de corrosion moins toxiques que le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . D'un point de vue synthèse de matériaux, ces deux approches complémentaires peuvent cependant sembler antagonistes. En effet, pour limiter la diffusion des espèces corrosives, des systèmes denses, fortement réticulés et plutôt hydrophobes sont généralement nécessaires. Au contraire, l'acheminement des inhibiteurs de corrosion du cœur du revêtement jusqu'à la surface du métal nécessite des chemins de diffusion préférentiels, qui peuvent être incompatibles avec les propriétés barrières. Pour essayer de répondre à cette problématique, deux types de revêtements ont été étudiés durant cette thèse :

- Des **revêtements mésostructurés** synthétisés à base de TEOS et de MTES, susceptibles d'accueillir et de faciliter la diffusion d'inhibiteurs de corrosion. Ces matrices ont aussi été fonctionnalisées par des fonctions sulfonates chargées négativement, afin d'en étudier l'effet en tant que barrière électrostatique à la diffusion des chlorures.
- Des **revêtements hybrides interpénétrés** à base de TEOS, de MTES et de MAPTMS, supposés jouer le rôle de films barrière. En les déposant sur les revêtements mésoporeux, nous avons ainsi imaginé un système bicouche pouvant apporter à la fois une protection active et passive à l'alliage 2024 T3.

L'objectif du **premier chapitre** de ce manuscrit était de présenter plus précisément ce contexte grâce à une étude bibliographique. Il est ainsi possible d'y trouver une description détaillée de la microstructure de l'alliage, des informations sur les mécanismes de corrosion mis en jeu et surtout, l'état actuel des recherches, au niveau industriel et académique sur les revêtements anticorrosion. Comme détaillé à la fin de ce chapitre, ces travaux ont été guidés par deux objectifs : la synthèse de revêtements anticorrosion par voie **sol-gel**, mais aussi leur étude grâce aux deux techniques complémentaires que sont l'**ellipsométrie** et la **spectroscopie d'impédance électrochimique**.

Le **second chapitre** de ce manuscrit est consacré à la synthèse des revêtements, et plus particulièrement à la caractérisation physico-chimique des films (denses et mésostructurés) grâce à des mesures ellipsométriques *in situ*. Ont ainsi été suivies l'évolution des propriétés optiques et des épaisseurs des matériaux durant les traitements post-dépôts (recuits à différentes températures, photo-polymérisation, photo-condensation), mais aussi leur gonflement en atmosphère humide ou en milieu aqueux. Concernant les films denses, une attention particulière a été portée aux relations structure / propriétés. Dans ce chapitre, une caractérisation précise de la microstructure de revêtements hydrides interpénétrés grâce à des analyses complémentaires comme la RMN ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , solide et liquide), l'infrarouge ou l'ATG ont permis de mettre en évidence le rôle de la voie de synthèse et l'efficacité des traitements post-dépôt subis par les matériaux.

Le **troisième et dernier chapitre** a, quant à lui, traité des propriétés protectrices des films déposés sur l'alliage 2024 T3. Avant l'analyse des spectres d'impédance en présence des films protecteurs, il débute par la caractérisation optique et électrochimique de l'alliage 2024 T3. Le modèle ellipsométrique mis au point pour déterminer précisément l'épaisseur des couches sur substrat y est par exemple détaillé. Suivent ensuite les analyses d'impédances, réalisées sur substrat nu puis protégé par les différents revêtements mis au point pendant cette thèse.

La conclusion qui suit tente donc de faire le lien entre la caractérisation des matériaux et leurs propriétés anticorrosion, en pointant du doigt les points faibles et les perspectives qu'il est possible d'envisager pour ce travail.

- Revêtements mésostructurés

En présence de sulfonates, les films mésostructurés semblent moins condensés et donc sujet à un certain effondrement de leur structure. Ainsi des recuits de plusieurs heures à des températures inférieures à 150 °C, compatibles avec l'alliage 2024 T3 ne permettent pas d'obtenir de systèmes possédant des propriétés barrières satisfaisantes. Les fonctions organiques chargées, initialement introduites pour limiter le passage des chlorures, se trouvent en réalité augmenter drastiquement l'hydrophilie des matériaux et semblent en plus limiter la condensation du réseau inorganique. Les fonctions sulfonates ont donc été abandonnées au profit d'un précurseur plus hydrophobe, le MTES. Bien que les films mésostructurés ainsi obtenus (60 % MTES et 40 % de TEOS, avec du F127 ou du Brij 58 comme tensioactif) soient plus hydrophobes et plus résistants à l'hydrolyse, les analyses d'impédance ne mettent pas en évidence d'effet protecteur notable. Leur grande porosité, responsable de la diffusion de l'électrolyte vers la surface en est en grande partie responsable mais des problèmes d'adhésion sur le substrat d'aluminium ont aussi été mis en évidence.

- Revêtements denses

Les revêtements denses, c'est-à-dire, synthétisés sans agents porogènes (tensioactifs) ont dans un second temps été mis au point. Il est aujourd'hui clairement démontré que la microstructure des matériaux influe directement sur leurs propriétés barrières. Pour des formulations équivalentes, deux voies de synthèse ont donc été explorées.

- Les synthèses dites en « **1 étape** » correspondent aux revêtements synthétisés à partir des précurseurs moléculaires, pré-hydrolysés en milieu hydro-alcoolique. Les films ainsi obtenus sont placés sous irradiation UV en présence d'un photo-acide et d'un photo-amorceur, induisant la condensation et la polymérisation simultanées des réseaux inorganiques et organiques. Les suivis *in situ* effectués en ellipsométrie ont cependant mis en évidence une différence de cinétique importante entre ces deux processus, conduisant à une polymérisation incomplète des méthacrylates. En effet, il semblerait que le réseau silicique se condense très rapidement (en quelques secondes d'irradiation), figeant ainsi les précurseurs hybrides susceptibles de participer à la formation d'un réseau polyméthacrylate. Il semble donc en résulter un matériau hybride composé d'un réseau inorganique dense mais relativement hydrophile, incorporant des monomères méthacrylates, interpénétré avec un réseau polyméthacrylate semblant assez peu étendu.

Les mesures de gonflement réalisées en chambre environnementale et en cellule liquide sur ce type de systèmes mettent en évidence un gonflement d'environ 7 % de l'épaisseur en atmosphère humide et de quelques pourcents supplémentaires en milieu liquide. Les propriétés barrières limitées peuvent être expliquées par une microporosité importante dans le réseau inorganique et par la présence d'hydroxyles résiduels dans une structure qui n'est pas 100 % condensée. Les mesures d'impédance confirment les propriétés protectrices médiocres. En effet, aucun comportement capacitif caractéristique des couches diélectriques protectrices n'est mis en évidence. De plus, la signature de la couche d'oxyde détectable en haute fréquence et les valeurs de module basse fréquence témoignent de la présence d'une quantité importante d'électrolyte à l'interface avec le métal. Les résistances de transfert de charge plus importantes que celles obtenues pour le substrat nu, suggèrent cependant qu'une partie de la surface est protégée par ces revêtement. En revanche, l'évolution des spectres avec le temps d'immersion indique une durabilité limitée. Finalement, il est important de noter que contrairement aux mesures ellipsométriques, il est possible de noter une légère amélioration des propriétés lorsque le taux de fonctions méthyle, permettant de moduler l'hydrophobicité du réseau inorganique, est augmenté.

- Afin de pallier la photo-polymérisation incomplète du réseau méthacrylate tout en limitant l'évaporation des précurseurs moléculaires (monomères fluorés par exemple) durant l'étape de dépôt ou de traitement UV, une voie de synthèse en « **2 étapes** » a été explorée. Dans ce cas, les méthacrylates sont polymérisés thermiquement dans un premier temps avant d'être incorporés aux oligomères de silice, dont la condensation est achevée sous UV. Cette voie de synthèse conduit à des revêtements plus épais, possédant une microstructure différente. Tout d'abord, les fonctions monomères méthacrylates ne sont plus détectables dans les matériaux finaux, confirmant la présence d'un réseau polymère organique. Les analyses RMN <sup>29</sup>Si suggèrent cependant que les siliciums sont légèrement moins condensés que lors des synthèses en 1 étape. Ceci pourrait s'expliquer par les contraintes spatiales générées par le réseau organique déjà formé et limitant ainsi les réactions entre alcoxy.

Les mesures de gonflement réalisées en atmosphère humide et en milieu aqueux suggèrent une certaine ségrégation de phase au sein du matériau. Un premier domaine riche en silice, d'hydrophilie modulable par ajout de fonction méthyles, dans lequel l'eau semble diffuser préférentiellement. Un second, plus hydrophobe, correspondant au polymère organique, et dans lequel l'eau diffuse moins vite. Les analyses d'impédance confirment cette tendance. En effet, le gonflement des films est d'autant plus faible que le taux de méthyle est important, illustrant le fait que moduler l'hydrophobicité du réseau silicique permet de limiter la prise en eau. Cette tendance est d'ailleurs associée à de meilleures propriétés anticorrosion pour les films riches en méthyles. En revanche, moduler l'hydrophobicité du polymère organique (via l'ajout de fluors dans le cœur de la structure) n'a pas d'influence sur le gonflement, contrairement au fait d'augmenter le rapport polymère organique (MAPTMS) / réseau silicique (TEOS).

Ces résultats, associés aux mauvaises propriétés anticorrosion des films synthétisés en 1 étape, suggèrent que l'eau passe préférentiellement par le réseau silicique et démontrent ainsi la **nécessité d'utiliser des polymères organiques**, présentant des propriétés barrières bien plus intéressantes dans ces conditions environnementales.

Grâce en particulier aux suivis ellipsométriques et aux analyses d'impédance, il a été possible de caractériser précisément les revêtements sol-gel mis au point, que ce soit d'un point de vue évolution des matériaux ou propriétés anticorrosion. Grâce aux mesures précises d'épaisseurs, il a été possible de déterminer les constantes diélectriques de films hybrides, ainsi que leur évolution avec le temps d'immersion en milieu aqueux. Les mesures ellipsométriques en cellules liquides ont aussi mis en

évidence un gonflement des films limité par un phénomène diffusif. La dépendance de la vitesse de gonflement avec l'épaisseur des couches et la sensibilité au gonflement en atmosphère humide suggèrent cependant que ce n'est pas simplement la diffusion d'un front d'eau au sein du film qui est observé. Pour ce type de revêtement, le schéma classiquement décrit dans la littérature n'est donc pas confirmé. D'un point de vue plus général, la méthodologie mise au point pour caractériser des films sur substrat complexes peut être appliquée pour d'autres matériaux (protection d'autres alliages,...). Durant cette thèse, les analyses ellipsométriques et d'impédances ont été effectuées indépendamment, un couplage entre ces deux techniques pour suivre *in situ* et simultanément l'évolution des propriétés d'un matériau et son comportement électrochimique pourrait cependant s'avérer particulièrement intéressant. D'un point de vue plus général, le suivi ellipsométrique de l'évolution des revêtements s'avère aussi intéressant pour beaucoup d'autres applications comme les capteurs, la dégradation de biomatériaux, etc.

D'un point de vue performances, rappelons que pour une utilisation industrielle, un revêtement anticorrosion doit répondre à un certain nombre de critères :

- Procédé de dépôt adaptable industriellement (dépôt rapide et peu coûteux sur de grandes surfaces ; traitement post dépôt rapide et ne dégradant pas les propriétés mécaniques de l'alliage 2024 T3)
- Matériau compatible avec la réglementation REACH (pas de chromates ou d'autres composés toxiques ; limiter l'utilisation de solvants organiques / inflammables)
- Bonne adhésion sur le substrat
- Bonne adhésion des couches supérieures en cas de système multicouches
- Protection efficace et durable (bonnes propriétés barrières, bonnes propriétés mécaniques, utilisation d'inhibiteurs de corrosion)

Les procédés de dépôts par dip coating ou par spray coating utilisés pendant cette thèse sont compatibles avec une utilisation industrielle car ils permettent un dépôt rapide et simple des solutions sol-gel. De l'éthanol a ici été utilisé comme solvant afin de déposer des films assez fins pour permettre des mesures ellipsométriques. Cette contrainte d'épaisseur étant moins importante au niveau industriel, il est possible de moduler légèrement les formulations pour s'en affranchir (ou en diminuer la quantité). Des synthèses en voie aqueuse comme le revêtement développé dans le brevet Leblanc pourraient aussi être envisagées afin de limiter la toxicité des systèmes tout en conservant une hydrolyse suffisante des précurseurs.



Concernant les propriétés protectrices des revêtements développés pendant cette thèse, les films de formulation T0,2 / MT0,4 / PM0,4-F0,1, se sont avérés stables et efficaces pendant 84 jours d'immersion dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Cependant, ces revêtements hybrides restent loin de posséder les propriétés de films type époxy traditionnellement utilisés en tant que primaire de peinture dans les systèmes de protection. Ce type de revêtement sol gel semble donc plutôt adapté pour remplacer les couches de conversion chromique, en tant que **couche d'accroche au contact du métal**.

Durant ces travaux de thèse, l'accent a été porté sur l'augmentation de l'hydrophobicité des revêtements, dans l'optique d'en améliorer les propriétés anticorrosion. Or, si l'on imagine inclure de tels films sol gels dans des multistacks, il n'est pas forcément nécessaire qu'ils soient si hydrophobes. En revanche, il est indispensable qu'ils aient une adhésion remarquable sur le substrat et qu'ils permettent l'adhésion de surcouche. Une problématique à laquelle il est indispensable de répondre est donc **l'amélioration de l'adhésion**. Pour cela, des précurseurs promoteurs d'adhésion de type Aluminium-tri-sec-butoxide (ASB), ou des films possédant plus de fonctions hydrolysables susceptibles de créer des liaisons covalentes avec le substrat pourraient être utilisés. Il pourrait aussi être intéressant d'approfondir le rôle et le potentiel d'un traitement plasma en tant qu'étape de prétraitement de surface. En effet, d'un point de vue toxicité et praticité, remplacer les traitements chimiques en bain actuellement utilisés par une étape d'activation de quelques secondes à pression atmosphérique pourrait s'avérer extrêmement intéressant. Il reste cependant beaucoup à faire concernant la compréhension de la chimie de surface à la surface de l'alliage, lorsqu'il subit cette étape de prétraitement.

Toujours dans l'optique d'inclure les films sol-gel dans un revêtement multistacks et afin de limiter les étapes de synthèse (plus viable d'un point de vue industriel), il semble plus pertinent de combiner les deux couches en une. Une option, suivie par le projet AERO<sup>2</sup> et consistant à d'introduire des **particules mésostructurées** (obtenues par aérosol) contenant les inhibiteurs de corrosion, directement dans la matrice dense semble donc plus prometteur que les films mésoporeux adhérant mal au substrat et nécessitant une étape de recuit. Leur fonctionnalisation par des groupements réactifs pouvant se lier de manière covalente à la matrice hôte pourrait faciliter leur dispersion. De la même manière que les films mésoporeux, ces particules pourraient servir de réservoir pour les inhibiteurs de corrosion. D'autre part, ces particules pourraient contribuer à l'amélioration des propriétés mécaniques des revêtements hôtes. L'étude des **propriétés mécaniques** (tests de rayure, nano-indentation), des échantillons est d'ailleurs une autre thématique qu'il serait intéressant d'approfondir afin de compléter les résultats de durabilité obtenus, en particulier en évaluant le rôle réel des précurseurs inorganiques utilisés.

## Annexes



## Table des matières

<b>Annexe 1 : L'ellipsométrie .....</b>	<b>273</b>
<b>Matériel .....</b>	<b>273</b>
<b>Principe général.....</b>	<b>273</b>
<b>Interaction entre la lumière et les matériaux.....</b>	<b>275</b>
<b>Modèles .....</b>	<b>276</b>
Substrats.....	276
Matériaux diélectriques .....	277
EMA – Effective medium approximation .....	277
<b>Mesures <i>in situ</i> .....</b>	<b>278</b>
Thermo-ellipsométrie.....	278
Porosimétrie par ellipsométrie environnementale.....	278
Cellule liquide .....	281
<b>Annexe 2 : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....</b>	<b>283</b>
<b>Principe général.....</b>	<b>283</b>
<b>Traitement des données .....</b>	<b>284</b>
<b>Matériel et conditions expérimentales .....</b>	<b>288</b>
SIE classique .....	288
SIE sur films secs.....	289
<b>Annexe 3 : Photopolymérisation et photocondensation .....</b>	<b>291</b>
<b>Matériel .....</b>	<b>291</b>
<b>Génération de photo-acide à partir du DPI HFP.....</b>	<b>292</b>
<b>Annexe 4 : Résonnance Magnétique Nucléaire .....</b>	<b>292</b>
<b>Annexe 5 : Méthode de polissage.....</b>	<b>295</b>
<b>Annexe 6 : Traitement plasma.....</b>	<b>295</b>
<b>Références.....</b>	<b>296</b>



---

## Annexe 1 : L'ellipsométrie

---

### Matériel

Ellipsomètre spectroscopique à angle variable (VASE) M-2000DI de Woolam fonctionnant avec le logiciel CompleteEase©.

Sauf indication contraire, les mesures sont effectuées entre 190 nm et 1700 nm aux angles de 65°, 70° et 75° pour une plus grande précision des résultats.

### Principe général

L'ellipsométrie est une technique non destructive permettant d'obtenir les propriétés optiques des matériaux par l'étude du changement de polarisation d'un faisceau de lumière polarisée<sup>1</sup>.

Lorsqu'une onde lumineuse est dirigée en incidence oblique sur une surface, on définit le vecteur d'onde  $k_{in}$  dont la direction est celle de propagation de l'onde. Il pointe donc dans la direction du substrat et est contenu dans un plan perpendiculaire à la surface : il s'agit du plan d'incidence. Le vecteur  $E$  (champ électrique de l'onde lumineuse) est perpendiculaire à  $k_{in}$ . Il peut être décomposé en deux composantes, appelées  $p$  et  $s$  et respectivement parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence (Figure 1).

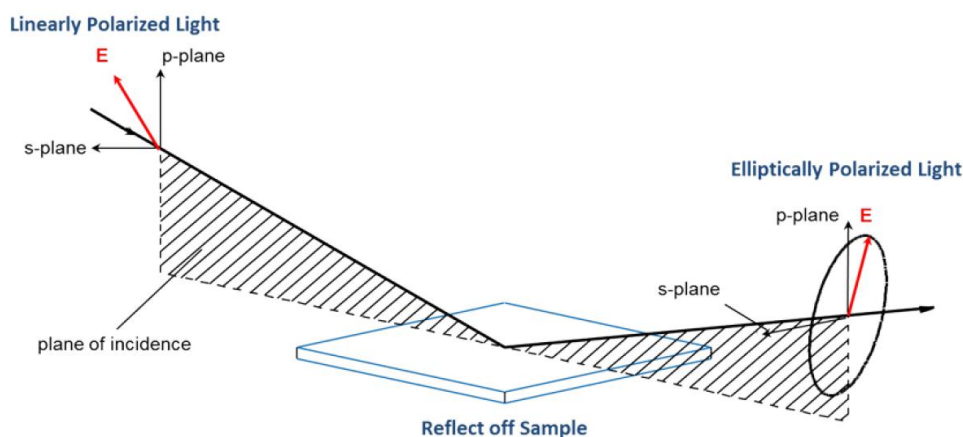


Figure 1 : Principe général de l'ellipsométrie. Le faisceau de lumière initialement linéairement polarisé devient polarisé elliptiquement après réflexion à la surface de l'échantillon.

Polariser une onde revient à donner une trajectoire définie au champ électrique (vecteur  $E$ ). Lorsqu'en ellipsométrie, un faisceau de lumière linéairement polarisée est envoyé sur la surface, ça signifie que les composantes  $p$  et  $s$  oscillent avec une amplitude et une phase telles que  $E$  se déplace selon une

ligne dans le plan p/s. Après réflexion à la surface, l'amplitude et la phase des composantes p et s ont été modifiées, E décrit une ellipse (Figure 2).

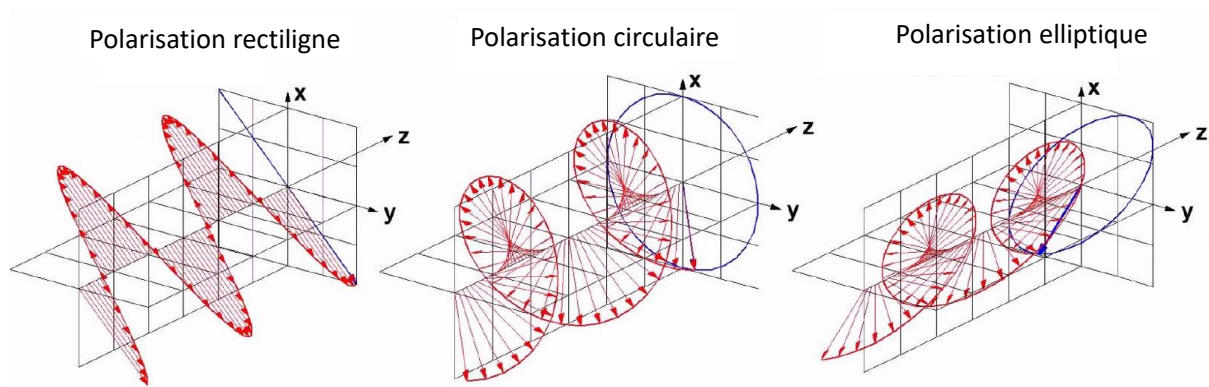


Figure 2 : Représentation des différents types de polarisation de la lumière. Le vecteur champ électrique est représenté par les flèches rouges. Dans le cas où un faisceau lumineux est envoyé sur une surface, x et y sont les directions des deux composantes du champ électrique p et s, respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence.

En pratique, le détecteur de l'ellipsomètre permet de mesurer deux paramètres,  $\Delta$  et  $\Psi$  appelés angles ellipsométriques.

- $\Delta$  correspond au **déphasage** entre les composantes p et s du champ électrique. Pour la lumière rectilignement polarisée,  $\Delta = 0$ , pour une polarisation circulaire,  $\Delta = \pi/2$  et pour une polarisation elliptique, il peut être compris entre 0 et  $2\pi$ .
- $\Psi$  correspond à la **variation d'amplitude** des ondes p et s.

Ces deux grandeurs sont reliées au ratio des coefficients de réflexion de Fresnel  $R_p$  et  $R_s$  :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{Équation 1}$$

$\rho$  est maximal à l'angle de Brewster  $\theta_B$ , auquel  $R_p$  est minimal. Les mesures sont généralement effectuées autour de cet angle d'incidence pour lesquels la sensibilité de la mesure est meilleure. Cet angle dépend des indices optiques du milieu que traverse la lumière ( $n_1$ ) et de celui du matériau réfléchissant  $n_2$ . Il peut être calculé par la formule :

$$\theta_B = \arctan \frac{n_2}{n_1} \quad \text{Équation 2}$$

Cette technique permet de mesurer le changement de polarisation de manière relative. Ne dépendant pas de l'intensité absolue, elle ne nécessite aucune référence et elle permet des mesures précises et reproductibles.

## Interaction entre la lumière et les matériaux

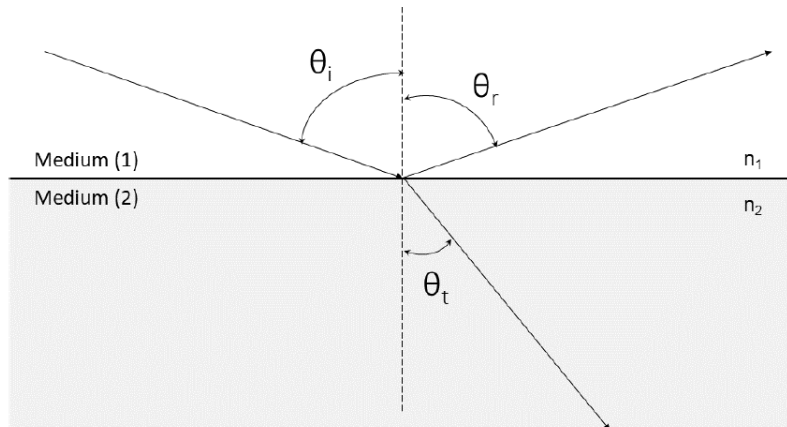


Figure 3 : Réflexion et transmission d'un faisceau de lumière incident à l'interface entre un milieu 1 d'indice optique  $n_1$  et un milieu 2 d'indice optique  $n_2$ .  $\theta_i = \theta_r$

Les propriétés physiques des matériaux comme l'**indice de réfraction** ou l'**épaisseur** peuvent être obtenues grâce à l'ellipsométrie sur films minces. Pour cela,  $\Delta$  et  $\psi$  directement mesurés doivent être reliés à l'indice de réfraction complexe  $\tilde{n}_2$  du matériau analysé.

Les coefficients de réflexion de Fresnel  $R_p$  et  $R_s$  dépendent des indices optiques des matériaux, de l'angle d'incidence  $\theta_i$  et de l'angle de réfraction  $\theta_t$ . Ils sont exprimés comme le rapport entre l'amplitude du champ électrique réfléchi  $E_r$  et l'amplitude du champ électrique incident  $E_i$  :

$$R_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{\tilde{n}_1 \cos(\theta_i) - \tilde{n}_2 \cos(\theta_t)}{\tilde{n}_1 \cos(\theta_i) + \tilde{n}_2 \cos(\theta_t)} \quad \text{Équation 3}$$

$$R_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{\tilde{n}_2 \cos(\theta_i) - \tilde{n}_1 \cos(\theta_t)}{\tilde{n}_2 \cos(\theta_i) + \tilde{n}_1 \cos(\theta_t)} \quad \text{Équation 4}$$

Avec  $\tilde{n}_1$  et  $\tilde{n}_2$  les indices de réfraction complexes des matériaux 1 et 2 s'exprimant comme  $\tilde{n} = n - ik$  (avec  $n$  l'indice réel et  $k$  le coefficient d'extinction).

En insérant ces expressions de  $R_p$  et  $R_s$  dans l'Équation 1, on obtient une relation entre les angles mesurés  $\Psi$  et  $\Delta$  en fonction de la longueur d'onde et l'indice optique complexe du matériau étudié  $\tilde{n}_2$  qu'il devient ainsi possible de calculer.

Dans le cas d'un revêtement déposé sur un substrat, si les indices des différents milieux sont connus, il est aussi possible de déterminer l'épaisseur  $e$  du matériau. En effet, l'onde incidente est partiellement réfléchi à la première interface mais la fraction de lumière transmise traverse le revêtement pour être réfléchi à la seconde interface (avec le substrat). Dans ce type de système,



plusieurs ondes sont réfléchies et leur différence de phase dépend de l'épaisseur et des propriétés optiques du film qu'elles traversent.

## Modèles

Afin de déterminer l'épaisseur et les propriétés optiques des matériaux analysés à partir des valeurs de  $\Psi$  et  $\Delta$ , il est nécessaire d'utiliser des **modèles mathématiques**. En pratique, l'opérateur effectue les mesures dans une gamme de longueurs d'ondes et à des angles d'incidence choisis. Il construit ensuite un modèle optique décrivant son système (nombre de couche et type de propriétés optique de chaque couche). Finalement, les paramètres du modèle sont ajustés pour coller aux valeurs expérimentales.

La qualité de l'ajustement entre les données expérimentales et celles du modèle est évaluée par la valeur du MSE (Mean Squared Error), définie par l'équation suivante,

$$\text{MSE} = \sqrt{\frac{1}{3n-m} \sum_{i=1}^n [(N_{E_i} - N_{G_i})^2 + (C_{E_i} - C_{G_i})^2 + (S_{E_i} - S_{G_i})^2]} \times 1000 \quad \text{Équation 5}$$

avec  $n$  le nombre de longueurs d'onde,  $m$  le nombre de paramètres d'ajustements,  $N = \cos 2\Psi$ ,  $C = \sin 2\Psi \cdot \cos \Delta$  et  $S = \sin 2\Psi \cdot \sin \Delta$ .

Le MSE est calculé directement par le logiciel CompleteEASE. Plus il est faible, meilleur est l'ajustement et pour un modèle parfait, il est égal à 1. Des hétérogénéités de surface ou simplement une épaisseur importante de film peuvent être responsables de valeurs de MSE élevées, qui peuvent quand même être considérées comme acceptables. Il est cependant important de garder à l'esprit que cette grandeur renseigne sur la qualité de l'ajustement par rapport aux données expérimentales. Elle ne donne aucune information sur la justesse du modèle, c'est donc à l'expérimentateur d'évaluer si les ajustements obtenus (dispersion d'indice de réfraction et épaisseur de chaque couche) sont physiquement réalistes et crédibles.

Le changement de polarisation dépend des propriétés optiques de l'ensemble du système (substrat / couche(s) / milieu environnant). Etablir des modèles caractérisant chacune de ses composantes est donc primordial.

## Substrats

Le modèle de wafer de silicium que j'ai utilisé est très classique, il correspond au silicium dopé au bore supportant une couche de SiO<sub>2</sub> natif d'environ 2 nm dont l'épaisseur a été déterminée avec précision

pour chaque lot commercial utilisé. Le signal obtenu après mesure en ellipsométrie ainsi que ses propriétés optiques sont présentées sur la Figure 4.

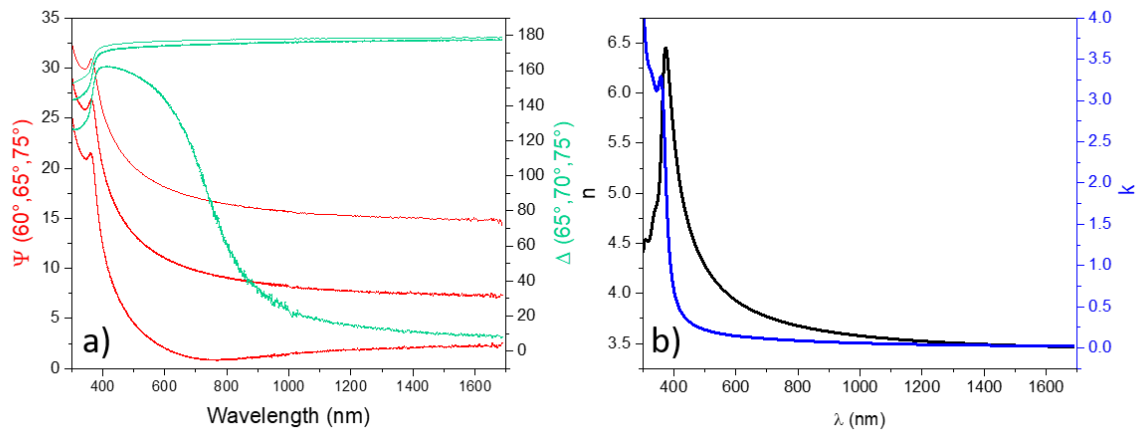


Figure 4 :  $\Psi$  et  $\Delta$  (a) et indices optiques (b) en fonction de la longueur d'onde pour un substrat de silicium.

Le comportement optique de ce substrat semi-conducteur a été modélisé en décrivant le coefficient d'extinction par deux fonctions Tauc-Lorenz et une gaussienne.

### Matériaux diélectriques

Un **modèle de Cauchy**, caractéristique des matériaux diélectriques (non absorbant) peut être utilisé pour les films minces transparents synthétisés par voie sol-gel. L'indice de réfraction complexe se simplifie et peut être décrit par une fonction réelle pure qui peut être approximée par l'équation suivante,

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad \text{Équation 6}$$

Avec  $A$ ,  $B$  et  $C$  des constantes positives et  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière incidente.

### EMA – Effective medium approximation

Les inhomogénéités qui peuvent être présentes dans un matériau affectent forcément la propagation de la lumière. Il peut s'agir de porosité ou de variation de composition chimique dans la couche. Lorsque les inhomogénéités ont une taille petites devant la longueur d'onde d'analyse ( $\lambda/10$  ou moins) on peut décrire ces mélanges avec différents modèles EMA (Effective Medium Approximation). Un des plus utilisés est celui de Bruggeman<sup>2</sup> qui prend en compte la présence de domaines nanométriques de constante diélectrique  $\tilde{\epsilon}_B$  dans un milieu homogène de constante diélectrique  $\tilde{\epsilon}_a$ . La constante diélectrique  $\tilde{\epsilon}$  résultant du mélange de ces deux milieux de fractions volumiques  $f_A$  et  $f_B$  peut être calculée selon l'équation

$$f_A \frac{\tilde{\epsilon}_A - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_A + 2\tilde{\epsilon}} + f_B \frac{\tilde{\epsilon}_B - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_B + 2\tilde{\epsilon}} = 0 \quad \text{Équation 7}$$

Dans le cas des couches minces non absorbantes dans le domaine de longueurs d'ondes considéré, les constantes diélectriques peuvent être réduites à leurs parties réelles, à savoir l'indice de réfraction au carré car  $\tilde{n} = n = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$ .

Durant cette étude, les revêtements denses ont été modélisés par des modèles de Cauchy et les modèles de films poreux ont été affinés par des modèles EMA-Bruggeman constitués de murs de silices et de trou remplis d'air ou d'eau en fonction des conditions.

### Mesures *in situ*

#### Thermo-ellipsométrie

**Matériel :** Cellule thermique Linkam THMS600, fabriquée par Woollam. Mesures effectuées à 70°.

L'intérêt de cette technique est de suivre les évolutions d'épaisseurs et d'indices optiques des revêtements pendant le traitement thermique afin de mettre en évidence la condensation du revêtement, l'évaporation du solvant ou la dégradation de tensioactifs.

Le module est constitué d'un contrôleur thermique qui permet de contrôler la température au sein de la cellule via une platine en aluminium. Différentes rampes de températures peuvent être utilisées, ou bien cette dernière peut être fixée pour suivre l'évolution du revêtement au cours du temps. L'atmosphère peut être contrôlée à l'intérieur de la cellule mais toutes les analyses présentées dans ce manuscrit ont été effectuées à l'air.

Les propriétés optiques des substrats dépendant de la température, il est important de penser à effectuer les ajustements nécessaires pour les modèles. Celui du silicium a été fourni par le logiciel CompleteEASE.

#### Porosimétrie par ellipsométrie environnementale

**Matériel :** Contrôleur d'humidité fourni par SolGelWay relié à un capteur. Cellule fermée laissant passer le faisceau lumineux pour un angle de 75°.

Cette technique permet d'analyser la structure mésoporeuse et/ou le gonflement des films grâce à la mesure de l'évolution des propriétés optiques pendant une isotherme d'adsorption/désorption de gaz dans les pores. Dans le cadre de cette étude, c'est principalement la vapeur d'eau qui est utilisée mais quelques mesures ont été effectuées sous vapeur d'éthanol.

Un montage avec un débitmètre connecté à 3 bulleurs montés en série (un rempli d'eau à 70°C, un rempli d'eau à température ambiante et un vide évitant la condensation de l'eau dans la chambre de mesure) permet de contrôler l'humidité relative de la chambre contenant l'échantillon (Figure 5.a).

L'humidité réelle est contrôlée en temps réel pendant l'isotherme car comme l'illustre la Figure 5.b, il existe un léger décalage entre la rampe idéale et celle mesurée.

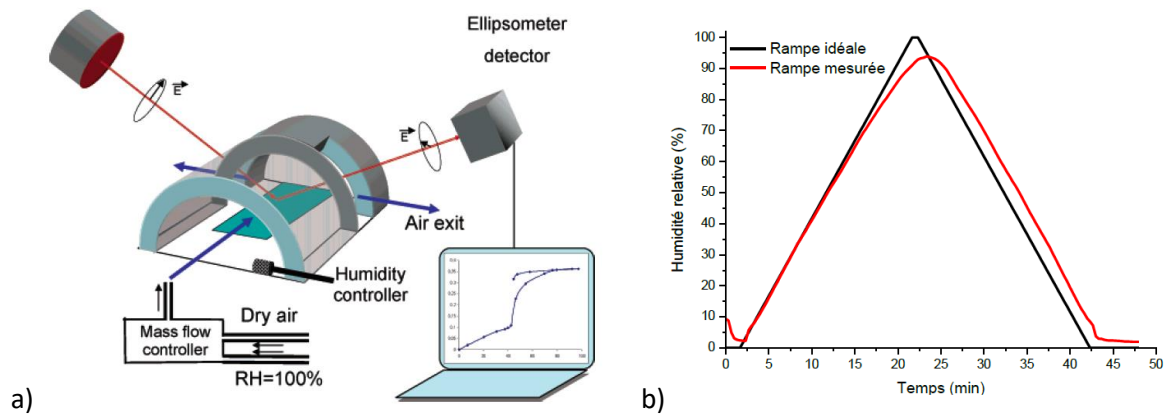


Figure 5 : Schéma du dispositif expérimental<sup>3</sup> (a) et rampe d'humidité relative idéale (imposée) comparée à la rampe réelle mesurée<sup>4</sup>.

Pour les analyses, j'ai utilisé la méthodologie décrite par Boissière *et al.*<sup>3</sup> permettant de déterminer grâce aux données ellipsométriques, le volume poreux, les isothermes d'adsorption/désorption, ainsi que la taille des mésopores (en assumant une hypothèse de réseau poreux 2D ou 3D). La Figure 6 résume les étapes principales présentées ci-dessous :

- **Etape 1** : Référence d'un film dense

L'indice des murs du matériau poreux est dans un premier temps déterminé grâce à une mesure sur un film dense de même composition.

- **Etape 2** : Détermination du volume poreux

Le modèle d'approximation des milieux effectifs de Bruggeman est utilisé pour déterminer le volume poreux du revêtement. Dans ces conditions, l'Équation 5 peut être écrite

$$V_{\text{Pores}} \frac{\tilde{\epsilon}_{\text{air}} - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_{\text{air}} + 2\tilde{\epsilon}} + (1 - V_{\text{Pores}}) \frac{\tilde{\epsilon}_{\text{ref}} - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_{\text{ref}} + 2\tilde{\epsilon}} = 0 \quad \text{Équation 8}$$

Avec  $V_{\text{pores}}$  le volume des pores accessibles (en % volumique),  $\tilde{\epsilon}_{\text{air}}$  la constante diélectrique complexe de l'air,  $\tilde{\epsilon}_{\text{ref}}$ ; celle mesurée sur le film dense référence et  $\tilde{\epsilon}$  celle mesurée sur le film poreux dont les pores sont vides.

- **Etape 3** : Construction de l'isotherme

Les mesures d'ellipsométrie collectées en temps réel permettent d'obtenir l'évolution de l'indice de réfraction et de l'épaisseur en fonction de l'humidité relative (HR). La modélisation EMA à trois constituants présentant l'inconvénient de posséder plusieurs solutions, j'ai modélisé ces données par

un modèle EMA de Bruggeman à deux constituants mélangeant un film sec et un film saturé d'eau. Les deux films possédant la même fraction volumique de mur, il est possible de tracer les isothermes d'adsorption/désorption  $\frac{V_{\text{eau}}}{V_{\text{film}}} = f(\text{RH})$  et d'obtenir la fraction volumique de film saturé d'eau ( $f_B$ ) en fonction de l'humidité relative. On peut alors exprimer la fraction volumique d'eau dans le film par l'expression suivante.

$$\frac{V_{\text{eau}}}{V_{\text{film}}} = f_B V_{\text{pores}} = f(\text{HR}) \quad \text{Équation 9}$$

- **Etape 4** : Détermination de la taille et de la forme des pores

Le modèle élaboré par Boissière *et al.*<sup>3</sup> pour remonter à ces données est issu de l'équation de Kelvin et permet de relier la pression partielle  $P/P_0$  à laquelle la condensation capillaire a lieu dans les mésopores, au rayon des pores  $r$  en prenant en compte la tension de surface  $\gamma$  et le volume molaire du liquide  $V_L$  qui condense dans la porosité :

$$RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\gamma \cdot V_L \cdot \cos\theta \cdot G}{r} \quad \text{Équation 10}$$

Avec  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $P_0$  la pression de vapeur saturante du liquide et  $\theta$  son angle de contact.  $G$  est un facteur géométrique valant 2 pour une sphère et 1 pour un cylindre.

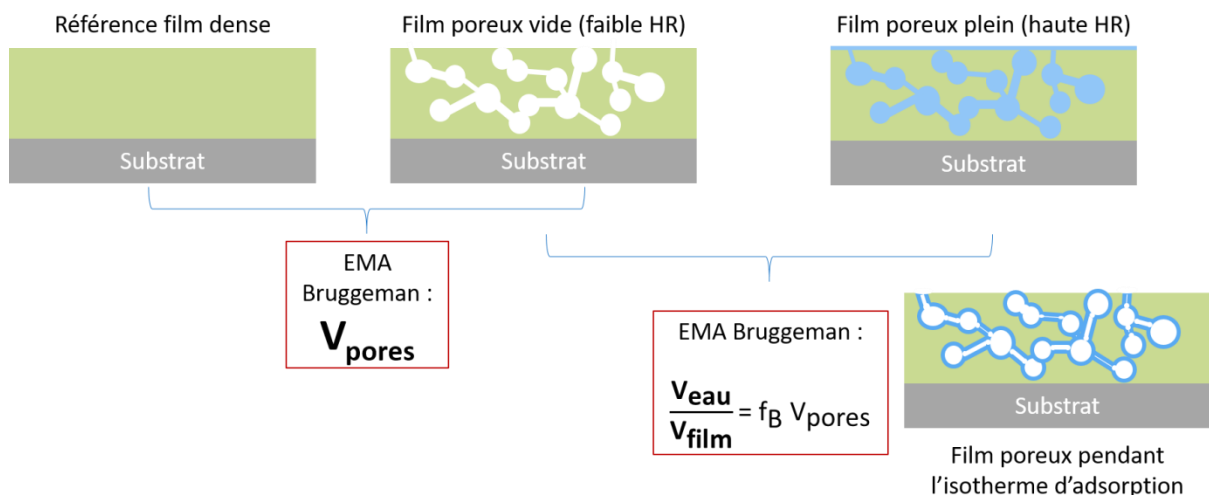


Figure 6 : Méthodologie permettant d'obtenir les isothermes d'adsorption par EPP. D'après<sup>3</sup>

La Figure 7 représente une isotherme classiquement obtenu pour une couche de silice mésoporeuse sur laquelle sont mis en évidence plusieurs phénomènes. Sur la courbe d'adsorption aux faibles pressions partielles, l'eau condense sous forme de fines couches autour des parois des pores, entraînant une augmentation régulière de l'indice de réfraction (zones 1-2). A une pression partielle

critique, les pores se remplissent subitement d'eau par phénomène de condensation capillaire (zone 3), provoquant une augmentation brusque de l'indice de réfraction. Le plateau (zone 4) correspond à l'indice quand les pores sont déjà pleins. La courbe de désorption forme souvent une hystérèse par rapport à celle d'adsorption. Ceci s'explique par le diamètre plus faible des connexions entre les pores (zone 5) ou bien par une géométrie différente de l'interface eau/air. La désorption capillaire conduit à la vidange rapide des mésopores. L'analyse de cette hystérèse permet de distinguer la taille des mésopores de celle des interconnexions (« bottlenecks » en anglais).

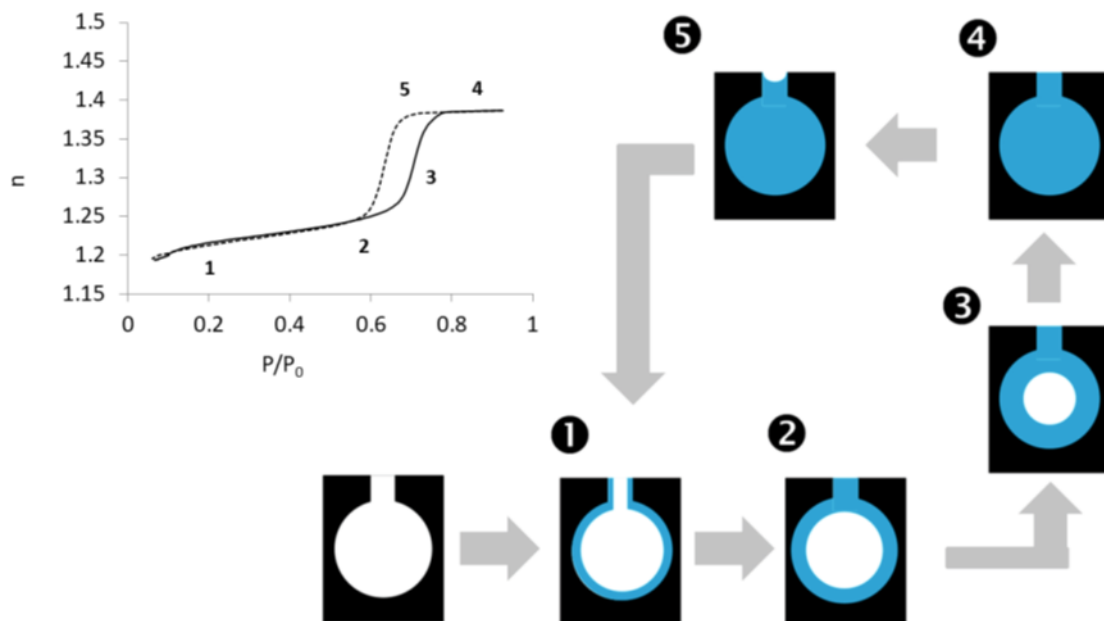


Figure 7 : Isotherme d'adsorption/désorption caractéristique d'une couche de silice mésoporeuse et schémas des phénomènes de condensation à l'intérieur des pores.

### Cellule liquide

**Matériel :** Cellule liquide chauffant de 5mL (5mL Heated liquid cell™), fabriquée par Woollam. Mesures effectuées à 75°. Pompe péristaltique

Le montage utilisé est présenté Figure 8.

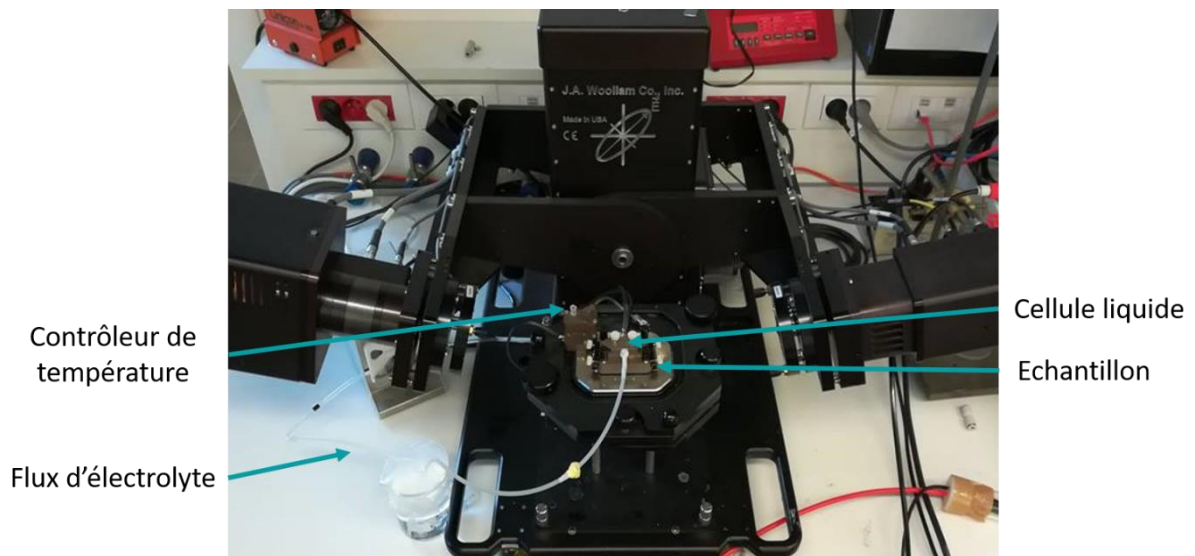


Figure 8 : Photo du montage utilisé pour les mesures en cellule liquide

Le liquide est amené dans la chambre étanche de la cellule liquide grâce à une pompe péristaltique dont le flux peut être contrôlé. Les mesures présentées dans ce manuscrit sont effectuées à un flux faible ( $v = 0,95 \text{ mL/min}$ ) pour renouveler le milieu au contact du substrat tout en limitant l'effet sur la dissolution. La température du liquide peut être contrôlée, elle a été, pour cette étude, fixée à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les propriétés optiques de l'eau ainsi que des solutions de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ M}$  qui ont servi de milieu ambiant durant cette étude ont été modélisés par des modèles de Cauchy. Leurs propriétés optiques sont présentées Figure 9.

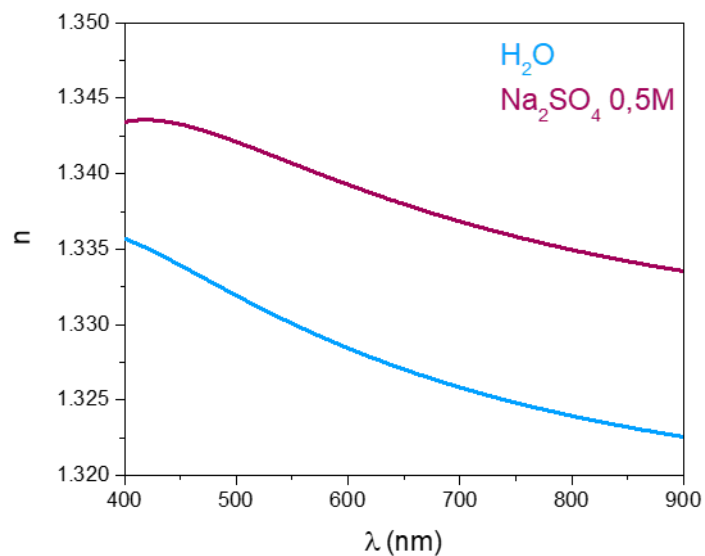


Figure 9 : Indices de réfraction des milieux aqueux ambiants utilisés pendant ces travaux de thèse.  $k=0$

---

## Annexe 2 : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

---

### Principe général

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation, à un point de fonctionnement, du système électrochimique étudié. Le signal imposé est sinusoïdal et la mesure s'effectue sur une large gamme de fréquence (f).

L'impédance électrochimique Z est définie comme le nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{Équation 11}$$

Comme schématisé Figure 10,  $\Delta E(\omega) = E_0 \cdot \sin(\omega t)$  correspond à la perturbation sinusoïdale imposée et  $\Delta I(\omega) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)$  à la réponse en courant du système avec  $E_0$  l'amplitude du signal,  $I_0$  l'amplitude de la réponse en courant,  $\omega = 2\pi f$  la pulsation et  $\varphi$  le déphasage.

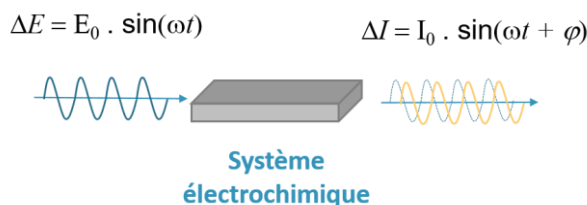


Figure 10 : Schéma du principe d'une mesure d'impédance : application d'un potentiel sinusoïdale et mesure de la réponse en courant du système étudié.

C'est une technique non destructive permettant de caractériser un revêtement et les différents processus électrochimiques se déroulant à l'interface avec le métal. Pour que les mesures soient valables, quelques conditions doivent être remplies :

- La **linéarité du système**<sup>5</sup>. En pratique, les systèmes électrochimiques sont intrinsèquement non linéaires. Pour assurer cette condition, l'amplitude de la perturbation alternative appliquée au système doit être suffisamment faible pour que la réponse du système soit considérée comme linéaire (Figure 11) mais également suffisamment grande pour avoir un rapport signal sur bruit acceptable. Généralement les amplitudes appliquées sont de l'ordre de quelques mV.



- Le système étudié doit être **stable**. Cela signifie que si une perturbation temporelle disparaît, le système revient à son état stationnaire initial. Afin de s'assurer de cette condition, la mesure est réalisée après quelques heures de stabilisation.

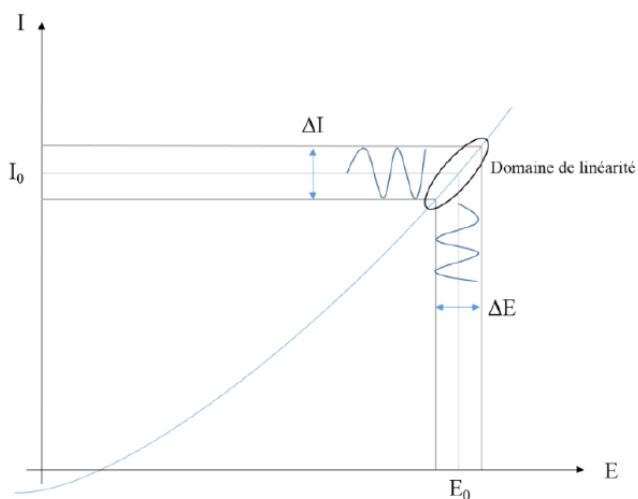


Figure 11 : Exemple d'une courbe courant-tension d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

## Traitement des données

Comme expliqué dans le chapitre 1, les données d'impédances sont classiquement représentées par des diagrammes de Nyquist ou des diagrammes de Bode. Pour une interprétation correcte des résultats, quelques traitements de données peuvent être effectués et d'autres types de représentations peuvent être utilisés pour compléter l'interprétation des données.

### Correction de la résistance de l'électrolyte

Lors des mesures d'impédance, il est impossible de s'affranchir de la résistance de l'électrolyte qui peut masquer les phénomènes se déroulant à haute fréquence. Généralement notée  $R_e$ , elle peut être déterminée graphiquement, en particulier grâce à la représentation de Nyquist : il s'agit en première approximation de la limite haute fréquence de la partie réelle de l'impédance (Figure 12 a)).

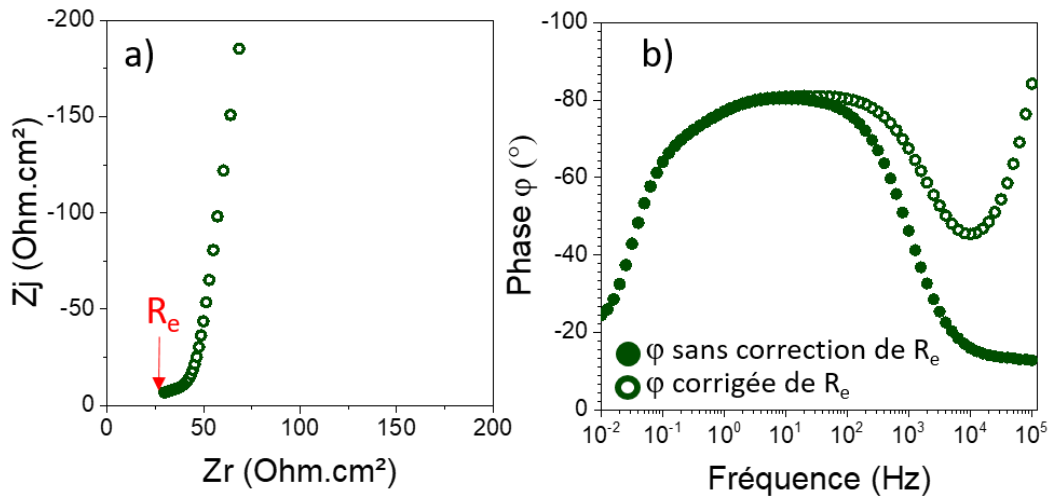


Figure 12 : Détermination graphique de  $R_e$  à partir de la représentation de Nyquist (a) et influence de la correction de  $R_e$  sur la phase (b) d'un revêtement hybride déposé sur 2024 après 41 jours d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

Grâce à cette détermination graphique, il est possible de représenter les **diagrammes de Bode corrigés** de la résistance de l'électrolyte, le module s'écrivant

$$|Z|_{\text{corrigé}} = \sqrt{(Z_r - R_e)^2 + (Z_j)^2} \quad \text{Équation 12}$$

et la phase

$$\varphi_{\text{corrigée}} = \tan^{-1} \left( \frac{Z_j}{Z_r - R_e} \right) \quad \text{Équation 13}$$

La phase, particulièrement sensible à cette correction de la résistance de l'électrolyte est un bon exemple de ce qu'il est possible d'obtenir (Figure 12 b)), cette correction peut mettre en évidence des constantes de temps dans le domaine haute fréquence.

La détermination graphique de  $R_e$  n'est cependant pas si évidente. Pour certains échantillons, la valeur de  $Z_r$  à 100 kHz est une bonne estimation de la résistance de l'électrolyte ; pour d'autres, une analyse plus poussée des données est nécessaire. Il se trouve qu'une petite erreur sur la détermination de  $R_e$  induit souvent de grandes modifications dans le traitement des données qui en dépendent<sup>6</sup>. D'autre part, la géométrie de la cellule peut aussi influencer l'impédance mesurée (problèmes d'impédance Ohmique à cause de la distorsion du champ courant potentiel), il est donc nécessaire de prendre du recul quant à l'analyse des données en haute fréquences<sup>7</sup>.

### Élément à phase constante (CPE)

Le comportement capacitif des systèmes étudiés dans la réalité est souvent non idéal. Afin de modéliser dans les circuits équivalents cet écart à l'idéalité, l'impédance peut donc être exprimée par un élément à phase constante (CPE pour *Constant Phase Element* en anglais).

Leur impédance s'exprime :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \text{Équation 14}$$

Où  $Q$  et  $\alpha$  sont deux paramètres indépendants de la fréquence. Pour une capacité pure,  $\alpha = 1$  et  $Q = C$ . Lorsque  $0 < \alpha < 1$ ,  $Q$  s'exprime en  $s^\alpha \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  ou en  $F \cdot s^{\alpha-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Un comportement CPE peut avoir pour origine une distribution des constantes de temps le long de la surface de l'électrode (distribution surfacique 2D) ou le long de l'axe normal à la surface de l'électrode (distribution 3D). Une distribution surfacique peut provenir d'hétérogénéités de surface (joints de grains, faces cristallines,...) ou de distributions non uniformes du courant et du potentiel induites par la géométrie de l'électrode. Une distribution normale peut quant à elle être engendrée par la présence de porosité ou une variation de conductivité au sein de couches d'oxydes ou revêtements protecteurs<sup>8</sup>.

Les paramètres CPE  $Q$  et  $\alpha$  peuvent être **déterminés graphiquement** grâce à des représentations appropriées<sup>9</sup>. Comme le montre la Figure 13 a,  $\alpha$  correspond à la pente de la droite obtenue en traçant la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance  $Z_j$  en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques ; une fois  $\alpha$  estimé,  $Q$  peut être déterminé selon l'équation

$$Q = -\frac{1}{Z_j \cdot (2\pi f)^\alpha} \times \left(\sin \frac{\alpha\pi}{2}\right) \quad \text{Équation 15}$$

Il est important de vérifier que  $Q$  est constant sur la gamme de fréquence considérée (Figure 13 b). En pratique il est tracé en fonction de la fréquence et est ensuite moyenné sur la gamme considérée.

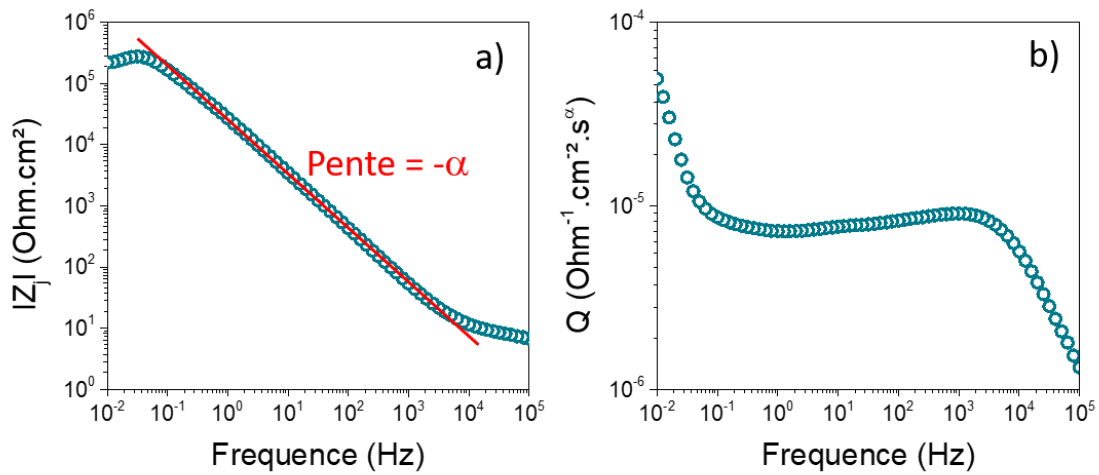


Figure 13 : Partie imaginaire de l'impédance (a) et paramètre CPE Q défini par l'Équation 15 (b) en fonction de la fréquence pour un revêtement hybride déposé sur 2024 T2 après 41 j d'immersion dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.

La capacité peut ensuite être estimée à partir de la relation de Brug<sup>10</sup>

$$C_{\text{Brugg}} = Q^{\frac{1}{\alpha}} \cdot R_e^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad \text{Équation 16}$$

*Distribution normale des constantes de temps et Modèle loi puissance (Power-law model) :*

Une distribution normale de constantes de temps au sein d'une couche (oxyde, revêtement) peut être décrite par une série d'éléments de Voigt R//C (Figure 14).

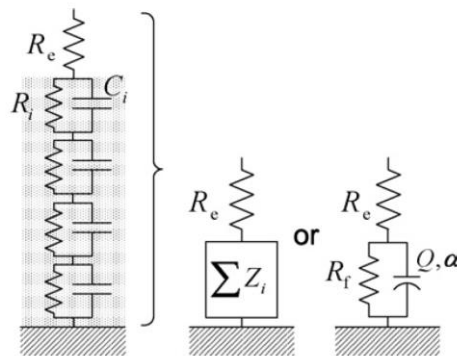


Figure 14 : Représentation schématique d'une distribution normale de constante de temps pouvant modéliser un comportement CPE<sup>11</sup>.

Un des modèles décrivant le comportement électrochimiques des interfaces alliage / film / solution en considérant cette distribution normale de constante de temps a été proposé par Hirschorn *et al.*<sup>11</sup>. En supposant la constante diélectrique homogène pour l'ensemble du film, la distribution de résistivité selon l'épaisseur de la couche considérée est décrite par un modèle de type loi puissance.

$$\frac{\rho}{\rho_\delta} = \left( \frac{\rho_\delta}{\rho_0} + \left( 1 - \frac{\rho_\delta}{\rho_0} \right) \xi^\gamma \right)^{-1} \quad \text{Équation 17}$$

Avec  $\rho_0$  et  $\rho_\delta$  les valeurs limites de résistivité aux interfaces métal / oxyde et oxyde / solution,  $\xi = x/\delta$  la distance adimensionnelle normale à la surface du matériau,  $\delta$  l'épaisseur du film et  $\gamma$  une constante du modèle loi puissance reliée au paramètre CPE  $\alpha$  par la relation  $\gamma = \frac{1}{1-\alpha}$ .

Ainsi, en considérant la constante diélectrique indépendante de la position, l'impédance du film peut être exprimée en fonction de la distribution de la résistivité au sein du film selon

$$Z_{\text{film}} = g \int_0^1 \frac{\delta \rho_\delta^{\frac{1}{\gamma}}}{(\rho_0^{-1} + j 2 \pi f \varepsilon \varepsilon_0)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \quad \text{Équation 18}$$

Où  $g$  est une fonction évaluée numériquement<sup>12</sup> telle que

$$g = 1 + 2,88 \gamma^{-2,375} \quad \text{Équation 19}$$

De plus, le paramètre CPE  $Q$  peut être relié aux paramètres du modèle de loi puissance par la relation

$$Q = \frac{(\varepsilon \varepsilon_0)^\alpha}{g \delta \rho_\delta^{1-\alpha}} \quad \text{Équation 20}$$

## Matériel et conditions expérimentales

### SIE classique

Matériel : Potentiostat référence 600+ de Gamry Instruments.

Les mesures d'impédance sont réalisées grâce à un montage classique à 3 électrodes :

- L'**électrode de travail**, substrat 2024 T3 nu ou revêtu
- La **contre électrode** de platine
- L'**électrode de référence**. Pour les mesures dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , une électrode au sulfate mercurieux saturé en  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $E = 0,651 \text{ V/ESH}$ ) est utilisée et pour les mesures dans  $\text{NaCl}$ , la référence est une électrode au calomel saturé en  $\text{KCl}$  ( $E = 0,248 \text{ V/ESH}$ ).

Les échantillons sont soumis à une perturbation potentiostatique sinusoïdale d'amplitude  $\pm 10\text{mV}$  autour du potentiel de circuit ouvert (sauf indication contraire) sur une gamme de fréquence allant de **100 kHz à 0,01 Hz** avec **10 points par décade**.

Les revêtements sont caractérisés dans différents électrolytes pour des temps allant de 2 h à plusieurs semaines. Afin d'obtenir une meilleure compréhension des propriétés intrinsèques des revêtements hybrides, la majorité des mesures ont été effectuées dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M où l'évolution des systèmes est plus lente. Les systèmes les plus performants ont aussi été testés dans  $\text{NaCl}$  0,5M ; milieu plus agressif classiquement utilisé pour l'évaluation des propriétés anticorrosion.

Les échantillons sont fixés entre deux plaques de plexiglas à l'aide de vis et l'étanchéité est assurée par un joint en caoutchouc. La géométrie de la cellule implique une surface d'analyse de 1,33 cm<sup>2</sup>. Une photo de la cellule conçue pendant cette thèse pour analyser un grand nombre d'échantillons en parallèle est présentée Figure 15.

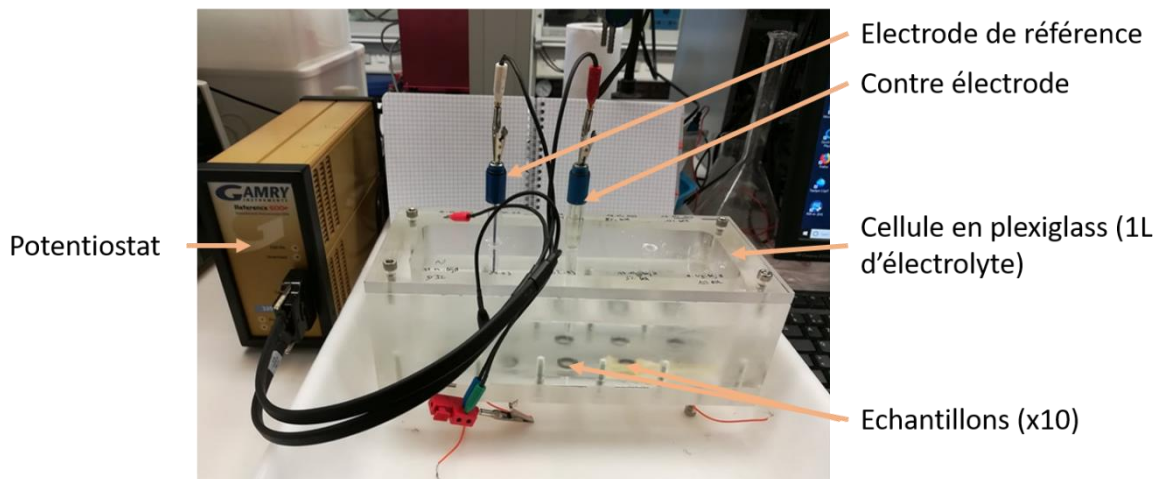


Figure 15 : Photo du montage expérimental utilisé pour les mesures d'impédances. Ce type de cellule permet l'étude de 10 échantillons.

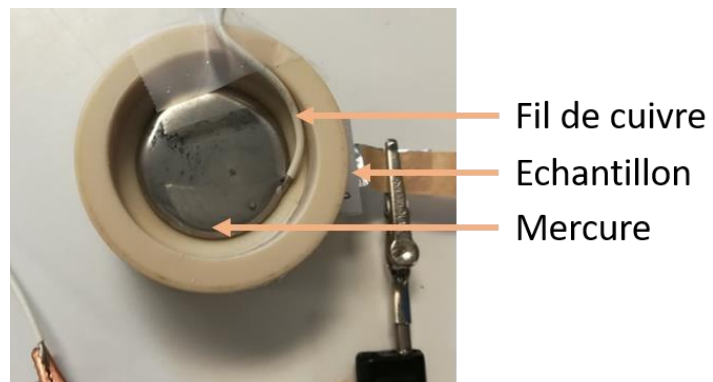
### SIE sur films secs

Matériel : Analyseur de fonction de transfert Solartron FRA 1255 équipé de l'interface diélectrique 1296.

Les mesures d'impédances sont réalisées grâce à un montage à 2 électrodes. L'échantillon est placé entre deux plaques de plexiglas. La cellule est remplie de mercure et le contact électrique est réalisé en y immergeant un fil de cuivre (Figure 16). La géométrie de la cellule implique une surface d'analyse de 3,14 cm<sup>2</sup>.

Les échantillons sont soumis à une perturbation potentiostatique de  $\pm 50$  mV sur une gamme de fréquence de 20 MHz à 1 Hz. Les points obtenus pour les très hautes et basses fréquences sont souvent

bruités. Les données sont donc traitées en conséquence, les points aberrants ne sont pas pris en considération.



*Figure 16 : Photo du montage expérimental utilisé pour les mesures d'impédances sur film sec*

---

## Annexe 3 : Photopolymérisation et photocondensation

---

### Matériel

- Lampe UV : Lampe Dymax ECE Serie UV Light-Curing Flood.
- Analyses in situ : source UV BlueWave® 200 du fabricant Dymax. La lampe émet un rayonnement entre 280 nm et 490 nm dans les conditions standards. Les maxima d'émission sont à 360 nm, 400 nm et 430 nm.

La fibre optique est placée à 1 cm de la surface et la puissance surfacique de la lampe pouvant être réglée entre 0,1 et 30 W/cm<sup>2</sup> est mesurée à l'aide d'un radiomètre (ACCU-CAL 50 Radiometer) dans la gamme de longueur d'onde 320-390 nm.

Comme le montre la Figure 17, augmenter la puissance de la lampe génère une montée en température. Pour éviter toute contribution de la température aux phénomènes de condensations, la puissance est fixée à 1 W/cm<sup>2</sup>.

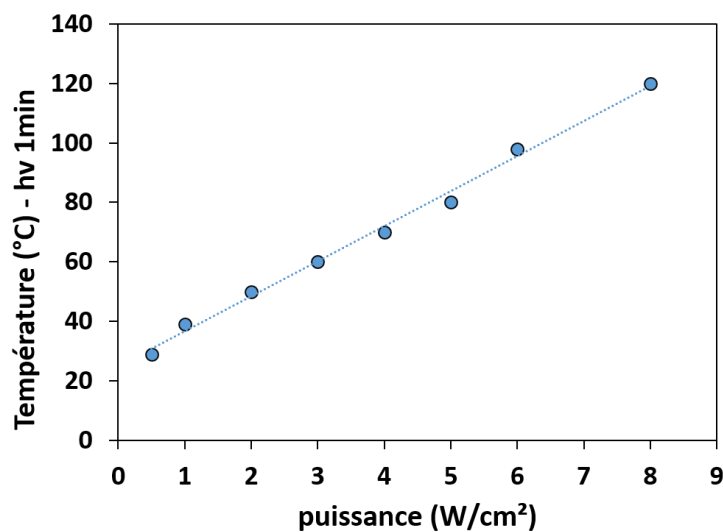


Figure 17 : Evolution de la température à la surface de l'échantillon mesurée avec un thermocouple après 1 minute de stabilisation en fonction de la puissance de la fibre optique.



## Génération de photo-acide à partir du DPI HFP

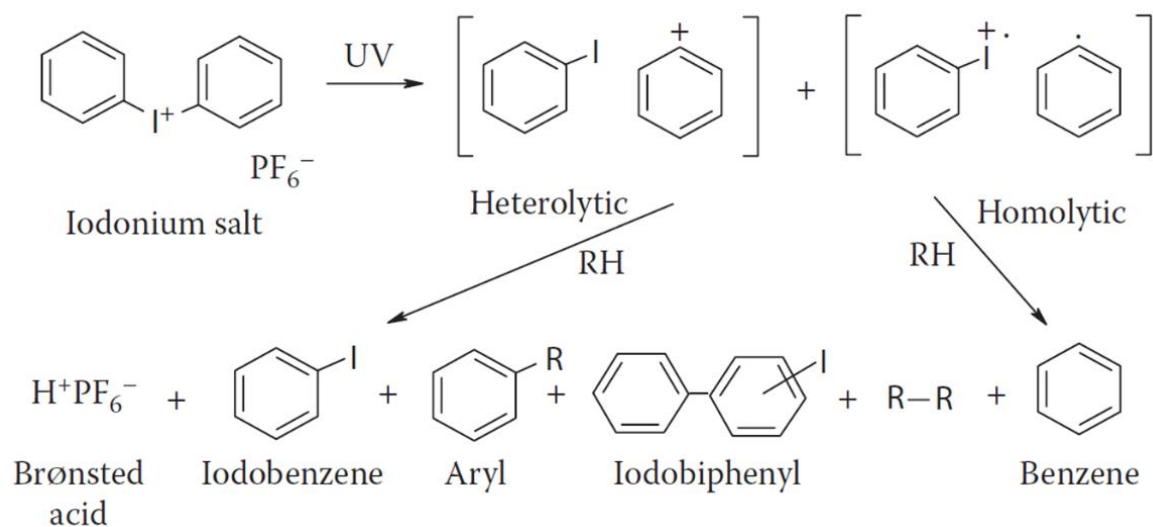


Figure 18 : Mécanisme de photodégradation d'un sel d'iodonium conduisant à la production d'un photo-acide<sup>13</sup>.

---

## Annexe 4 : Résonance Magnétique Nucléaire

---

### RMN 1H liquide

Les acquisitions sont effectuées à température ambiante sur un spectromètre Brüker Avance<sup>III</sup> 300.

La fréquence du proton est de 300,13 MHz. Le solvant déterré le  $CDCl_3$ .

Les spectres des monomères et des polymères obtenus avec 2 % et 4 % d'AIBN sont respectivement présentés Figure 19 et Figure 20.

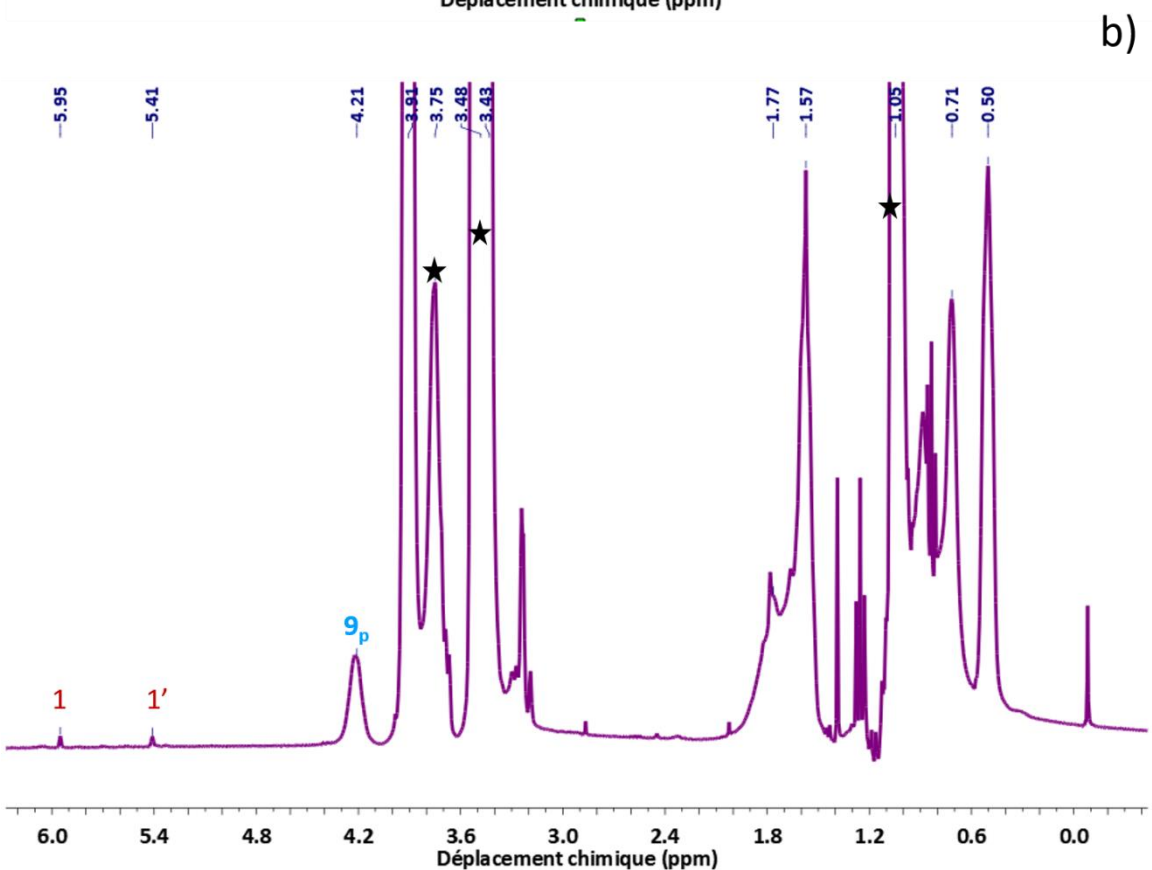
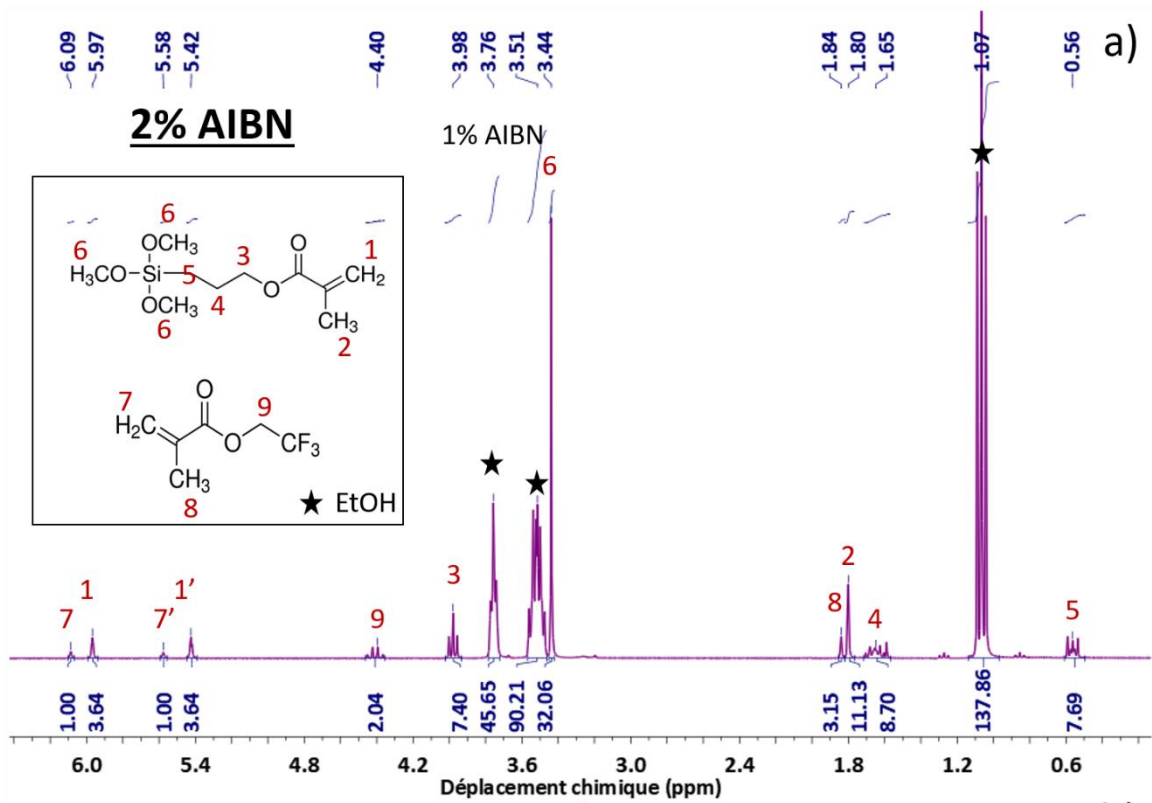


Figure 19 : RMN  $^1\text{H}$  des monomères (a) et du polymère (b) obtenus avec 2 % d'AIBN. Les attributions notées en rouge correspondent aux protons des monomères et celles en bleu aux fonctions polymériques correspondantes. Sur les massifs entre 0 et 2 ppm sont principalement visibles les protons polymériques restants. Spectromètre Brüker Avance<sup>III</sup> 300, fréquence proton de 300,13 MHz.

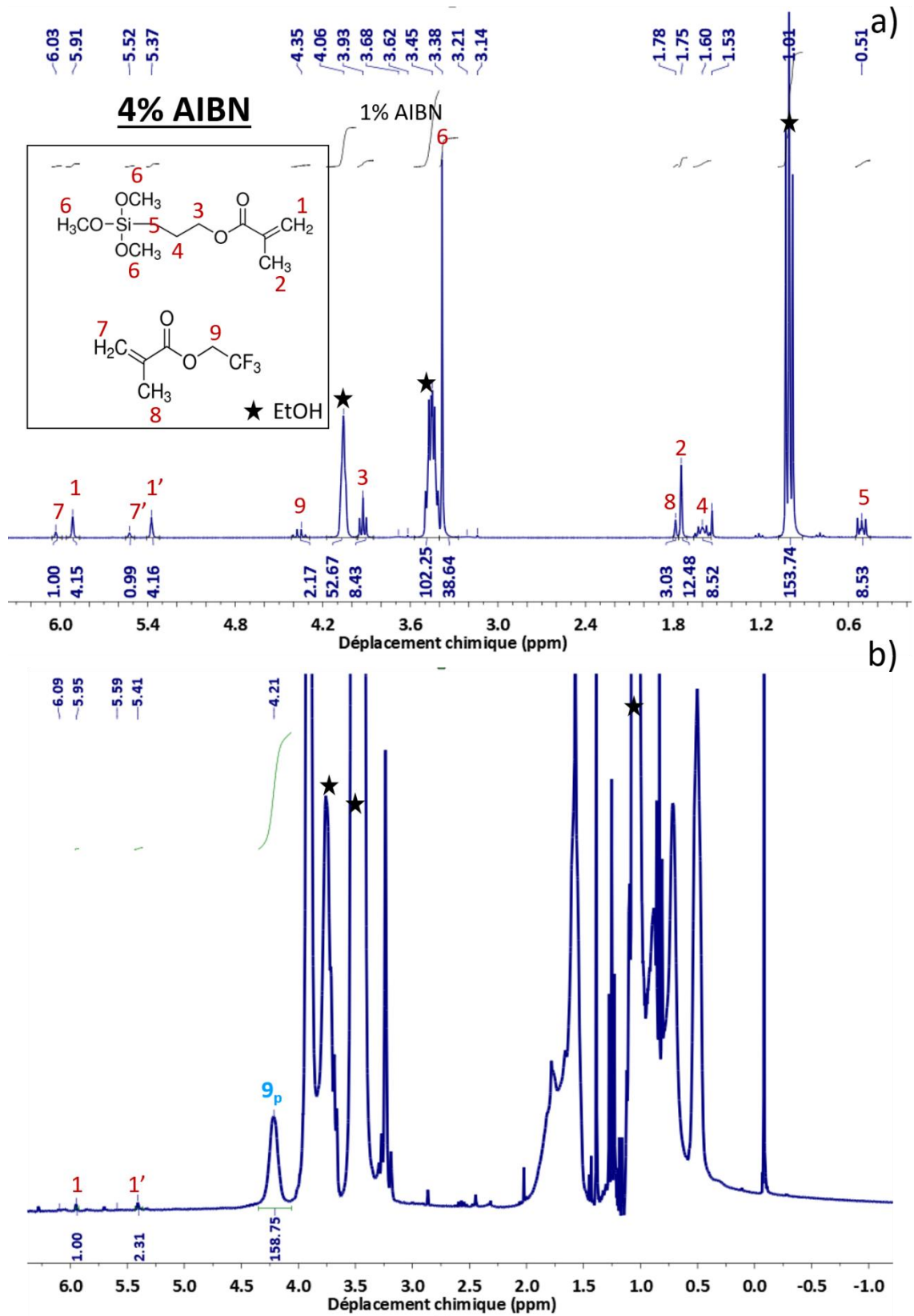


Figure 20 : RMN 1H des monomères (a) et du polymère (b) obtenus avec 4 % d'AIBN. Les attributions notées en rouge correspondent aux protons des monomères et celles en bleu aux fonctions polymériques correspondantes. Sur les massifs entre 0 et 2 ppm sont principal

---

## Annexe 5 : Méthode de polissage

---

### Matériel

Polisseuse Buehler, procédure de polissage en pression centrale.

Tableau 1 : Procédure de polissage

Etape	Disque	Lubrifiant /abrasif	Durée	Vitesse plateau (tr/min)	Pressions (N)	Vitesse de la tête (tr/min)
1	P600	Eau / SiC 26 µm	5 min	250	120	60
2	Ultrapad	Diamant 9 µm	5 min	150	160	60
3	Verdutex	Diamant 3 µm	8 min	150	160	60
4	TexMet C	Diamant 1 µm	4 min	150	160	60
5	Chemomet	Alumine + silice colloïdale 0,05 µm	1 min 30 s	100	80	60

---

## Annexe 6 : Traitement plasma

---

### Matériel

Atmospheric plasma jet (APPJ) de la marque Plasmatreteat.

Le Tableau 2 récapitule les paramètres utilisés pour le traitement, ils permettent d'éviter un échauffement trop important au niveau du substrat tout en permettant tout de même au plasma de s'allumer. L'échantillon passe 2 fois sous le plasma avant d'être utilisé (environ 5 minutes plus tard) pour les dépôts en dip coating.

Tableau 2 : Paramètres de réglage pour la buse de plasma atmosphérique.

Tension de consigne (V)	250
Fréquence de plasma (kHz)	19
Plasma cycle time (%)	30
Tension de plasma (V)	250
Courant de plasma (A)	10
Pression de gaz (air) (mbar)	500

---

## Références

---

1. Fujiwara, H. *Spectroscopic ellipsometry, Principles and Applications*. Manager (2007). doi:10.1002/9780470060193
2. Bruggeman, D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann. Phys.* **24**, 636–664 (1935).
3. Boissière, C. *et al.* Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric. *Langmuir* **21**, 12362–12371 (2005).
4. Astorg, A. Nouveaux traitements de surface anti-corrosion à base de sol-gel dans le domaine des matériaux du nucléaire : application au cas du générateur de vapeur. (Université Pierre et Marie Curie, 2017).
5. Gabrielli, C. Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances. *Tech. l'Ingenieur* (1994).
6. Nguyen, A. S. *et al.* Determination of water uptake in organic coatings deposited on 2024 aluminium alloy: Comparison between impedance measurements and gravimetry. *Prog. Org. Coatings* **112**, 93–100 (2017).
7. Orazem, M. E. & Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. (2008).
8. Huet, F., Perrot, H., Takenouti, H., Tribollet, B. & Vivier, V. *Mesure d'impédance appliquées à l'électrochimie, Niveau 2*. (2018).
9. Orazem, M. E., Pébère, N. & Tribollet, B. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. *J. Electrochem. Soc.* **153**, B129 (2006).
10. Brug, G. J., Van den Eeden, A. L. G., Sluyters-Rehbach, M. & Sluyters, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J. Electroanal. Chem.* **176**, 275–295 (1984).
11. Hirschorn, B. *et al.* Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochim. Acta* **55**, 6218–6227 (2010).
12. Hirschorn, B. *et al.* Constant-Phase-Element Behavior Caused by Coupled Resistivity and Permittivity Distributions in Films. I.Theory. *J. Electrochem. Soc.* **157**, C452–C457 (2010).
13. Green, W. A. *Industrial Photoinitiators - A technical Guide*. *Industrial Photoinitiators* (2010). doi:10.1201/9781439827468

## Rappel des formulations discutées dans le manuscrit

### Nomenclature

Pour les films mésoporeux :  $T_\alpha / MT_\beta / S_\varepsilon$

Pour les films denses :  $T_\alpha / MT_\beta / PM_\chi - F_\delta$

Avec :

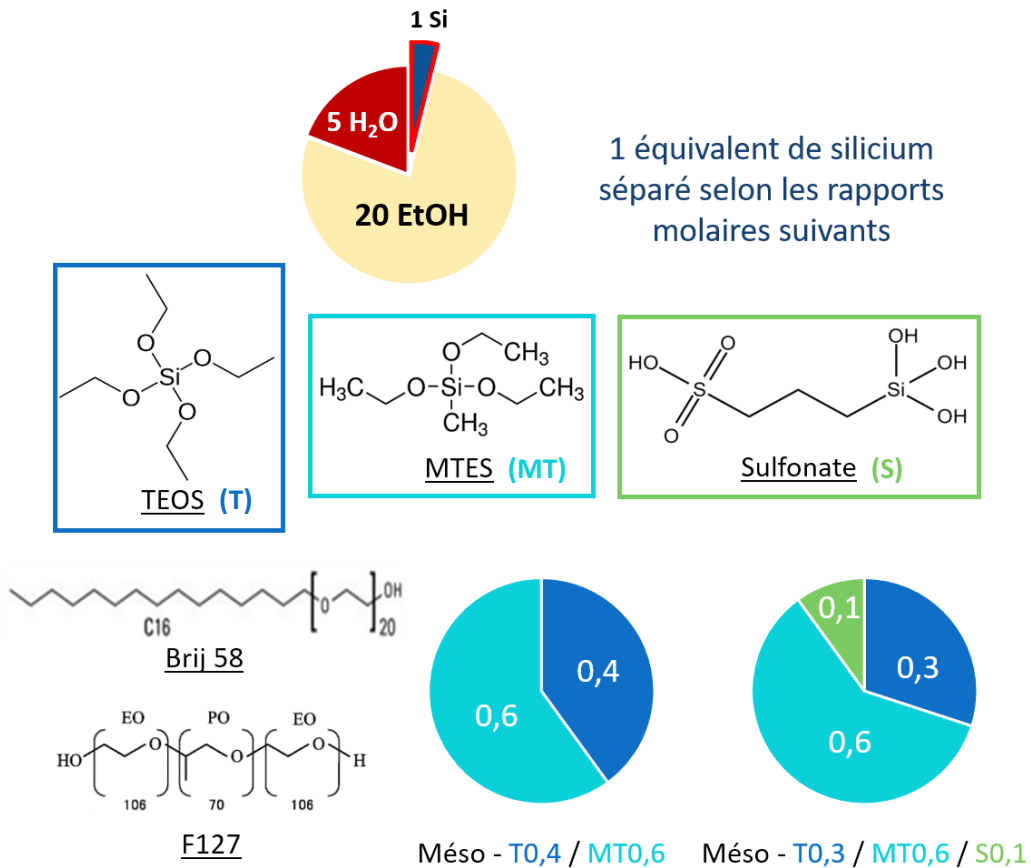
- $\alpha$  la fraction molaire de T (TEOS)
- $\beta$  la fraction molaire de MT (MTES)
- $\varepsilon$  la fraction molaire de sulfonates
- $\chi$  la fraction molaire de M (MAPTMS). P indique si la composante organique (méthacrylate) de ce précurseur a été polymérisée thermiquement (synthèses en 2 étapes)
- $\delta$  la fraction molaire de F (TFEMA)

Chaque formulation est mise au point pour 1 mole de silicium, soit :

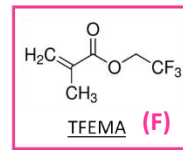
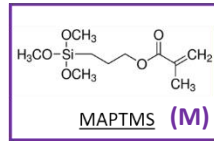
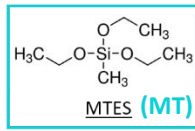
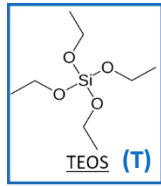
Pour les films mésoporeux :  $\alpha + \beta + \varepsilon = 1$

Pour les films denses :  $\alpha + \beta + \chi = 1$

### Revêtements mésoporeux (Chapitre 2.II. et Chapitre 3.IV.)

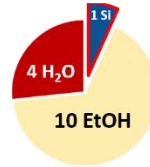


# Revêtements denses (Chapitre 2.III. et Chapitre 3.V.)



## Synthèse en 1 étape

100% photo-polymérisation



1 équivalent de silicium  
séparé selon les rapports  
molaires suivants

Taux de MTES ↑



T0,4 / MT0,2 / M0,4 - F0,1



T0,2 / MT0,4 / M0,4 - F0,1

## Synthèse en 2 étapes

Polymérisation thermique des méthacrylates  
Photo-condensation inorganique

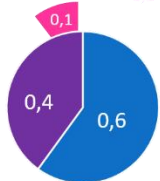


1 équivalent de silicium  
séparé selon les rapports  
molaires suivants



T0,4 / MT0,2 / PM0,4

Taux de MTES ↑



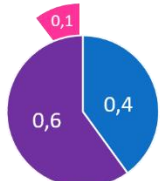
T0,6 / PM0,4 - F0,1



T0,4 / MT0,2 / PM0,4 - F0,1



T0,2 / MT0,4 / PM0,4 - F0,1



T0,4 / PM0,6 - F0,1



T0,4 / MT0,2 / PM0,4 - F0,2

Taux de MAPTMS ↑

Taux de TFEMA ↑

## Résumé :

L'alliage d'aluminium 2024 T3 est utilisé dans l'aéronautique pour sa légèreté et ses bonnes propriétés mécaniques. Il présente cependant une microstructure hétérogène le rendant particulièrement sensible à la corrosion. La stratégie de protection actuelle consiste à incorporer des composés à base de Cr<sup>VI</sup> dans les revêtements ; à cause de leur toxicité, il devient cependant de plus en plus urgent de les remplacer. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse qui a pour objectif d'étudier l'évolution des matériaux et les phénomènes de corrosion en combinant une technique d'analyse de surface (**l'ellipsométrie *in situ***) et la **spectroscopie d'impédance électrochimique**. Ce couplage étant une avancée significative dans la compréhension des relations entre le mode de synthèse, la microstructure, la durabilité et les propriétés anticorrosion, permet l'élaboration de revêtements plus performants. Une partie de l'étude a été consacrée à la synthèse de revêtements denses hydrophobes par voie sol gel pour améliorer les propriétés barrières. D'autre part, des films mésostructurés, susceptible d'accueillir et de faciliter la diffusion d'inhibiteurs de corrosion ont été étudiés. Le but final étant de mettre au point un système bicouches pour optimiser les propriétés anticorrosion.

Mots clés : AA 2024 T3, matériaux hybrides, films mésoporeux, sol-gel, ellipsométrie, corrosion, spectroscopie d'impédance électrochimique.

## ***In situ* study of corrosion of AA 2024 T3 protected by sol-gel coating with Electrochemical Impedance Spectroscopy and Ellipsometry in liquid cell.**

## Abstract :

Aluminum alloy 2024 T3 is widely used in the aeronautical field due to its high weight-to-strength ratio. However, such material is particularly sensitive to corrosion because of its heterogeneous structure. To protect these alloys, the current strategy is to use a three layer stack doped with Cr<sup>VI</sup> based corrosion inhibitors. Nevertheless, those substances are highly toxic. Therefore, their replacement has become a critical issue for the aircraft industry. In this context, synthesis and characterization of new protective coatings are particularly important. The objective of this work is thus to study materials evolution and corrosion phenomena using *in situ* **ellipsometry** and **electrochemical impedance spectroscopy**. Coupling those two techniques provides new insights to understand the relationship between coating synthesis, microstructure, durability and anticorrosion properties. On one hand, a study has been done on hybrid hydrophobic layers to enhance barrier properties. On the other hand, mesostructured layers, potential matrix for anticorrosion inhibitors have been studied. The final goal is to couple those two materials in a multi-layer system in order to optimize anticorrosion properties

Key words : AA 2024 T3, hybrid materials, mesoporous layers, sol-gel, ellipsometry, corrosion, electrochemical Impedance Spectroscopy