

## Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE 1.....</b>	<b>14</b>
<b>Synthèse bibliographique : Méthodes d’élaboration des revêtements nanocomposites ..</b>	<b>14</b>
Introduction.....	15
I. Les revêtements nanocomposites .....	15
I.1 Les nanocomposites .....	15
I.2 Couches minces nanocomposites .....	17
I.3 Couches minces nanocomposites sol-gel .....	19
I.4 Couches nanocomposites synthétisées par procédés plasma .....	22
I.4.1 Pulvérisation cathodique (PEPVD).....	22
I.4.2 Principe des dépôts chimique par plasma (PECVD) .....	24
I.4.3 Synthèse de couches minces nanocomposites par procédés plasma à basse pression .....	25
I.4.4 Synthèse des couches nanocomposites par PECVD a pression atmosphérique .....	29
II Décharges à Barrière Diélectrique (DBDs).....	30
II.1 Principe et définition de la DBD.....	30
II.2 Synthèse des couches nanocomposites par DBD.....	33
II.2.1. Préparation des suspensions colloïdales .....	33
II.2.2 Atomisation de la suspension dans la décharge .....	36
II.2.3 Polymérisation .....	36
II.3 Jet de plasma à pression atmosphérique (APPJ) .....	37
III Revêtements nanocomposites à base de graphène pour la protection anticorrosion .....	39
III.1. Généralités sur le graphène.....	39
III.2 Caractéristiques du graphène .....	39
III.2.1 Caractéristiques mécaniques .....	39
III.2.2 Caractéristiques thermiques .....	40
III.2.3 Caractéristiques électroniques .....	40
III.3 Monocouche ou multicouches de graphène pure pour la protection contre la corrosion .....	42
III.4. Revêtements nanocomposites anticorrosifs à base de graphène .....	43
Conclusion.....	45
<b>Chapitre 2.....</b>	<b>48</b>

<b>Etude préliminaire du procédé, réacteurs plasma atmosphériques et couches minces pour le dépôt des couches composites graphène/hexamethyldisiloxane (GNs@ppHMDSO) .....</b>	<b>48</b>
I. Matériaux .....	50
II. Préparation d'une solution colloïdale stable pour la synthèse des couches minces nanocomposites .....	51
II.1 Synthèse de la solution colloïdale .....	53
II.2 Stabilité d'une solution colloïdale : Effet de la nature du solvant .....	53
III Description du réacteur DBD à pression atmosphérique .....	56
III.1 Réacteur DBD.....	56
III.2 Optimisation de la géométrie du diffuseur pour un écoulement homogène dans le réacteur .....	57
III.3 Nébuliseur pneumatique .....	58
III.4 Caractérisation de la décharge plasma DBD .....	60
III.4.1 Caractérisation électrique de la décharge plasma DBD .....	60
III.4.2 Caractérisation de la décharge par spectroscopie d'émission optique .....	61
III.5 Évolution de la composition chimique, de la morphologie et de l'énergie de surface des revêtements obtenus par DBD en fonction des paramètres expérimentaux .....	63
III.5.1 Influence de la puissance.....	64
III.5.2 Influence de temps de dépôt .....	68
III.5.3 Influence du débit du précurseur .....	71
IV. Description du jet de plasma à pression atmosphérique (APPJ) .....	74
IV.1 Conditions expérimentales de prétraitement et de croissance des revêtements par APPJ .....	76
IV.2 Évolution de la composition chimique et de la morphologie de surface des revêtements obtenus par APPJ .....	78
IV.2.1 Influence de la tension appliquée .....	78
IV.2.3 Influence de la distance buse-substrat.....	79
V- Méthodes de caractérisation des couches .....	81
V.1 Propriétés mécaniques par nano-indentation .....	81
V.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	86
Conclusion.....	89
<b>Chapitre 3.....</b>	<b>91</b>
<b>Caractérisations physico-chimiques des couches nanocomposites développées par plasma à pression atmosphérique .....</b>	<b>91</b>
Introduction .....	92

<b>I- Caractérisations physico-chimiques des couches obtenues par DBD .....</b>	<b>92</b>
I.1 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) .....	93
I.2 Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	96
I.3 Caractérisation de la morphologie des couches par Microscopie Electronique à Balayage .....	101
I.4 Analyse par spectroscopie Raman.....	105
I.5 Indice de réfraction et porosité .....	107
I.6 Etude des propriétés mécaniques des couches nanocomposites par nano-indentation .....	109
<b>II. Caractérisation physico-chimique et morphologique des couches nanocomposites développées par APPJ et comparaison avec la DBD .....</b>	<b>114</b>
II.1 Caractérisation par FT-IR des couches nanocomposites obtenues par APPJ .....	115
II.2 Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	119
II.3 Caractérisation morphologique des couches nanocomposites obtenues par APPJ... ..	121
Conclusion.....	123
<b>Chapitre 4.....</b>	<b>126</b>
<b>Etude du comportement à la corrosion des substrats métalliques revêtus de films obtenus par APPJ et par DBD .....</b>	<b>126</b>
Introduction .....	127
I. Prétraitement de surface de l'acier E24 .....	127
I.1 Jet plasma à pression atmosphérique (APPJ) .....	127
I.2 Analyse XPS de la surface de l'acier E24 prétraité par APPJ.....	128
II. Étude du comportement anticorrosion des films nanocomposites déposés sur des substrats d'acier E24 .....	131
II.1 Corrosion de l'acier E24 nu .....	131
II.2 Comportement électrochimique de l'acier E24 revêtu .....	135
II.2.1 Effet du prétraitement par APPJ .....	135
II.2.2 Comparaison des revêtements ppHMDSO obtenus par DBD et par APPJ .....	136
II.2.3 Comportement de l'acier revêtu de films nanocomposites déposés par DBD .....	138
II.2.4 Comportement de l'acier revêtu de couche sandwich .....	140
II.3 Simulation de diagrammes d'impédance de l'acier revêtu .....	141
II.3.1 Proposition du circuit électrique équivalent .....	141
II.3.2 Ajustement des diagrammes d'impédance .....	143

III. Comportement à la corrosion de l'alliage de l'aluminium 2024 revêtu d'une couche nanocomposite sandwich .....	148
Conclusion.....	150
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>152</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>168</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Le développement des couches minces nanocomposites constitue un domaine de recherche qui attire de plus en plus l'attention d'une communauté grandissante de chercheurs à travers le monde. Grâce à la combinaison de propriétés, d'au moins deux matériaux, les couches nanocomposites offrent l'opportunité de la fabrication de nouveaux matériaux avec des propriétés uniques et sans précédent. De nos jours, les couches nanocomposites sont utilisées dans plusieurs domaines du fait de leurs propriétés (biomédicales, mécaniques, anticorrosion etc.). Ces couches peuvent être fabriquées par différents procédés physiques et chimiques, et obtenues sous différentes formes, multicouches nanométriques, couches minces contenant des inclusions nanométriques.

*Ce travail de thèse se situe à l'interface procédé-matériau avec comme objectif le développement, par des procédés de plasmas, de couches nanocomposites comme revêtements de protection des matériaux métalliques contre la corrosion.* Le domaine des nanocomposites polymères incluant des matériaux divisés carbonés (oxyde de graphène, oxyde de graphène réduit et graphène), pour la protection des métaux est relativement récent et présente un énorme potentiel dans l'industrie. Ces couches composites peuvent constituer des films minces intermédiaires très adhérents et protecteurs pour l'acier mais également pour d'autres métaux et alliages, vis-à-vis d'une couche d'époxy ou peinture appliquée. Cette couche intermédiaire peut remplacer la couche conventionnelle de la chromatation qui est très toxique et cancérogène ou la couche de phosphatation, qui provoque l'eutrophisation de l'eau.

La littérature propose plusieurs études autour de la fabrication des couches nanocomposites par des procédés plasma pour la protection des métaux contre la corrosion. Toutefois leur utilisation demeure aujourd'hui plutôt limitée aux procédés plasma à basse pression ce qui constitue parfois un frein à leur développement industriel.

Ainsi ce projet de doctorat s'inscrit dans l'optique de développer une nouvelle stratégie de synthèse de ces couches nanocomposites par des procédés plasma à pression atmosphérique. L'approche repose sur la synthèse d'une suspension colloïdale à base de particules dispersées dans un solvant polymérisable par plasma et qui sera par la suite introduite via un nébuliseur dans une décharge plasma à pression atmosphérique. Deux types de décharge plasma seront utilisés et comparés dans le cadre de ce travail, une décharge à barrière diélectrique (DBD) et un jet de plasma à pression atmosphérique (APPJ) à arc soufflé. Les précurseurs liquides organosiliciés, renommés pour leurs propriétés barrière anticorrosion après polymérisation par

plasma, seront utilisés dans ce travail comme solvant avec l'inclusion de nanofeuilletts de graphène pour la préparation de la suspension colloïdale. Cette dernière une fois nébulisée dans les réacteurs plasma permet de réaliser les couches minces nanocomposites après polymérisation par plasma.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une synthèse bibliographique sur les notions théoriques et les mécanismes d'élaboration des dépôts de couches minces nanocomposites par procédés plasma. Il présente également une analyse de la nouvelle approche de nébulisation d'une suspension colloïdale dans une décharge plasma pour la croissance de ces couches nanocomposites et leurs propriétés anticorrosion.

Le deuxième chapitre porte sur le protocole de synthèse de la suspension colloïdale, l'approche de nébulisation et la présentation de la configuration des deux réacteurs plasma DBD et APPJ utilisés pour la croissance des couches nanocomposites. Le chapitre présente également une étude préliminaire de l'optimisation des conditions expérimentales ainsi que la caractérisation physico-chimique des dépôts élaborés. Le principe et la théorie de la caractérisation des propriétés mécaniques des revêtements par la technique de nano-indentation, et les propriétés anticorrosion par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont également présentés.

Le troisième chapitre est consacré à l'analyse et à la comparaison des propriétés physico-chimiques de simple couche polymère et des couches nanocomposites à base de nanoparticules encapsulées dans la même matrice polymère. Ce chapitre propose également une comparaison entre les caractéristiques des couches nanocomposites obtenues par les deux décharges DBD et APPJ. Les propriétés mécaniques obtenues par nano-indentation des couches déposées sur des substrats d'acier par DBD plasma sont étudiées.

Dans le dernier chapitre nous proposons d'étudier le comportement à la corrosion électrochimique par SIE des revêtements développés par APPJ et DBD, sur des substrats d'acier au carbone E24, vis-à-vis d'agents corrosifs. Un accent particulier sera mis sur l'étude de l'activation et de la préparation de la surface de l'acier par un prétraitement plasma à l'air. Une comparaison de la protection contre la corrosion des revêtements polymère et nanocomposites est présentée. Un modèle de circuits électriques équivalents sera utilisé pour ajuster le comportement des revêtements élaborés.

Pour finir, nous présentons une conclusion générale rappelant les résultats importants obtenus et les perceptives émergentes de ce travail de thèse.

Rapport-Gratuit.com

## **CHAPITRE 1**

### **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE : METHODES D'ELABORATION DES REVETEMENTS NANOCOMPOSITES**

## INTRODUCTION

Le dépôt des couches minces a toujours été l'une des thématiques les plus marquantes dans les procédés de traitement de surface. Plusieurs applications en découlent dans les domaines de la médecine, l'environnement et l'énergie etc.

Ce chapitre présente une revue bibliographique sur les notions théoriques des différents dépôts de couches minces nanocomposites obtenus par procédés plasma. Il est constitué de trois parties : la première concerne les mécanismes d'élaboration des revêtements nanocomposites par dépôt physique ou/et chimique en phase vapeur (PEPVD/PECVD) à différentes pressions (basse ou atmosphérique). La deuxième partie montre les aspects physico-chimiques d'une nouvelle approche datant de la dernière décennie qui consiste en la nébulisation d'une solution colloïdale dans une décharge à barrière diélectrique (DBD) pour la croissance de couches nanocomposites. Enfin, la dernière partie porte sur les couches minces nanocomposites à base de graphène pour la protection des métaux contre la corrosion.

## I. LES REVETEMENTS NANOCOMPOSITES

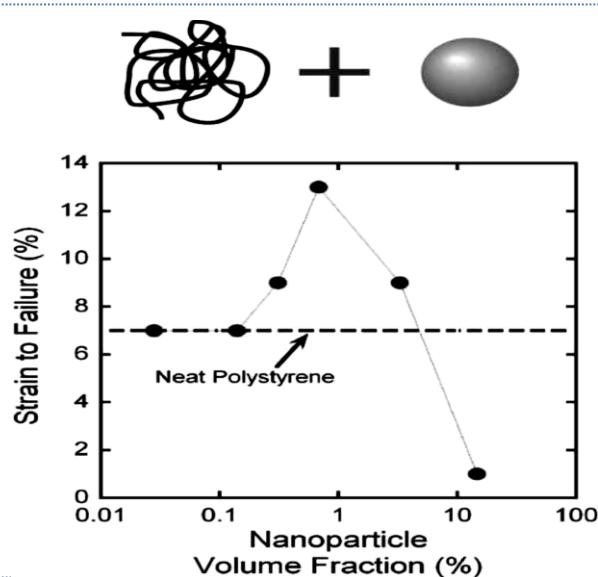
### I.1 Les nanocomposites

Le terme « *nanocomposite* » dérive de l'association de deux termes : ‘*nanotechnologie*’ qui désigne la science des éléments de taille nanométrique ; et ‘*composite*’ qui correspond à l'une des familles de matériaux (métaux et leurs alliages, matériaux polymères, verres et céramiques, et matériaux composites). Les éléments de taille nanométrique peuvent s'illustrer sous trois formes distinctes selon leurs dimensions : les particules (3D), les fibres (2D) ou les couches minces (1D).

Contrairement à un alliage qui nécessite l'existence d'une affinité chimique entre les éléments d'un mélange, un matériau nanocomposite contient au moins deux phases : **une phase cristalline** -phase A ( $\Phi$  (A))- , et une phase **matrice** -phase B ( $\Phi$  (B))- qui peut être amorphe ou cristalline.

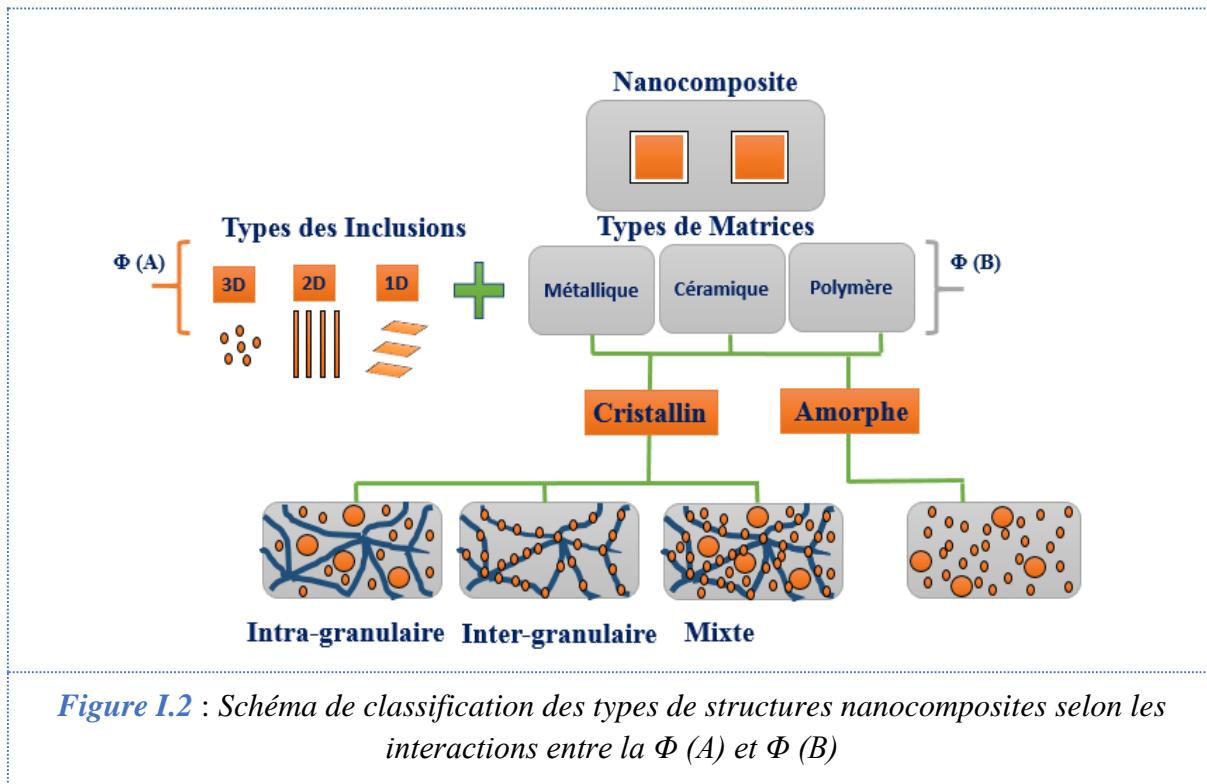
Selon la structure, la dimension et la nature de la matrice, on peut trouver différents types de nanocomposites. Un changement très important de la proportion des inclusions de la phase A ( $\Phi$  (A)) dans la matrice B ( $\Phi$  (B)) peut induire une modification radicale des propriétés de la structure.

Généralement, l'avantage des matériaux nanocomposites réside en la combinaison des propriétés des éléments d'insertion (souvent partie dure) et de la phase continue (partie molle). Cette combinaison offre à ces matériaux des caractéristiques uniques et différentes. Par exemple, une insertion de particules de CdSe au-delà de 1% en volume dans une matrice de polystyrène provoque une chute drastique des propriétés mécaniques du nanocomposite [1]. En outre, l'effet synergique des particules de charge et des chaînes de la matrice (figure I.1) peut parfois offrir à ces matériaux des caractéristiques bien supérieures à ses constituants de base [1,2].



**Figure I.1 :** Effet synergique des particules de CdSe et des chaînes polymères (Polystyrène) sur la déformation mécanique de la structure nanocomposite [1].

En général, on distingue trois types de matrices B ( $\Phi$  (B)) dans le monde des nanocomposites : matrice métallique, céramique et polymère. Les nanocomposites à base de matrice métallique et céramique sont pour la plupart cristallines (sauf la matière du verre). L'interaction entre les inclusions et la matrice et/ou entre les inclusions elles-mêmes est fortement influencée par les joints de grain présents dans la matrice. Cette interaction a été classifiée par Niihara *et al.* [3] en trois types : interactions intra-granulaires, inter-granulaires ou mixtes. Par ailleurs, dans les matrices B ( $\Phi$  (B)) amorphes, les interactions dépendent fortement de la chimie et de la géométrie des inclusions. Un récapitulatif de ces classifications est montré sur la figure I.2.



**Figure I.2 :** Schéma de classification des types de structures nanocomposites selon les interactions entre la  $\Phi(A)$  et  $\Phi(B)$

## I.2 Couches minces nanocomposites

Une couche mince nanocomposite est un matériau composé d'au moins deux phases non miscibles, séparées l'une de l'autre par une région dite interface. Ce matériau est constitué d'une phase nanocristalline et d'une matrice qui peut être soit cristalline soit amorphe. Un revêtement nanocomposite est caractérisé par une incorporation homogène des inclusions (charges) dans le composant majoritaire (matrice), dont au moins une des phases présente une échelle nanométrique de 1-100 nm en dimension, comme illustré sur la figure I.3.



**Figure I.3 :** Schéma de la microstructure d'une couche nanocomposite.

Une couche mince nanocomposite déposée sur un substrat permet de modifier les propriétés physiques, chimiques et/ou biologiques de la surface. Il en résulte une nouvelle classe de matériaux qui élargie et diversifie les champs d'application, notamment ceux nécessitant la modification des propriétés mécaniques [4,5], optiques [6,7], électroniques [8–10], stabilité thermique, anti-oxydation [11], propriétés anticorrosion [12,13] ou des propriétés barrière aux gaz [14].

Récemment, compte tenu des propriétés uniques qu'offrent les nanocomposites aux matériaux, plusieurs procédés de synthèse de nanocomposites ont suscité un intérêt grandissant. De nos jours, plusieurs procédés sont utilisés qui peuvent être classés en deux grandes familles : les procédés chimiques et les procédés physiques. Le tableau I.1 regroupe quelques procédés de synthèse des couches minces nanocomposites couramment rencontrés dans la littérature. Il illustre aussi quelques exemples d'application.

**Tableau I.1:** Exemples de procédés chimiques et physiques pour le dépôt de couches nanocomposites.

Procédés	Exemple d'application	Référence
<b>Physiques</b>		
- Dépôt par laser pulsé	- Activité catalytique	Fominski <i>et al</i> [15]
- Dépôt par faisceau d'électrons	- Barrière thermique de gaz	Sadykov <i>et al</i> [14]
- Dépôt par pulvérisation	- Protection contre l'usure	Kruis <i>et al</i> [16]
<b>Chimiques</b>		
- PE-CVD (LP)	- Stabilité thermique et résistance à l'oxydation	Li <i>et al</i> [11]
- PE-CVD (AP)		Bardon <i>et al</i> [17]
- Sol-Gel	- Protection contre la corrosion	Chou <i>et al</i> [18]

Parmi les procédés chimiques, le plus répandu à l'échelle industrielle reste le procédé sol-gel. Ceci de par sa non-toxicité, la possibilité du contrôle de la stœchiométrie des réactions chimiques des précurseurs et de sa facilité de mise en œuvre [19]. Dans la partie suivante, une explication détaillée des couches minces nanocomposites sol-gel sera présentée.

### I.3 Couches minces nanocomposites sol-gel

La définition du procédé sol-gel a évolué au cours des années. Tout d'abord, H. Dislich [20] a considéré que les procédés sol-gel sont ceux qui impliquent plusieurs composantes d'oxydes pour la formation des matériaux et qui présentent une homogénéité à l'échelle atomique. Cependant, D.L Segal [21] les a présentés comme étant une méthode de production d'oxyde inorganique sous forme de dispersion colloïdale ou d'alcoxydes métalliques. C.J Brinker *et al* [22], quant à eux, l'ont considéré comme procédé chimique dont le point de départ est une solution donnant lieu à une phase solide, avec ou sans précipitation. Finalement, une définition globale des sols-gels a été retenue : le sol-gel est tout processus partant de précurseurs en solution avec des étapes intermédiaires comprenant un gel et/ou un sol pour la production des matériaux [23].

Le principe de sol-gel repose sur trois étapes principales [24] :

- L'étape I consiste en la dissolution du précurseur (*e.g.* vinyltriethoxysilane, 3-Aminopropyltrimethoxysilane, etc) dans un solvant liquide pour la formation du Sol, ou une composante stable de suspension colloïdale.
- L'étape II est la formation d'un réseau rigide interconnecté uniquement limité par les parois de conteneur appelé Gel.
- L'étape III de séchage est considérée comme une étape critique, selon le mode de séchage (conventionnel, lent ou supercritique).

Comme signalé précédemment, nombreux sont les structures et les matériaux obtenus par procédés sol-gel. On peut citer à titre d'exemple les couches minces hybrides. Selon la nature chimique, la taille, la morphologie et la synergie d'interaction entre les différentes composantes, les couches hybrides synthétisées par sol-gel peuvent être classées, d'après Wojcik et Klevin [25], en trois catégories : Classe I, II et III.

Dans les couches hybrides de classe I et III, les composantes organiques-inorganiques sont liées soit par des forces de Van der Waal ou par des liaisons ioniques. Pour les revêtements de classe II, les composantes organiques-inorganiques sont liées par des liaisons covalentes, assez stables vis-à-vis des attaques nucléophiles telles que l'eau, les alcools, etc. ce qui fait du revêtement hybride de classe II, celui qui est le plus utilisé. Ce type de revêtement est suivi par la formation d'un réseau réticulé par la condensation des unités chimiques constituant les deux phases.

Puisque la synthèse des couches hybrides implique l'utilisation de précurseurs organo-siliciés de formule générale  $R'_nSi(OR)_{4-n}$ , elle est généralement constituée de deux étapes

réactionnelles successives [22,23,26] : l'étape I, appelée hydrolyse des alcoxydes métalliques ( $M-OR$ ), produit des groupes hydroxyle ( $OH$ ) en présence stœchiométrique d'eau (avec un catalyseur acide ou basique) (voir figure I.4.a). Par la suite, l'étape II consiste en la polycondensation des groupes hydroxyle et des groupes alcoxyle pour former un réseau tridimensionnel réticulé (voir figure I.4.b). L'ensemble de ces réactions en phase liquide est assisté par une thermodynamique à l'équilibre qui contrôle la cinétique réactionnelle du produit final.

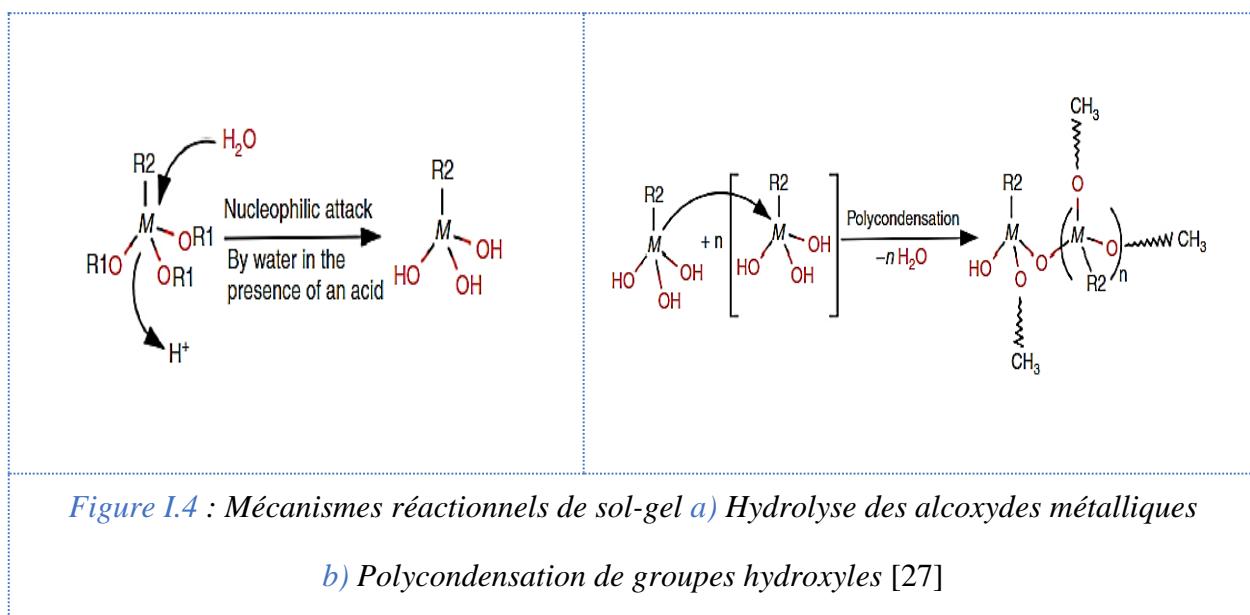


Figure I.4 : Mécanismes réactionnels de sol-gel a) Hydrolyse des alcoxydes métalliques  
b) Polycondensation de groupes hydroxyles [27]

A l'échelle industrielle, la synthèse de couches hybrides par procédé sol-gel s'appuie sur l'utilisation de différentes méthodes lors de la mise en forme du liquide comme le spin coating [28], le dip coating [29], etc. Ces procédés permettent l'incorporation d'inclusions supplémentaires dans les précurseurs, ceci confère aux revêtements des propriétés complémentaires telles que la protection UV, des propriétés antireflets, inhibition et protection contre la corrosion, etc.

La protection contre la corrosion est une des applications majeures récentes des procédés sol-gel. En 2001, en étudiant les applications des procédés sol-gel pour la production de couches hybrides à base de chrome pour la protection contre la corrosion de l'aluminium, Osborne [30] a rapporté que le sol-gel permet un contrôle flexible de la morphologie du film de revêtement et des matériaux oxydants constitutifs conduisant à l'amélioration de l'adhérence sur le substrat et à des propriétés prometteuses en terme d'anticorrosion.

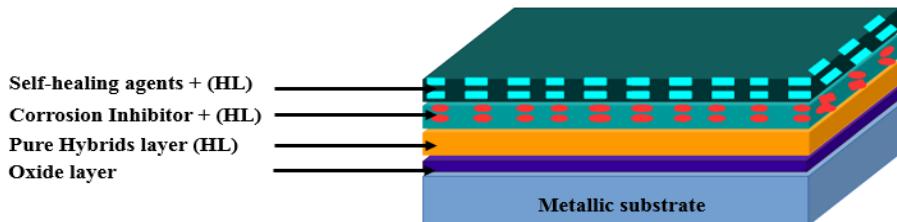
Plusieurs chercheurs se sont intéressés par la suite au développement de couches hybrides par sol-gel. Chou *et al.* [18,31] ont développé des couches hybrides par sol-gel à base de T-methacryloxypropyl-trimethoxysilane (MAPTS) et de tetraethoxysilane (TEOS) déposés sur des substrats d'acier. Grâce à sa bonne adhérence au substrat, le revêtement obtenu permet d'améliorer la protection contre la corrosion de l'acier. La bonne adhérence substrat-revêtement est due à la formation de liaisons covalentes entre la partie organique de la couche hybride et la couche d'oxyde se trouvant à la surface du substrat.

Par ailleurs, dans l'objectif d'avoir un réseau réticulé avec les meilleures propriétés mécaniques conduisant à un minimum de fissuration et d'érosion de la couche, d'autres précurseurs comme le 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) [32], et le 3-glycidoxypipropyltrimethoxy-silane ont été utilisés (GPTMS) [33].

En 2008, Wang et Akid [34] ont réussi à encapsuler des particules de nitrate de cérium dans une matrice de TEOS déposée sous forme de multicouches hybrides sur des substrats d'acier. Le revêtement ainsi obtenu présente un caractère hydrophobe et induit, par l'effet inhibiteur des particules de nitrate de cérium, une bonne résistance à la corrosion. Il est à noter que d'autres substrats comme l'aluminium, le magnésium et leurs alliages ont été recouverts avec ces revêtements. Ces revêtements ont été déposés initialement par de simples couches hybrides à base d'un ou deux précurseurs [35,36], ou encore par une multitude de couches hybrides sol-gel déposées par dip-coating.

Ce revêtement multicouche intéressant, possérait une épaisseur totale d'environ 16 µm [37,38], et était constitué de trois couches : la première est une simple couche hybride, la deuxième encapsule des particules à caractère anticorrosif, la troisième couche est dopée avec des agents d'auto-guérison pour préserver les propriétés et la mobilité de la couche hybride après séchage.

La figure I.5 montre un schéma illustrant le système multicouche obtenu par sol-gel pour la protection contre la corrosion des métaux.



**Figure I.5 :** Schéma de structure multicouche développée par procédé sol-gel

Cet intérêt particulier montré par la communauté scientifique en faveur de la synthèse des couches hybrides par sol-gel a permis un développement d'une nouvelle génération de multicouches, en se basant sur la relation structure-propriétés des revêtements. Toutefois, le dépôt des couches hybrides par sol-gel sur les métaux souffre toujours de quelques limitations, comme la délamination, la fissuration, le manque d'adhésion et d'homogénéité en épaisseur. Cette dernière est fortement liée à l'uniformité des processus thermiques utilisés (séchage/durcissement) qui peuvent affecter les propriétés finales du revêtement. En plus, malgré la bonne maîtrise des réactions chimiques entre les précurseurs en phase liquide, les procédés sol-gel restent toujours caractérisés par une cinétique de réaction relativement lente.

#### I.4 Couches nanocomposites synthétisées par procédés plasma

Afin de faire face aux limitations citées précédemment, les procédés de synthèse, que ce soit physiques ou/et chimiques, assistés par plasma peuvent être employés pour la synthèse de couches nanocomposites.

Dans cette partie, nous décrirons les principes des procédés plasma à basse pression et les méthodologies utilisées pour la synthèse des couches composites. Ainsi la section I.4 est composée de deux parties : la première traite de la méthode de pulvérisation cathodique PEPVD (dépôt physique en phase vapeur assisté par plasma). Ensuite, nous traiterons, bien que brièvement, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Enfin, un développement du couplage des deux techniques sera présenté.

##### I.4.1 Pulvérisation cathodique (PEPVD)

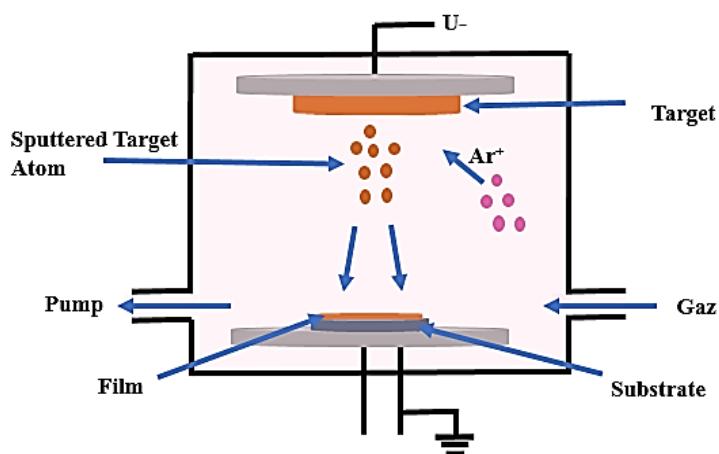
Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) sont un ensemble de processus utilisés pour déposer des couches minces, typiquement de l'ordre de quelques nanomètres à quelques

centaines de nanomètre, à partir de la pulvérisation ou de l'évaporation sous vide d'une cible constituée du matériau à déposer, et le plus souvent métallique [39].

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques de PVD la plus utilisée dans l'industrie. Elle consiste à générer une vapeur à partir d'une cible dans un réacteur plasma sous vide, par bombardement d'ions gazeux (généralement un gaz rare tel que l'argon) accélérés vers la cible qui constitue la cathode (l'électrode HT). Cette dernière est donc chargée négativement et bombardée par les ions positifs (*e.g.*  $\text{Ar}^+$ ). La matière pulvérisée est ensuite transportée et déposée sur le substrat souhaité par le biais d'un mécanisme de condensation [40]. On parle également de pulvérisation réactive, lorsque le mélange gazeux dans l'enceinte du réacteur permet d'obtenir la formation d'un dépôt dont la chimie est différente de celle de la cible, par exemple la pulvérisation d'une cible métallique par un plasma  $\text{Ar}/\text{O}_2$  permet d'obtenir des dépôts d'oxydes, et des nitrides peuvent être déposés dans un plasma  $\text{Ar}/\text{N}_2$ .

Les processus de dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique peuvent être résumés en trois étapes fondamentales comme montré sur la figure I.6:

- Pulvérisation de la cible qui constitue l'électrode haute tension (HT) par une source d'énergie apportée par le plasma,
- Transport de la vapeur et des éléments pulvérisés de la cible vers le substrat,
- Condensation à la surface du substrat avec formation d'une couche.



**Figure I.6 :** Schéma du réacteur de pulvérisation cathodique (PEPVD)

Les films déposés par la pulvérisation cathodique peuvent couvrir une large gamme de compositions chimiques qui dépend fortement du matériau source (la cible) et de l'énergie de son bombardement. Une fois éjectés de la cible, les éléments sont transportés vers le substrat

pour former la couche. La mobilité des particules éjectées à la surface est fonction de la température de substrat, de leur énergie cinétique incidente et des types d'interaction [41]. En effet, selon la température du substrat et l'énergie de bombardement, les éléments éjectés sont adsorbés sous forme d'adatomes qui sont regroupés donnant lieu à une croissance homogène ou hétérogène. Si la température est suffisante, ces éléments peuvent se déplacer suffisamment rapidement formant des couches homogènes (croissance homogène). Sinon, un regroupement d'autres adatomes supplémentaires se produit et on assiste simultanément à une formation d'îlots (croissance colonnaire, hétérogène) [41].

#### **I.4.2 Principe des dépôts chimiques par plasma (PECVD)**

Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma sont des technologies qui ont d'abord été développées sous vide pour ensuite s'étendre à la pression atmosphérique. A l'aide d'une décharge plasma froid (hors équilibre) dans un précurseur gazeux ou mélange d'un précurseur et d'un gaz rare, le précurseur est excité et dissocié par des impacts d'électrons et d'autres espèces réactives (UV, métastables, etc), pour former des radicaux, des fragments de molécule et des ions. Selon les conditions opératoires, ces fragments se recombinent en phase gazeuse pour donner des polymères plasma qui s'adsorbent sur le substrat et y provoquent une réaction chimique et ainsi la croissance d'une couche mince [42].

En fonction de la disposition du substrat, les réactions de surface peuvent également être influencées par les bombardements de particules, d'ions ou par le rayonnement UV de la décharge.

Par rapport au dépôt thermique par CVD, le dépôt assisté par plasma peut être réalisé à basse température. Une fragmentation du précurseur à l'aide des espèces réactives dans la décharge peut avoir lieu à basse température, ceci grâce à la réactivité du plasma hors équilibre, ce qui permet de déposer par CVD assisté par plasma des couches sur les substrats thermiquement sensibles comme les polymères. De plus, le procédé PECVD permet d'obtenir des vitesses de croissance des couches plus élevées par rapport au procédé CVD pour recouvrir une large gamme de substrats.

Le dépôt par PECVD, dans le cas d'un précurseur organique, permet d'obtenir des couches minces suite à la polymérisation de celui-ci. Une couche polymère obtenue par polymérisation plasma est caractérisée par un taux très élevé de réticulation et de ramifications. Par ailleurs des polymères plasmas sont caractérisés par une masse moléculaire moyenne faible suite à la fragmentation importante du précurseur par des espèces réactives présentent dans la décharge.

Ces caractéristiques qui influencent fortement les propriétés macroscopiques de la couche peuvent être contrôlées par un choix spécifique des paramètres opératoires mais aussi du gaz plasmagène et du précurseur.

#### **I.4.3 Synthèse de couches minces nanocomposites par procédés plasma à basse pression**

La synthèse des revêtements nanocomposites par procédés plasma à basse pression peut se faire par la combinaison simultanée des deux techniques PEPVD et PECVD. Autrement dit pendant que la cible portée à la haute tension est pulvérisée, l'introduction d'un précurseur organique dans l'enceinte de PEPVD permet de déposer des couches minces composites qui sont composées des polymères plasmas qui pendant leur croissance vont encapsuler les atomes métalliques pulvérisés de la cible.

L'utilisation de deux cibles ou plus dans le procédé de pulvérisation cathodique permet la croissance de couches nanocomposites avec un système ternaire ou quaternaire constitué d'une phase nanocristalline, généralement des grains durs de métaux de transition, dispersés dans une matrice amorphe inorganique.

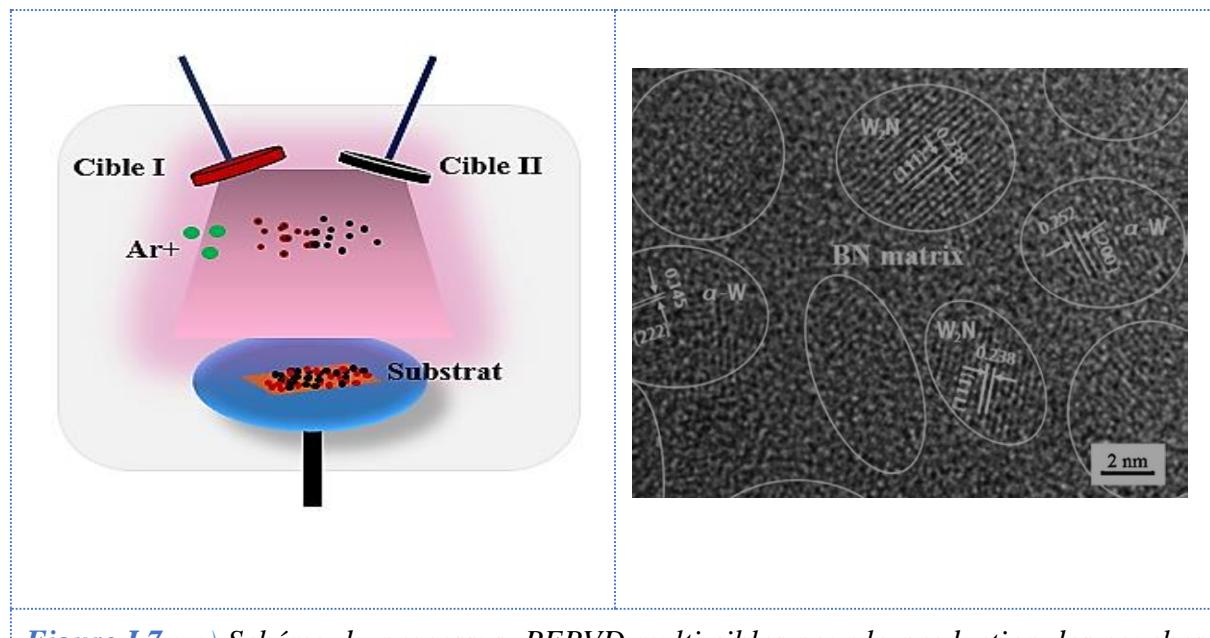
La synthèse de telles couches nanocomposites dépend fortement de la capacité de la co-déposition simultanée des deux phases (la matrice amorphe inorganique et la phase nanocristalline). La littérature propose plusieurs combinaisons de ces deux phases selon l'application souhaitée [43–45].

Parmi les applications les plus recherchées des couches nanocomposites obtenues par PEPVD, on peut citer l'amélioration des propriétés tribologiques des substrats métalliques et de leur dureté qui va définir leur comportement à l'usure [45,46]. Zhang *et al.* [47] ont co-déposé des couches TiN-SiN<sub>x</sub> à partir d'une cible de Ti et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans un milieu d'argon en présence d'azote sur des substrats de silicium. La dureté des revêtements mesurée par nano-indentation est supérieure à 50 GPa. Zhang *et al.* ont montré qu'un choix judicieux des paramètres tels que l'énergie de bombardement de la cible et la température de dépôt favorisera une certaine orientation cristallographique de TiN et de SiN<sub>x</sub> dans les couches. Ceci a permis de réduire les contraintes résiduelles (mécaniques et thermiques) internes dans la couche jusqu'à obtenir une couche nanocomposite pour laquelle les contraintes résiduelles sont quasiment inexistantes.

Par ailleurs, Leyland *et al.* [48] ont caractérisé des couches nanocomposites, à base de borure de chrome CrB<sub>2</sub> avec différents pourcentages de bisulfure de molybdène MoS<sub>2</sub>, synthétisées par PVD, en présence d'argon. Le revêtement obtenu a présenté une nette amélioration du

comportement à l'usure de substrats métalliques grâce à l'inclusion de  $\text{MoS}_2$  à raison de 24% atomique dans la composition chimique de la couche. Les propriétés mécaniques de ces revêtements ont été ainsi nettement améliorées suite à l'augmentation du rapport dureté/module d'élasticité grâce à la réduction de la taille des grains et de la sursaturation interstitielle du réseau formé.

Une autre application importante des revêtements nanocomposites par PEPVD est la protection contre la corrosion de substrats métalliques [49–51]. Barshilia *et al.* [52] ont développé un revêtement à base de  $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  sur des substrats d'acier inoxydable. Cette couche composite permet d'augmenter la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable. Les auteurs ont montré que plus la concentration en silicium augmente dans le revêtement, meilleure est la résistance à la corrosion. Ceci est expliqué par une augmentation de la densité et une diminution de la porosité des couches riches en silicium. La figure I.7.b présente un cliché par microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR) pour des revêtements multifonctionnels à base de tungstène (W), de bore (B), de chrome (Cr) et de l'azote (N) [53], obtenu par copulvérisation de plusieurs cibles (figure I.8.a).

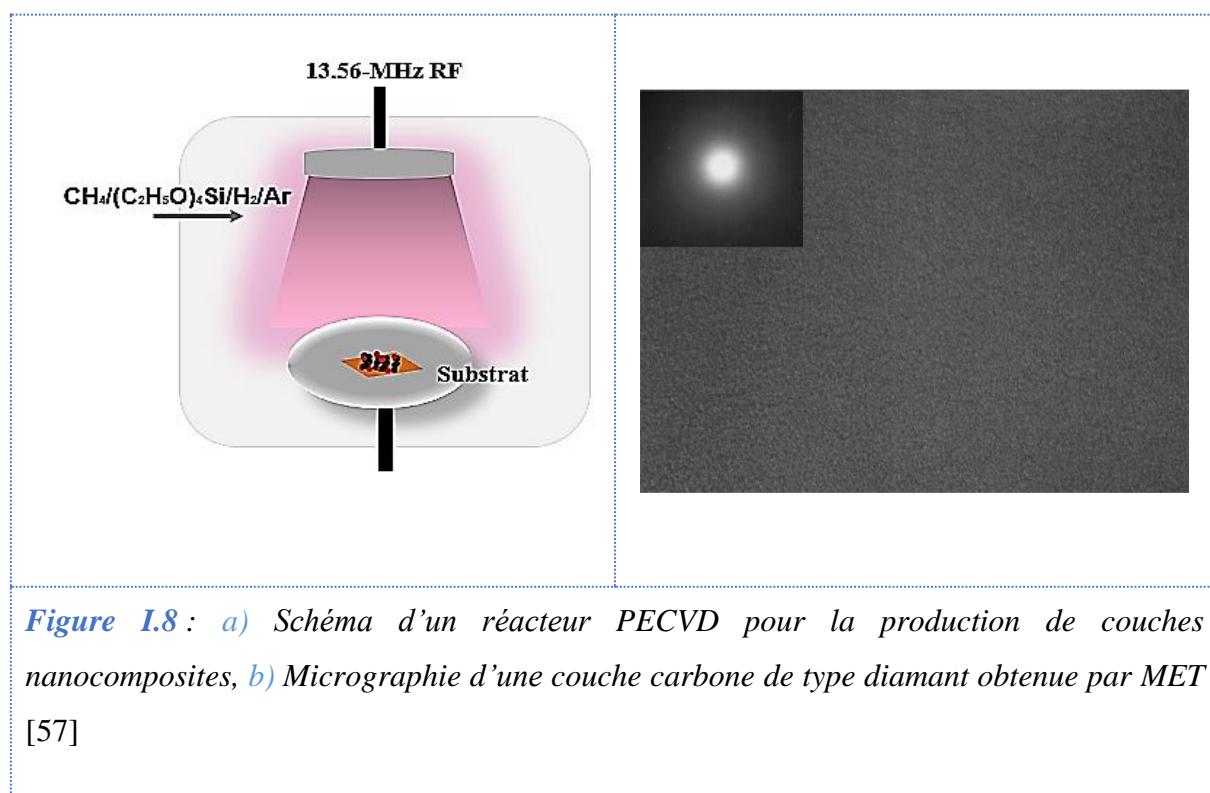


**Figure I.7 :** a) Schéma du processus PEPVD multi cibles pour la production des couches nanocomposites, b) Cliché de la couche de Cr-W-B-N obtenue par METHR [53]

La formation des poudres pendant la croissance des couches polymères plasma et les mécanismes de base de formation des particules ont été étudiés par plusieurs auteurs [51,52,53]. Ces particules peuvent être collectées à partir du réacteur plasma radio fréquence utilisé ou

incorporées dans la couche mince qui recouvre le substrat durant le processus de croissance donnant lieu à une couche nanocomposite (voir figure I.8.a).

La formation de particules poudreuses dans le système de PECVD a permis à Cabarrocas *et al.* [56] d'incorporer des nanocristaux de silicium formé par la décharge dans une matrice de silicium amorphe sous certaines conditions expérimentales. Les auteurs ont montré une amélioration des propriétés électroniques par inclusion de nanocristaux avec une taille et une concentration bien contrôlée. D'autres auteurs ont synthétisé des couches nanocomposites de carbone de type diamant (DLC) par l'introduction d'un mélange de gaz  $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}/\text{H}_2/\text{Ar}$  [57], (Figure I.8 b) ou de précurseurs organosiliciés tels que HMDS et HMDSO [58]. Il est aussi possible d'obtenir des couches nanocomposites par l'introduction de particules pré-synthétisées dans la décharge comme de l'oxyde de zinc ou des poudres de carbone.



**Figure I.8 :** a) Schéma d'un réacteur PECVD pour la production de couches nanocomposites, b) Micrographie d'une couche carbone de type diamant obtenue par MET [57]

Dans l'objectif d'accéder à une large gamme de production de couches hybrides nanocomposites, le couplage des deux techniques mentionnées précédemment (PEPVD et PECVD basse pression) reste l'une des voies la plus reportée dans la littérature. Ce couplage, comme mentionné plus haut (section I.4), permet en particulier d'avoir la possibilité de synthétiser des couches par l'inclusion de particules ou de clusters obtenus par le procédé de pulvérisation magnétron (PEPVD) dans une matrice synthétisée par PECVD à partir d'un précurseur organique.

Dans la littérature, on retrouve plusieurs études utilisant cette voie hybride. Par exemple, Mantovani *et al.* [59] ont déposé des nanoparticules d'argent (Ag) par pulvérisation cathodique dans une matrice de carbone de type diamant (DLC), développée par PECVD. Les auteurs ont montré que les deux paramètres influençant la distribution des particules dans la matrice (DLC) sont le flux de la vapeur des particules d'Ag pulvérisées et l'énergie des ions de carbone. De plus, la faible affinité entre le carbone et l'argent a favorisé la ségrégation des particules conduisant à une distribution homogène de l'argent dans la couche DLC (figure.I.9.b).

De façon similaire, Taktak *et al.* [60] ont développé le même type de couches de carbone hydrogénées dopées par des particules d'argent à l'aide d'un plasma généré dans un mélange de gaz Ar/CH<sub>4</sub>. Selon les auteurs, la concentration des particules d'Ag dans le film est conditionnée par la pression dans le bâti, mais aussi par le rapport des débits des gaz Ar et CH<sub>4</sub> dans le mélange. D'autres auteurs ont synthétisé et étudié les propriétés électrochimiques des revêtements de DLC dopés avec des atomes de titane (Ti) [61]. Ils ont rapporté que l'activité électrochimique et la capacité catalytique des films de DLC ont été nettement améliorées par l'inclusion de particules de Ti, notamment à un pourcentage atomique de 2,8% en surface (valeur déterminée par XPS). L'adhésion de la couche était améliorée également, par rapport à une simple couche de DLC, par la présence de carbure de titane (TiC) amorphe.



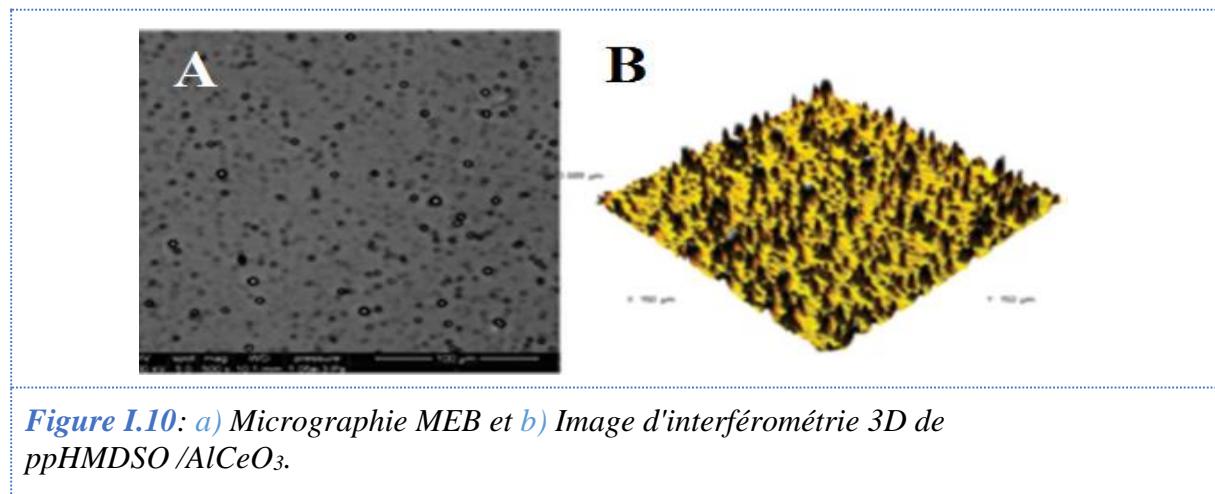
En conclusion, les revêtements nanocomposites déposés par dépôt chimique en phase vapeur (PECVD) ou par le couplage des deux techniques PEPVD et PECVD ont suscité une attention particulière en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques : une dureté mesurée par nanoindentation extrêmement élevée (40 – 80 GPa) [62], une résistance remarquable à la

corrosion [49], une excellente résistance à l'oxydation à hautes températures [63], ainsi qu'une résistance élevée à l'abrasion et à l'érosion [64].

#### I.4.4 Synthèse des couches nanocomposites par PECVD à pression atmosphérique

Comme pour le PECVD à basse pression, la production des couches nanocomposites par PECVD à pression atmosphérique reposait au départ sur l'introduction de structures pré-synthétisées dans une décharge à barrière diélectrique en présence d'un précurseur organique pour les encapsuler ensuite, d'une façon homogène, dans une couche mince polymère constituant la matrice. Dans ce cadre, on trouve les travaux de Bardon [17,65] qu'on peut considérer comme les premiers travaux de synthèse de revêtements nanocomposites par plasma à pression atmosphérique.

Ces travaux ont porté sur la réalisation de couches nanocomposites à base de polymère organosilicié avec inclusion de nanoparticules d' $\text{AlCeO}_3$ . Leurs résultats ont montré une distribution homogène des nanoparticules dans la matrice, quel que soit le pourcentage d'inclusions. De plus, ils ont reporté qu'un faible pourcentage de nanoparticules (environ 2%) a permis d'améliorer les propriétés anticorrosion de l'acier galvanisé traité. La micrographie des couches composites d' $\text{AlCeO}_3$ -polymères organosiliciés a permis d'identifier des amas figés (surépaisseurs des particules) de nanoparticules, avec des tailles variables dont la présence a conduit à un changement de la rugosité de surface (figure I.11).

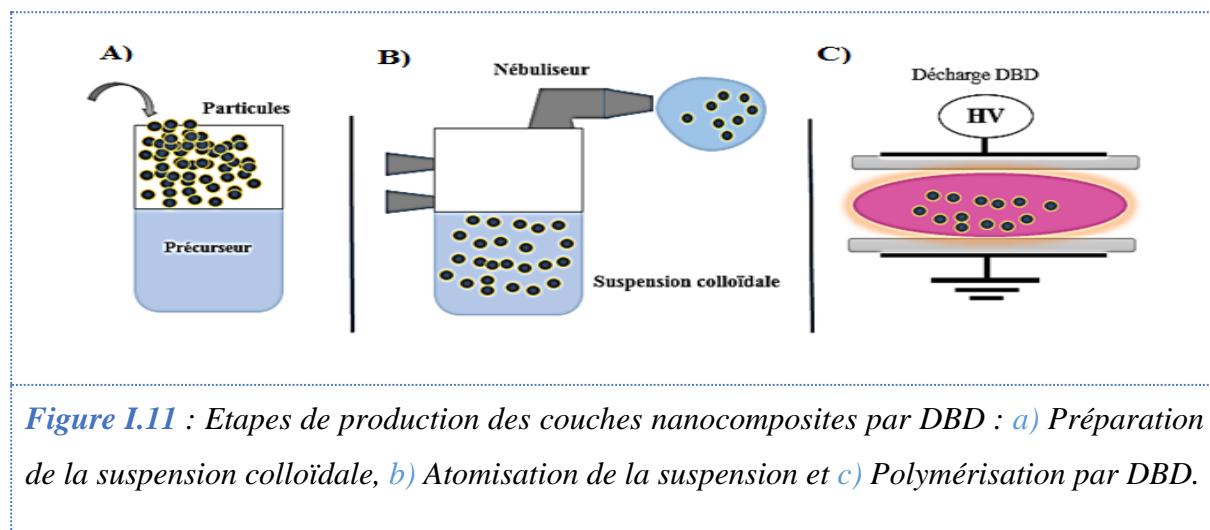


Récemment, une nouvelle stratégie a été développée par Fanelli *et al.* [66], basée sur la synthèse d'une suspension colloïdale qui a été ensuite atomisée, à pression atmosphérique, à l'aide d'un nébuliseur dans une décharge de plasma à barrière diélectrique (figure I.11). Ce principe est

utilisé pour la synthèse de structures nanocomposites par le dépôt d'une couche mince par la technique de PECVD à pression atmosphérique.

Cette stratégie prometteuse est très avantageuse parce qu'elle offre la possibilité de synthétiser par voie chimique des structures nanocomposites d'une part, et d'autre part utilise une décharge plasma opérant à haute pression, donc facilement implantable à l'échelle industrielle.

Dans cette thèse, cette approche sera adoptée pour la synthèse d'une suspension colloïdale par la dispersion des nano-feuilles de graphène dans un précurseur organosilicié qui sera ensuite atomisée dans une décharge plasma à pression atmosphérique. La suite de ce chapitre concerne donc une brève description des décharges plasma à pression atmosphérique et leurs interactions avec l'atomisation d'une suspension colloïdale pour la synthèse de couches nanocomposites.



**Figure I.11 :** Etapes de production des couches nanocomposites par DBD : *a)* Préparation de la suspension colloïdale, *b)* Atomisation de la suspension et *c)* Polymérisation par DBD.

## II DECHARGES A BARRIERE DIELECTRIQUE (DBDS)

### II.1 Principe et définition de la DBD

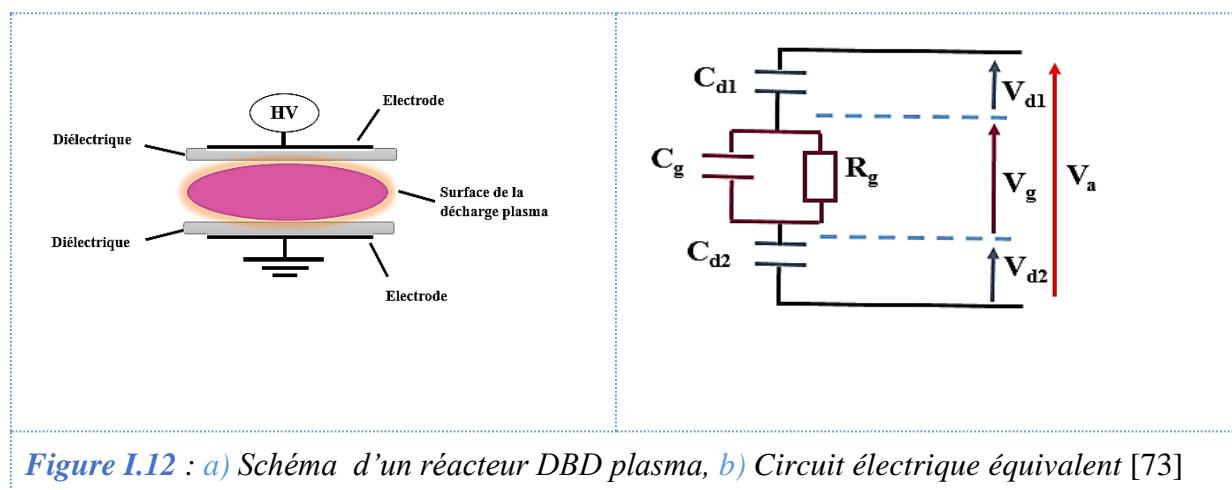
Il faut se rappeler que la première décharge à barrière diélectrique DBD a été créée en 1857 par Ernst Werner Von Siemens dans un tube pour la production d'ozone consistant en l'utilisation expérimentale de deux électrodes placées à l'extérieur d'un tube diélectrique et alimentées par une haute tension alternative [67]. Toutefois les décharges à barrière diélectrique (DBDs) présentent toujours un intérêt grandissant pour les chercheurs compte tenu de l'importance et la diversité de leurs applications en traitement de surfaces dans les gaz nonpolymérisable, [68,69], ou au dépôt de couches minces à partir des précurseurs organiques à basse température [70–72].

Une décharge à barrière diélectrique DBD est une décharge caractérisée par la présence d'un ou plusieurs matériaux diélectriques dans le trajet d'un courant entre deux électrodes métalliques ou autre (quartz, céramique, verres ou polymères), caractérisés par une faible perte diélectrique et une résistance très élevée à la rupture.

Tenant compte de la distance inter-électrodes (gap) et de la pression, la génération d'une décharge dans une DBD nécessite l'utilisation d'une tension de quelques centaines de volt à plusieurs kilovolts avec une fréquence basse dans la gamme de 50 kHz à 500 kHz [73–75]. L'objectif principal dans une DBD est de réduire la densité de courant locale dans l'espace inter-électrode afin d'éviter le passage à l'arc. Ceci en fonction de la nature du diélectrique, de son épaisseur, de sa constante diélectrique, du gap inter-électrode et de la tension appliquée. En contrepartie la présence d'un diélectrique impose l'utilisation d'une excitation électrique alternative [74].

La figure I.12 présente une configuration classique d'une décharge DBD plane symétrique et son circuit électrique équivalent en présence de deux barrières diélectriques.

Suite à l'application d'une tension  $V_a$  sur les deux électrodes de la DBD, le claquage de gaz engendre une accumulation des tensions  $V_{d1}$  et  $V_{d2}$  aux bornes des deux diélectriques. L'accroissement de ces deux tensions au fur et à mesure de l'évolution de la décharge provoque une chute de la tension  $V_g$  réellement appliquée sur le gaz, ce qui induit une extinction homogène de la décharge. L'importance de la barrière diélectrique est donc de prévenir la formation d'arcs, en réduisant les charges déposées sur les électrodes lors du claquage de gaz dans le DBD.



Généralement les décharges DBD sont classées, selon le produit de deux facteurs  $P*d$  ( $P$  : la pression et  $d$  : la distance inter-électrodes), en deux régimes de fonctionnement :

- **Décharge filamentaire** : ce régime filamentaire est le mode de fonctionnement DBD le plus courant et le plus observé jadis dans les décharges à pression atmosphérique. Il est surtout rencontré à des valeurs de  $P^*d$  supérieures à 20 Torr.cm. Sa décharge est caractérisée par un claquage de type streamer.

Dans les DBD filamentueux, le claquage électrique commence presque simultanément en de nombreux points à la surface et se poursuit avec le développement d'un grand nombre de micro-décharges à durée de vie courte, chacune générée à partir d'un claquage de streamers. Une micro-décharge est un ensemble de processus locaux intervenant dans l'intervalle de décharge depuis l'avalanche d'électrons jusqu'à la fin du courant d'électrons [73,74,76,77]. Les caractéristiques typiques des micro-décharges dans l'air des DBD sont résumées dans le tableau I.2.

**Tableau I.2** : Caractéristiques d'une micro-décharge dans l'air pour un espace inter-électrode de 1 mm à pression atmosphérique [74,76,77]

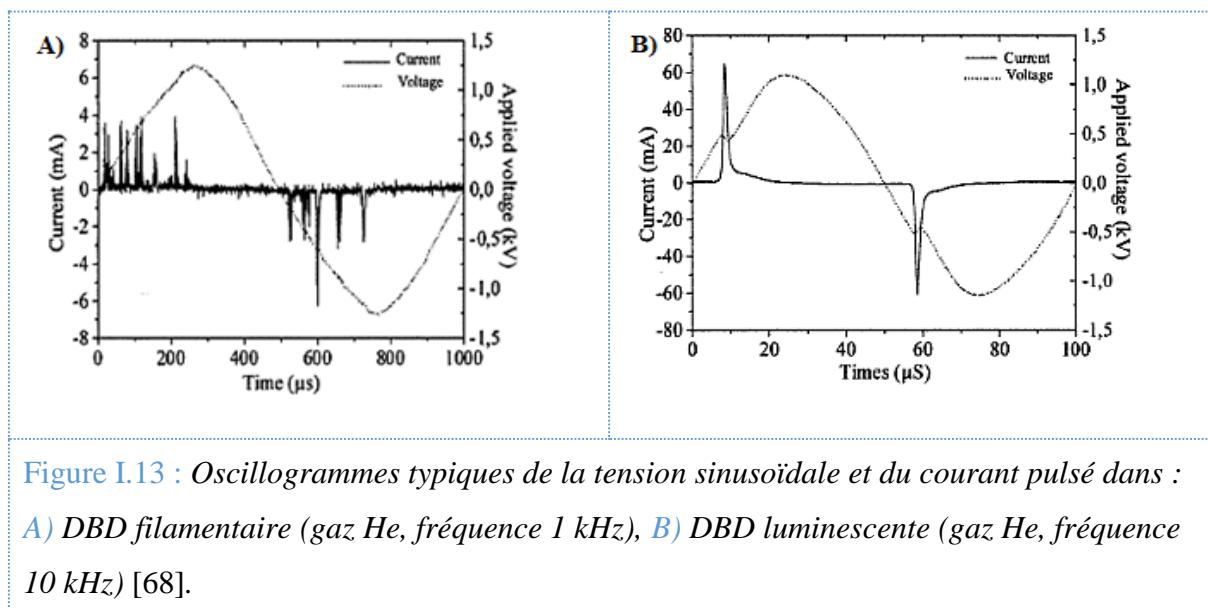
Temps (ns)	1 - 10
Rayon du filament (mm)	Environ 0.1
Courant de point (A)	0.1
Densité du courant ( $A.cm^{-2}$ )	100 - 1000
Total des charges (C)	$10^{-10} - 10^{-9}$
Densité des électrons ( $cm^{-3}$ )	$10^{14} - 10^{15}$
Énergie des électrons (eV)	1 - 10

Il est important de noter qu'un filament unique est défini comme un groupe de micro-décharges dont les propriétés ne dépendent pas du circuit externe, mais uniquement de la composition du gaz, de la pression, de la configuration des électrodes et des caractéristiques du diélectrique. Une augmentation de la puissance conduit simplement à un plus grand nombre de micro-décharges par unité de temps et par unité de surface d'électrode [77].

- **Décharge luminescente** : Ce régime, plutôt stable et homogène [78,79], est souvent rencontré pour des facteurs  $P^*d$  inférieurs à quelques dizaines de Torr.cm. Cette décharge, dite luminescente (en anglais « glow discharge »), est caractérisée par un claquage de type Townsend [68,80].

Plusieurs études ont été consacrées à la compréhension de l'aspect physique et à l'effet de l'ensemble des paramètres intervenants sur la stabilité de cette décharge luminescente [80–82]. Ainsi, une caractérisation électrique de la décharge, traduite par des enregistrements courant-tension [i(t)-V(t)], s'est avérée être un outil fondamental pour comparer ces deux régimes DBD. La figure I.13 montre bien cette différence.

En effet, lorsqu'une décharge filamentaire se produit, on observe des impulsions de courant superposées au courant synchrone [83]. La figure I.13.A montre les deux oscillogrammes typiques du courant et de la tension d'un DBD filamentaire. Les décharges luminescentes, quant à elles, présentent au contraire une forme de courant avec une seule impulsion par demi-cycle (figure I.13.B) [77,84,85].



## II.2 Synthèse des couches nanocomposites par DBD

Comme mentionné précédemment, toute synthèse des couches nanocomposites par DBD repose sur trois étapes fondamentales : la préparation de la suspension colloïdale, suivie de son atomisation dans la décharge et enfin la polymérisation du nébulisât pour former la couche mince de nanocomposite.

### II.2.1. Préparation des suspensions colloïdales

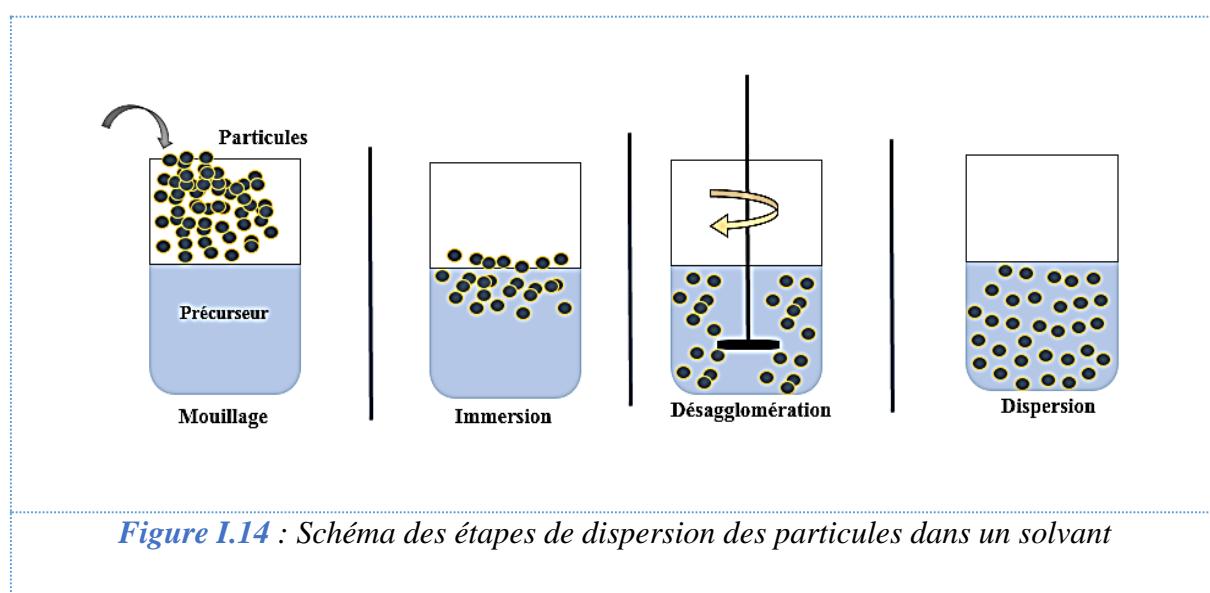
#### a- Généralités sur les solutions colloïdales

Une solution colloïdale est la suspension d'un ou plusieurs types de particules dispersées dans un solvant formant un système plus ou moins hétérogène en fonction des forces entre les

particules [86,87]. Ces interactions peuvent être attractives de type van der Waals qui, avec le mouvement brownien, sont à l'origine de la flocculation des particules, ou des interactions répulsives qui permettent d'obtenir des suspensions cinétiquement stables.

La préparation d'une solution colloïdale consiste en quatre étapes (Figure I.14) : (1) le mouillage, par introduction des nanoparticules sèches dans le solvant ; (2) l'immersion complète des nanoparticules ; (3) leur désagglomération ; (4) la dispersion des nanoparticules par agitation pour déstabiliser les interactions de van der Waals, ce qui augmente la surface spécifique des particules, et ainsi stabilise la suspension.

Il est utile de préciser que, généralement, la dispersion des particules dans un solvant dépend fortement de leur taille, de leur nature, de leur concentration dans la solution [88], de la nature du solvant et des interactions physico-chimiques [89,90] entre les deux phases. Il a été noté que la stabilité de la dispersion influe fortement sur la structure et les propriétés des matériaux synthétisés avec ces suspensions [91,92].



Pour caractériser la stabilité de la dispersion, Hansen [93,94] a proposé un paramètre, qui est la solubilité des particules. Cette dernière est décrite comme étant une estimation des composantes dispersives, polaires et forces d'hydrogène [61]. Ce paramètre dépend du temps et non pas de la thermodynamique.

Généralement dans les cas favorables, la dispersion des particules est stable cinétiquement. Cependant, cette stabilité n'est pas pour autant toujours facilement assurée. Dans certains cas, lorsque la résistance à la séparation des deux phases est suffisamment faible, d'autres

phénomènes tels que la floculation, la sédimentation et l'agglomération qui dépendent tous, de forces mises en jeu dans le système, tendent à déstabiliser la suspension.

L'instabilité de la suspension peut avoir d'autres causes. La force de gravité, par exemple, est d'une importance capitale. En effet, selon le rapport de la densité des particules et celle du solvant, la gravité peut favoriser une sédimentation ou au contraire une floculation. D'autre part, si l'affinité entre les particules est meilleure que celle entre particule-solvant, on assiste à l'agglomération de celles-ci augmentant davantage l'effet de la force de gravité.

Pour faire face à cette instabilité, il s'est avéré nécessaire d'utiliser des méthodes mécanique ou électrique (méthode de Bredig) [95] ou par ultrasons (une méthode qui, par cavitation, permet de générer des forces mécaniques élevées de cisaillement fragmentant les agglomérats de particules en particules individuelles [96]).

### **b- Cas des couches minces nanocomposites**

Dans le cas des couches minces, la concentration des particules dans la suspension colloïdale et la nature du solvant sont des facteurs très importants vis-à-vis du résultat de la structure et les propriétés des films minces nanocomposites.

Il a été rapporté que la concentration des particules dans la couche est proportionnelle à la concentration des nanoparticules dans la suspension colloïdale [66]. Plus concentrée est la suspension, plus dense est la couche mince déposée. Toutefois, il est important de signaler qu'il n'est pas toujours nécessaire d'avoir des concentrations élevées de nanoparticules dans une matrice pour obtenir un revêtement satisfaisant. Bardon *et al.* [17], par exemple, ont montré qu'il n'y avait besoin que de 2% d'ajout de nanoparticules d'AlCeO<sub>3</sub> dans la matrice d'HMDSO pour obtenir une très bonne résistance à la corrosion du substrat recouvert par ce film.

Par ailleurs, la nature du solvant reste un facteur très important pour obtenir une suspension colloïdale stable. Cette dernière jouera un rôle très important sur la structure et les propriétés des films minces nanocomposites déposés par DBD assisté par aérosol. Pour évaluer ce point, Dowling *et al.* [97] ont étudié l'influence de l'addition d'un alcool (méthanol, pentanol ou octanol) lors de la dispersion d'une suspension de nanoparticules d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) dans un solvant organosilicié de tétramethoxysilane (TMOS).

Les résultats montrent que l'ajout de petites quantités d'alcool dans la solution colloïdale améliore la stabilité de la suspension, mais pas la distribution homogène des particules dans la solution. Enfin, dans l'objectif de diminuer l'agglomération des particules lors de l'atomisation de l'aérosol dans le réacteur DBD, certains auteurs ont proposé des approches pour limiter les interactions plasma-nanoparticules. Par exemple, Boscher *et al.* [98] ont atomisé d'abord

l'aérosol (sans plasma) puis allumé le plasma pour polymériser le solvant et ainsi obtenir la couche composite.

### **II.2.2 Atomisation de la suspension dans la décharge**

Une fois la dispersion obtenue, la suspension est atomisée et acheminée vers un réacteur DBD pour déposer des couches minces nanocomposites. Cette approche est relativement récente, elle date de 2011. Uygun *et al.* [99] ont reporté, par exemple, la caractérisation chimique, morphologique et thermique de couches développées, par DBD, à partir d'une suspension colloïdale obtenue par dispersion de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans des précurseurs organiques (pyrrole, thiophène et furane). Ils ont trouvé que la stabilité thermique et la conductivité du film dépendent du type de particules mais surtout de la nature de la matrice polymère et de ses interactions avec les inclusions.

Par ailleurs, Gherardi *et al.* [100] se sont intéressés à l'ensemble des paramètres intervenants lors de la nébulisation d'une suspension colloïdale pour la fabrication de couches nanocomposites multifonctionnelles. Les auteurs se sont appuyés sur un contrôle très fin de l'étape d'atomisation pour déposer des couches très denses à base de l'HMDSO et de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans une décharge DBD dans un mélange de gaz de N<sub>2</sub> /N<sub>2</sub>O.

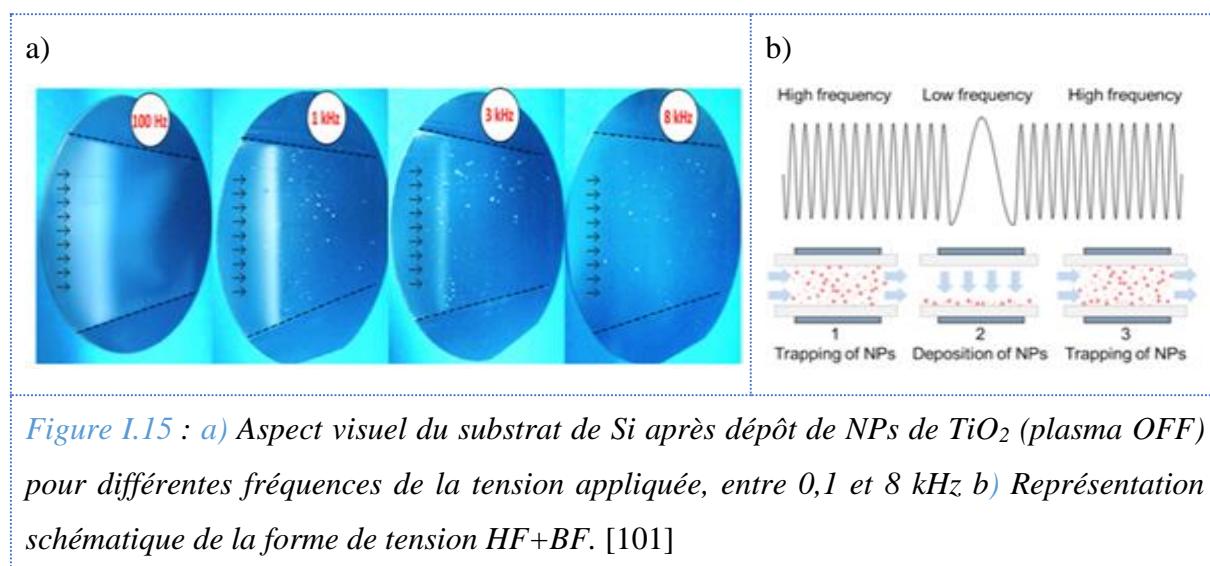
### **II.2.3 Polymérisation**

Bien que cette étape de polymérisation soit quasi-simultanée avec l'étape précédente d'atomisation, la polymérisation reste l'étape la plus importante dans le processus de déposition par DBD. Comme suite à ce qui a été susdit, Fanelli *et al.* [66] ont expérimenté un revêtement obtenu en utilisant une décharge DBD dans l'hélium, présentant à la fois les propriétés chimiques des particules de ZnO et du polymère polyéthylène obtenu par la polymérisation plasma du n-octane. Ils ont trouvé également un caractère super-hydrophobe grâce à la structure quasi-sphérique résultante de l'agglomération des nanoparticules qui a favorisé une rugosité de surface hiérarchique.

Dans l'étape de polymérisation, la tension appliquée à la décharge s'est avérée être un des paramètres les plus influents sur la vitesse de croissance de la couche ainsi que sur le résultat final. Gherardi *et al.* [100] ont investigué l'influence de la tension appliquée à la décharge (qui varie avec la fréquence), durant le dépôt de nanocomposites, sur le transport des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans le réacteur DBD. Ils ont rapporté une vitesse importante de croissance de l'ordre de 3.4  $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ , avec le maintien de la taille des agrégats de l'ordre de 100 nm. Ils ont

montré qu'à basse fréquence (0,3 kHz), le dépôt des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  a été principalement localisé dans une petite zone (environ 15 mm) près de l'entrée du réacteur. En revanche, à des fréquences plus élevées (8 kHz), un dépôt de très faible épaisseur a été observé. Il était dû au "piégeage" de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dans la tension oscillante. Sur la base de ces résultats, les auteurs ont proposé une onde de tension combinant une tension sinusoïdale basse fréquence (BF) avec une tension sinusoïdale haute fréquence (HF), le but étant d'obtenir une polymérisation du dépôt à la fois significative et spatialement homogène sur toute la surface du substrat.

Leurs résultats (figure I.15.a) ont indiqué que la première partie de la forme d'onde doit s'appuyer sur une tension HF (supérieure à 5 kHz) pour piéger les nanoparticules (NPs) entre les deux électrodes de manière à ce qu'elles puissent être transportées par le flux de gaz longitudinal le long du DBD. Les NPs de  $\text{TiO}_2$  ont été ensuite « forcées » d'atteindre la surface du substrat avec une tension sinusoïdale BF. La représentation schématique de cette forme d'onde de tension HF + BF est illustrée sur la figure I.15.b.



### II.3 Jet de plasma à pression atmosphérique (APPJ)

Un autre type de décharge capable de générer des plasmas non thermiques à la pression atmosphérique est le jet de plasma à pression atmosphérique (APPJ) [102,102–104]. Comme le montre la figure I.16, l'APPJ est constitué de deux électrodes concentriques à travers desquelles passe un mélange de gaz (hélium, oxygène, air, etc). L'électrode interne est couplée à une puissance de radiofréquence (RF) de 13,56 MHz, tandis que l'électrode externe est mise à la terre.

En appliquant une puissance RF, la décharge est allumée et fonctionne sur un gaz d'alimentation, qui circule entre les deux électrodes et produit un flux d'effluent à grande vitesse d'espèces chimiques hautement réactives. Les électrodes centrales entraînées par la puissance appliquée accélèrent les électrons libres. Ces électrons subissent des collisions inélastiques avec le gaz d'alimentation, produisant des molécules à l'état excité, des atomes, des radicaux libres et des ion-électron supplémentaires.

Lorsque l'ensemble de ces éléments quitte le volume de la décharge, il sort par la buse et est dirigé sur le substrat pour le traitement en aval des surfaces. Ces fonctionnalités offrent à l'APPJ un potentiel d'utilisation pour un grand nombre d'applications, comme, principalement, le traitement des surfaces, mais également la décontamination de matériaux contre les agents chimiques et biologiques, ainsi que le nettoyage efficace de grandes pièces industrielles.

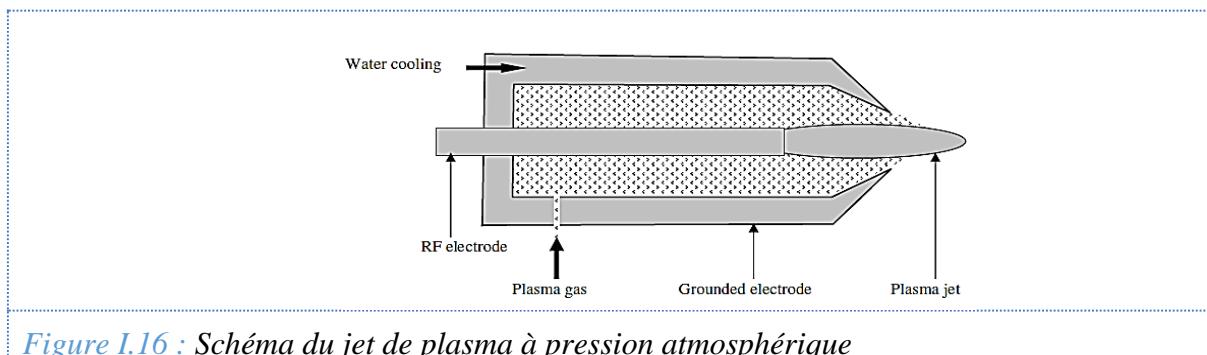


Figure I.16 : Schéma du jet de plasma à pression atmosphérique

Récemment, certains auteurs ont utilisé la même méthodologie pour la production de couches nanocomposites par l'atomisation d'une suspension colloïdale dans le post-décharge d'un jet de plasma à pression atmosphérique (APPJ). Dans ce cadre, les travaux de Humud *et al.* [105] ont rapporté la fabrication de couches nanocomposites à base de nanoparticules d'argent (AgNPs) encapsulées dans une matrice de polymère plasma de polyaniline (PANI). Ils ont montré que l'inclusion des nanoparticules améliore la conductivité du revêtement. De façon similaire, Gherardi *et al.* [106] ont développé des couches à base des nanoparticules d'argent dispersées dans l'éthanol et injectées séparément avec un précurseur d'acide acrylique (AA). Le revêtement a montré des propriétés antibactériennes vis-à-vis d'*E. coli* évaluées grâce à des tests de diffusion sur disque d'agar, où une zone d'inhibition de la croissance des bactéries était clairement visible, en raison de la libération d'ions Ag<sup>+</sup> de la matrice de ppAA.

### **III REVETEMENTS NANOCOMPOSITES A BASE DE GRAPHENE POUR LA PROTECTION ANTICORROSION**

Cette partie est dédiée aux revêtements à base de graphène pour la protection des métaux contre la corrosion. Ces revêtements peuvent être soit sous forme de couche de graphène, ou sous forme de nanocomposites c'est-à-dire de particules de graphène dispersées dans une matrice polymère.

#### **III.1. Généralités sur le graphène**

En plus des quatre formes allotropiques de carbone qu'on trouve dans la nature (le graphite, le diamant, le carbone amorphe et la lonsdaléite), les scientifiques ont mis en évidence de nouvelles formes de carbone dites les nano-carbones. On y trouve les fullerènes, les nanotubes de carbone, et finalement le graphène, récemment découvert, qui a des propriétés différentes du carbone naturel.

Avant sa découverte en tant que matériau à part entière, le graphène était connu comme unité de base pour les autres formes allotropiques de nano-carbones. Il a été isolé pour la première fois en 2004 par deux chercheurs de l'université de Manchester, par exfoliation d'une monocouche d'un carbone tridimensionnel (le graphite) en utilisant un clivage micromécanique [107,108]. Actuellement, d'autres méthodes ont été développées pour la production de graphène telles que la synthèse chimique par la méthode de Hummer modifiée, la synthèse ou la croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou encore par la décomposition thermique de carbure de silicium dite croissance par épitaxie[109,110].

Au départ, les chercheurs s'intéressaient au graphène uniquement en raison de ses propriétés électroniques ; mais ce qui est remarquable, ce sont ses propriétés mécaniques et sa stabilité thermique.

#### **III.2 Caractéristiques du graphène**

##### **III.2.1 Caractéristiques mécaniques**

Le graphène est un cristal qui possède une excellente stabilité. L'origine de cette stabilité mécanique est basée sur les liaisons covalentes qui sont formées entre les atomes de carbone. Le même type de liaison qui est à l'origine de la dureté du diamant et les nanotubes de carbone [111,112].

En plus de sa stabilité, le graphène possède des propriétés élastiques tout à fait intéressantes. En effet, plusieurs chercheurs ont étudié l'élasticité du graphène par indentation en utilisant le microscope à force atomique (AFM) et en déterminant le module de Young. Ils ont montré qu'en plus de sa résistance élevée, le graphène est pratiquement le matériau le plus élastique, avec une élasticité égale à 0,5 téra-pascal (TPa)[113].

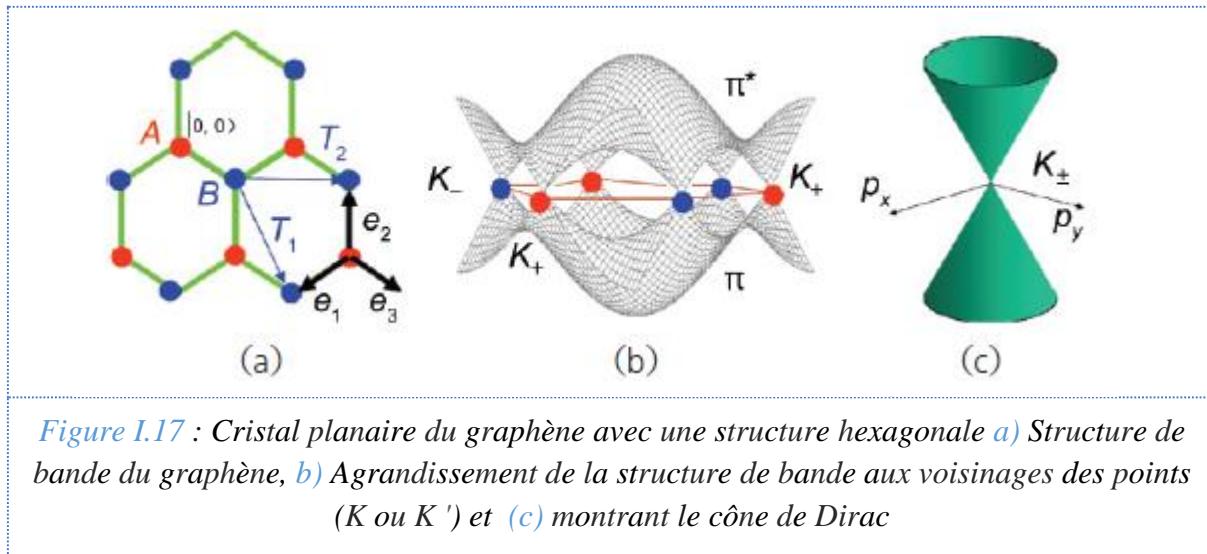
### **III.2.2 Caractéristiques thermiques**

En ce qui concerne ses caractéristiques thermiques, le graphène est un cristal bidimensionnel, doté d'une conductivité thermique qui dépasse celle du diamant. Elle est estimée dans un intervalle de  $(4,84 +/- 0,44) 10^3$  à  $(5,30 +/- 0,48) 10^3$   $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [114].

En 2010 une étude de Prasher [115] a montré qu'une monocouche de graphène exfoliée sur du silicium pouvait conduire une conductivité thermique supérieure à celle du cuivre. Le graphène est donc le meilleur conducteur thermique connu à ce jour. Cette particularité lui ouvre de nombreuses opportunités pour des applications en électronique de puissance, où la dissipation de la chaleur est l'un des problèmes majeurs rencontrés lorsqu'on diminue la taille des composants et qu'on augmente leur densité.

### **III.2.3 Caractéristiques électroniques**

L'élément carbone (C) se caractérise par une configuration électronique de  $1s^2 2s^2 2p^2$  avec quatre électrons de valence. Une fois qu'un certain nombre d'atomes de carbone sont rassemblés entre eux, il y aura formation d'un réseau régulier comme le réseau hexagonal du graphène. Ce réseau planaire est le résultat d'une hybridation  $sp^2$  des atomes de carbone. Ces orbitales  $sp^2$  sont orientées à un angle de  $120^\circ$  entre chaque liaison. Chaque atome de carbone à l'intérieur du graphène possède trois voisins proches, qui permettent la formation des liaisons  $\pi$  liantes et  $\pi^*$  antiliantes. Les propriétés électroniques du graphène découlent de ces deux types de liaisons [116]. De plus, la structure de la bande électronique du graphène peut être obtenue tout simplement à partir de la méthode de la liaison forte [116,117].



*Figure I.17 : Cristal planaire du graphène avec une structure hexagonale a) Structure de bande du graphène, b) agrandissement de la structure de bande aux voisinages des points (K ou K') et c) montrant le cône de Dirac*

La figure I.17 illustre la structure électronique du graphène, la structure comporte deux atomes par maille, la caractéristique électronique du graphène résulte des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$ , ces dernières se touchent au niveau de fermi aux deux points  $K^-$  et  $K^+$  en formant la première zone de Brillouin comme indiquée sur la figure I.17. A partir de cette spécificité, le graphène a été considéré comme un semi-métal (contacte en un point des bandes de valence et de conduction), et à la fois un semi-conducteur avec un gap nul [117].

Grâce à ses propriétés physiques et chimiques remarquables, le graphène est devenu le nanomatériaux le plus étudié et continue à attirer l'attention des chercheurs pour une potentielle application dans les matériaux électronique, dans l'énergie, les biomatériaux, mais aussi pour des applications comme le revêtement de métaux pour une protection contre la corrosion.

L'intérêt grandissant de l'utilisation du graphène dans les revêtements anticorrosion repose sur son caractère inhibiteur, comme expliqué par Bohm et *al.* [118]. Sa surface spécifique très importante (théoriquement estimée à  $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) [117], sa nature en tant que barrière imperméable au gaz et à l'eau, ainsi que son excellente conductivité électrique se sont révélées tout à fait important pour ses applications potentielles. Sa surface spécifique élevée permet de ralentir ou de freiner la vitesse de pénétration de l'eau et/ou d'oxygène due à la formation de trajets tortueux dans le revêtement ce qui ralentit le processus d'échange et de transfert entre la surface de substrat et le milieu corrosif et ainsi permet de protéger le métal.

La protection des métaux contre la corrosion par le dépôt de couches à base de graphène peut être réalisée de deux manières : soit par le dépôt d'un film de graphène pur ou par un revêtement nanocomposite à base d'inclusions de graphène dispersées dans une matrice protectrice. Ces deux processus seront expliqués dans les prochaines sous-sections.

### **III.3 Monocouche ou multicouches de graphène pure pour la protection contre la corrosion**

L'étude des films protecteurs contre la corrosion à base de graphène pur a débuté vers 2011 [119]. Ces films sont généralement déposés à la surface de métaux tels que les alliages de cuivre, d'aluminium, de nickel, de titane, de magnésium, ou encore sur l'acier [120–123]. Nombreuses sont les méthodes de préparation de films de graphène pur, telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le transfert mécanique, l'électrodéposition, le recuit thermique rapide, la pyrolyse, etc.

La CVD est l'une des méthodes les plus couramment utilisées en raison de sa simplicité [124]. Les films de graphène préparés par la méthode CVD sont d'excellente qualité, de grande surface et faciles à transférer sur les métaux. En plus, ces films de graphène préparés par CVD pourraient être utilisés directement pour la protection contre la corrosion. Dans leurs travaux, Raman et *al.* [125] ont déposé sur des substrats de cuivre par CVD des couches de graphène, les résultats ont montré une réduction importante des densités de courant cathodique et anodique. La corrosion du cuivre est retardée de 1,5 d'ordre de grandeur grâce à la présence des films de graphène. Ces couches de graphène déposées par CVD sur le cuivre peuvent être mécaniquement transférées sur d'autres substrats tels que le nickel ou l'argent. Prasai et *al.* [126] ont prouvé que le transfert mécanique de quatre couches de graphène sur une barre de nickel permet de réduire la vitesse de corrosion d'un facteur quatre par rapport à une barre de nickel non revêtue, dans une solution de sulfate de sodium. De plus, ces auteurs ont montré que la résistance à la corrosion a augmenté significativement avec le nombre de couches de graphène transférés sur le substrat.

Les revêtements à base de graphène pur permettent de réduire la vitesse de corrosion des métaux soit par leur capacité à bloquer la diffusion des particules corrosives à court terme, soit par leur résistance au milieu corrosif (figure I.18.a). Toutefois plusieurs études ont montré que la présence de fissures et les défauts de structure dans le graphène avec sa conductivité électrique très élevée favorise la formation des microcellules de corrosion, entre le film et le métal, en particulier au niveau de ces fissures, où le métal joue le rôle d'anode, ce qui accélère sa vitesse de corrosion (figure I.18.b).

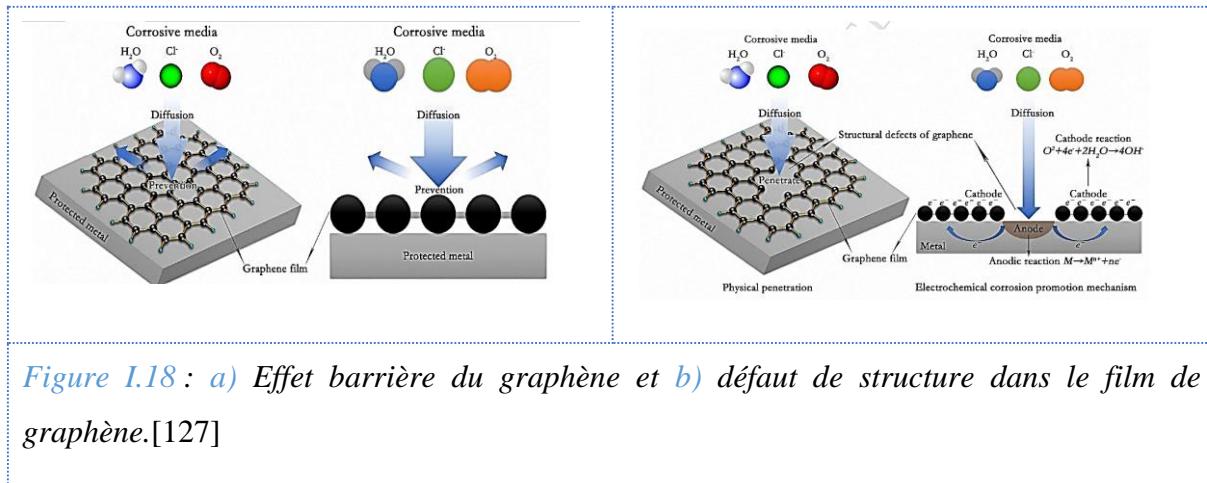


Figure I.18 : a) Effet barrière du graphène et b) défaut de structure dans le film de graphène.[127]

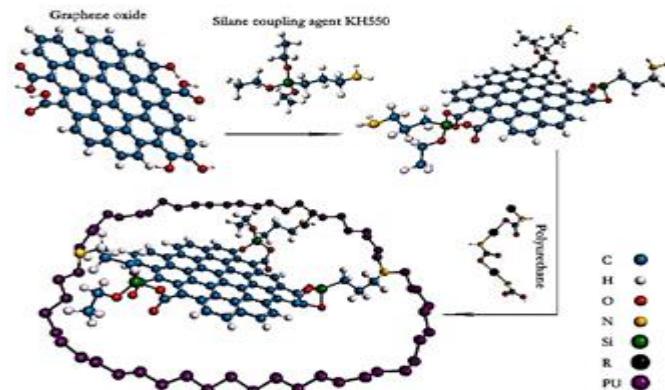
### III.4. Revêtements nanocomposites anticorrosifs à base de graphène ++

La deuxième méthode d'utilisation du graphène pour la protection des métaux contre la corrosion consiste à disperser le graphène et/ou ses dérivés (oxyde de graphène GO, oxyde de graphène réduit rGO) dans des revêtements organiques classiques. La première étude de ce type de revêtement composite a été publiée en 2012 [128]. Il s'agissait d'un revêtement composite à base de feuillets de graphène exfoliés et dispersés dans une matrice de polyaniline. Les auteurs ont rapporté que le composite présente des propriétés barrière exceptionnelles à l'oxygène et à l'eau par rapport au revêtement de polyaniline pure, ce qui favorise la protection de l'acier.

Dans l'objectif d'augmenter l'adhésion du graphène sur le substrat, plusieurs études [38,129–132] se sont intéressées à la modification et la fonctionnalisation chimique du graphène et de ses dérivés pour former des liaisons covalentes avec la matrice protectrice, et augmenter les propriétés anticorrosion à longue durée.

La modification est souvent réalisée par des agents de couplage de silanes permettant la formation de groupes de Si-OH après leur hydrolyse. Ces groupes réagissent avec les sites actifs sur les bords des feuillets de graphène et l'oxyde de graphène comme des hydroxyles, des carboxyles, etc. Cette contribution à la formation de sites actifs améliore la dispersion du graphène dans les matrices protectrices.

La figure I.19 illustre le schéma de fonctionnalisation de graphène par des agents de couplage de silane et qui sera ensuite dispersé dans une matrice de polyuréthane à hauteur de 1 % en masse [133].



*Figure I.19: Schéma de fonctionnalisation de graphène par des silanes et dispersion dans le polyuréthane [133]*

Les auteurs rapportent que la fonctionnalisation du graphène permet d'améliorer sa dispersion dans la matrice, de plus le pourcentage de graphène modifié et dispersé dans la matrice de polyuréthane joue un rôle très important sur les propriétés anticorrosion du revêtement. Plus le pourcentage de graphène fonctionnalisé dans la matrice est important, meilleure est la résistance à la corrosion, plus faible est le courant de corrosion. Cependant, à partir d'une valeur de 0,5% en masse, les auteurs ont constaté la génération de fissures dans le revêtement.

Un troisième facteur, en plus de la fonctionnalisation et du pourcentage de graphène, est la taille des feuillets de graphène dispersés dans la matrice polymère. Ce facteur influe sur les propriétés barrière anticorrosion. Théoriquement, plus la taille des feuillets de graphène est petite, meilleure sont les propriétés barrière. Ramezanzadeh *et al.* [134] ont préparé trois tailles de feuillets d'oxyde de graphène: 0,85 µm (SAGO), 8,2 µm (MAGO) et 38 µm (LAGO), comme illustrés sur la figure I.20.a, les feuillets d'oxyde de graphène ont été fonctionnalisés par le p-phénylenediamine (PPDA), ensuite, ils ont été introduits dans une matrice d'époxy durcie par de la polyamine. Les résultats de l'impédance électrochimique confirment que plus la taille des feuillets est petite, meilleure est la résistance à la corrosion du revêtement. Le mécanisme de protection des revêtements nanocomposites à base de graphène repose, d'après les auteurs, sur le rôle du graphène comme une barrière physique supplémentaire et inerte chimiquement, ce qui permet de former des trajets tortueux dans le revêtement et ainsi retarder la corrosion de substrat revêtu (figure I.20.b).

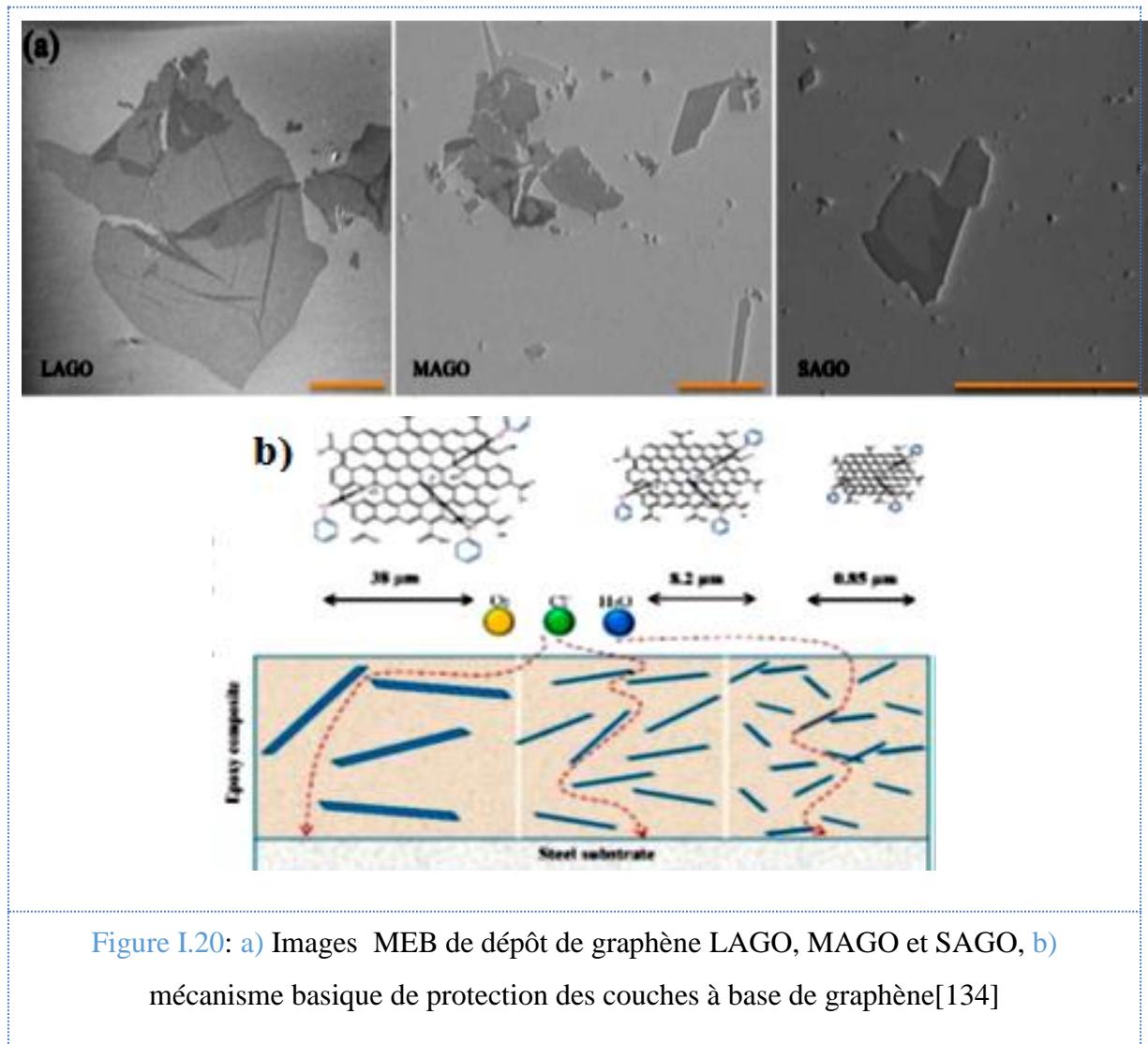


Figure I.20: a) Images MEB de dépôt de graphène LAGO, MAGO et SAGO, b) mécanisme basique de protection des couches à base de graphène[134]

## Conclusion

Les matériaux nanocomposites possèdent des propriétés remarquables par rapport aux matériaux plus conventionnels constitués d'une phase unique. De nombreuses innovations technologiques sont envisageables dans le domaine des traitements de surfaces à partir du moment où l'on peut atteindre la maîtrise de la composition, de la distribution des nano-inclusions et de l'homogénéité de ces matériaux sous forme de couches minces. Dans cette optique, nous allons nous intéresser dans les chapitres suivants à l'inclusion de feuillets de graphène dans des couches de siloxane déposées par plasmas pour la protection de métaux contre la corrosion. Différentes techniques sont actuellement employées pour élaborer des nanocomposites sous forme de couches minces comme les méthodes Sol-Gel, qui sont largement répandues, ou bien les techniques hybrides de PECVD/PVD.

Les plasmas sont traditionnellement produits en phase gaz, et des couches minces sont obtenues lorsque des vapeurs de produits condensables (e.g. vapeurs métalliques), ou polymérisables (e.g. silanes) sont introduites dans la décharge. Pour obtenir des nano-inclusions d'un autre matériau dans ces dépôts, il faut ajouter une seconde source dans le réacteur, i.e. une cible dans les procédés hybrides PVD/PECVD, une seconde cible en PVD pur, ou comme dans cette thèse, un aérosol.

Notre travail se focalise sur l'utilisation de plasma à pression atmosphérique et dans ce cas l'introduction d'aérosol sous forme de gouttelettes dans la décharge plasma n'offre pas de réelle difficulté technique, bien que la maîtrise de l'homogénéité de l'introduction de l'aérosol soit délicate. La bibliographie a détaillé l'importance de la préparation d'une suspension colloïdale stable qui repose sur la synthèse et la dispersion de nanoparticules dans un solvant liquide et qui est ensuite atomisée dans une décharge plasma pour l'élaboration de couches minces. Cette approche très récente permet d'obtenir des couches nanocomposites denses en une seule étape, ce qui constitue un avantage majeur par rapport aux méthodes Sol-Gel qui nécessitent plusieurs étapes.

Néanmoins le procédé que nous allons décrire dans cette thèse nécessite l'optimisation de nombreux paramètres qui concernent à la fois la géométrie du réacteur plasma, les paramètres de la décharge et la stabilité de la suspension colloïdale après sa préparation. Par ailleurs, deux types de procédé plasma (DBD et APPJ) seront utilisés et comparés pour déposer des couches minces à base des précurseurs organosiliciés (e.g hexamethyldisiloxane HMDSO) avec des feuillets de graphène introduit dans les différents réacteurs par nébulisation d'une solution colloïdale. Nous allons également tenter d'expliquer le rôle du graphène dans les propriétés anti-corrosions de nos matériaux et voir si les traitements plasmas altèrent ou non les propriétés des feuillets de graphène introduits dans les décharges plasmas.



## **CHAPITRE 2**

**ETUDE PRELIMINAIRE DU PROCEDE, REACTEURS  
PLASMA ATMOSPHERIQUES ET COUCHES MINCES  
POUR LE DEPOT DES COUCHES COMPOSITES  
GRAPHENE/HEXAMETHYLDISILOXANE  
(GNS@ppHMDSO)**

Le développement très récent des revêtements polymères nanocomposites incluant des nanomatériaux carbonés pour la protection contre la corrosion représente un potentiel énorme à l'échelle industrielle. La combinaison des constituants mou et dur dans la couche permet de jouer sur ses propriétés plastiques et sur sa dureté qui sont des paramètres clés pour empêcher l'endommagement du film.

Dans ce chapitre nous allons présenter pour la première fois par rapport à l'état de l'art, l'élaboration de revêtements nanocomposites à partir de la polymérisation plasma à pression atmosphérique d'une solution colloïdale de feuillets de graphène dispersés dans une solution de hexaméthyldisiloxane (HMDSO). Après une brève description des matériaux utilisés, des étapes et du protocole de synthèse de la solution colloïdale, nous allons présenter les deux décharges plasma à la pression atmosphérique. La première consiste en une décharge à barrière diélectrique (DBD) développée et optimisée au laboratoire et la deuxième correspond à un système industriel, un jet plasma à pression atmosphérique (APPJ). Ensuite nous allons nous intéresser à la caractérisation électrique et optique des deux décharges réalisées par un oscilloscope numérique et par spectroscopie d'émission optique des deux décharges plasma. Nous présentons également des caractérisations préliminaires des films, obtenues par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), par mesure de l'angle de contact (CA) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation de la technique de nanoindentation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique qui sont les deux méthodes spectroscopiques principales utilisées pour caractériser respectivement les propriétés mécaniques et la protection contre la corrosion des revêtements déposés sur les échantillons d'acier ordinaire E24.

## I. MATERIAUX

### Composition chimique des substrats

Trois types de substrat ont été utilisés dans le cadre de ces travaux de thèse. Les ‘wafers’ de silicium pour l’étude de la composition chimique par XPS, la caractérisation des films par FT-IR, MEB, mesure de l’angle de contact avec de l’eau (WCA) et enfin pour l’étude des propriétés optiques des couches par ellipsométrie. Les deux autres substrats sont métalliques. Il s’agit de l’acier au carbone E24 et de l’alliage d’aluminium 2024. La composition chimique et la provenance de l’acier E24 et de l’alliage d’aluminium 2024 figure respectivement dans les tableaux II.1 et II.2.

Tableau II.1 : Composition chimique et masse volumique  $\rho$  de l’acier au carbone E24 [135]

	Fe	C	Mn	P	S	N	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
(%) en masse	98,3	Max 0,2	Max 1,4	Max 0,04	Max 0,04	Max 0,012	7800

Tableau II.2 : Composition chimique et masse volumique  $\rho$  de l’alliage d’aluminium A2024 [136]

	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Autres	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
(%) en masse	93,6	Max 0,1	4	Max 0,5	1,2	0,3	Max 0,005	2780

Les deux alliages sont fournis par Weber-Metaux sous forme de barres, qui sont ensuite découpées en rectangles de dimension (longueur\* largeur) 2,5\*1,5 cm<sup>2</sup>.

Les nanoparticules utilisées dans ce travail de thèse sont des nanofeuilletts de graphène de nom commercial KNG®-G2 (Knano Graphene Technology). Le tableau II.3 montre les caractéristiques du graphène utilisé. La figure II.1 montre un cliché MEB des nanofeuilletts de graphène reçus.

Tableau II.3 : Caractéristiques du graphène KNG-G2

Propriétés	Valeur
Épaisseur	1-3 couches
Diamètre (D50)	7-12 $\mu\text{m}$
Apparence et couleur	Poudre noir/grise
Masse volumique	0,01-0,02 $\text{g/cm}^3$
Teneur en eau	< 2%

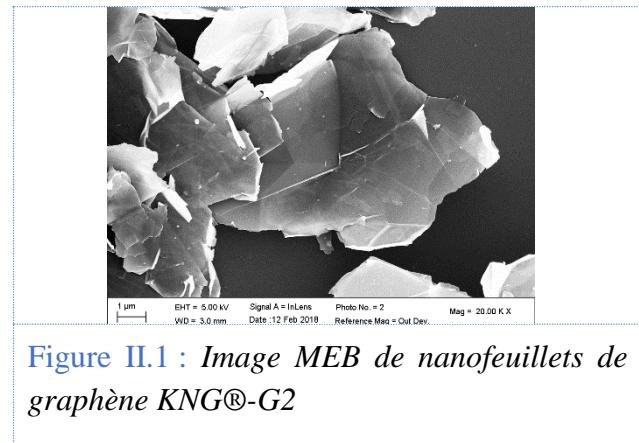


Figure II.1 : Image MEB de nanofeuilles de graphène KNG®-G2

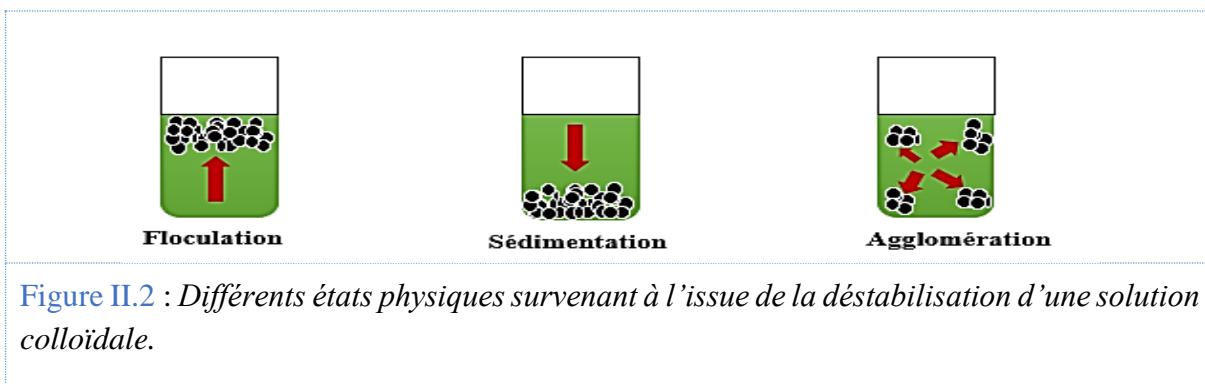
Les feuillets de graphène sont dispersés dans le précurseur organique liquide, le hexaméthyldisiloxane (HMDSO) (Sigma-Aldrich, pureté +98%) dont la formule chimique est  $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$ , utilisé pour préparer la matrice polymère de la couche composite par polymérisation plasma. Le HMDSO est un liquide incolore à température ambiante, qui sera introduit sous forme de fines gouttelettes à l'aide d'un gaz porteur qui est l'argon dans le cas des deux décharges pour effectuer le dépôt de simples couches de polymère plasma désigné désormais par ppHMDSO ou sous forme de gouttelette contenant des nanofeuilles de graphène dans le cas de dépôt des couches nanocomposites graphène/ppHMDSO (désigné par GNs@ppHMDSO).

## **II. PREPARATION D'UNE SOLUTION COLLOÏDALE STABLE POUR LA SYNTHESE DES COUCHES MINCES NANOCOMPOSITES**

Le terme colloïde est utilisé pour la première fois en 1861 par le chimiste Thomas Graham pour désigner un nouvel état de la matière correspondant à la suspension hétérogène d'une ou plusieurs particules dispersées dans une substance chimiquement différente [137]. De nos jours, pour l'obtention d'une solution colloïdale, le monde scientifique se focalise sur la synthèse et la dispersion des particules nanométriques, issus de la fragmentation des matériaux microscopiques ou de la condensation des précurseurs moléculaires dans des solvants liquides [138]. La dispersion de particules dans un solvant liquide compte quatre étapes essentielles,

comme expliqué dans la section II.2 du premier chapitre. Il s'agit dans un premier temps d'introduire les particules dans le liquide qui vont subir le mouillage suivi par leur immersion complète. La faisabilité de l'étape d'immersion dépend fortement de la différence de tension de surface et de masse volumique entre les phases. L'étape suivante est la désagglomération qui fait appel à l'application de contraintes mécaniques pour déstabiliser les interactions de van der Waals qui existent entre les particules. Ainsi la surface spécifique des particules en contact avec le liquide va augmenter pour favoriser la dispersion qui correspond à la quatrième étape. La désagglomération des particules peut se faire dans le cas de faibles interactions entre les particules par une simple agitation. Néanmoins dans le cas de fortes interactions, il est nécessaire de générer un cisaillement important. Plusieurs approches peuvent être utilisées pour répondre à cette problématique, nous pouvons citer le broyage à billes [139,140], l'usage de bains à ultrason ou de sonotrodes ultrason [141–144]. Cependant un apport excessif d'énergie pendant l'étape de désagglomération peut provoquer une perte des propriétés de base des particules, une réagrégation des particules ou encore induire la formation de résidus chimiques indésirables [138]. Dans ce travail de thèse, pour l'homogénéisation des feuillets de graphène dans le HMDSO, une sonotrode a été utilisée.

Comme l'état final de tout colloïde est la séparation, la stabilité de la solution colloïdale formée reste cinétique et non thermodynamique. Ainsi la stabilité colloïdale peut être définie physiquement comme étant la résistance à la séparation des deux constituants qui se réalise après un temps bien déterminé. Trois cas de figure peuvent se produire suite à la séparation des deux phases : la floculation, la sédimentation ou l'agglomération. La figure II.2 montre les différents états possibles après une durée donnée.



**Figure II.2 :** Différents états physiques survenant à l'issue de la déstabilisation d'une solution colloïdale.

Comme expliqué dans la section II.2 du premier chapitre, la déstabilisation de la solution colloïdale dépend de l'équilibre des forces mises en jeu dans le système. Il s'agit tout d'abord de la force de gravité qui constitue la première force à considérer et qui traduit la densité de chaque phase. La deuxième force est la force visqueuse qui avec celle de l'agitation thermique

conditionnent les mouvements des particules induisant un déplacement diffusif brownien. Cette agitation brownienne est directement liée à la taille initiale des particules dispersées. Plus la taille est importante, plus l'effet de la gravité sur le système est important. Outre ces forces, la nature du solvant, le type d'interaction solvant-particule et particule-particule influenceront la stabilité d'un colloïde [145,146].

## II.1 Synthèse de la solution colloïdale

Dans ce travail de thèse, des nano-feuilles de graphène sont dispersés dans 30 mL de solvant pour une concentration massique allant de 0,1% jusqu'à 2% en masse. Pour cela un petit volume de solvant (5-10 mL) est introduit dans un bécher. Ensuite les nanofeUILLETS de graphène sont immergés dans la solution pour effectuer l'étape de mouillage et ensuite le reste de solvant (20-25 mL) est ajouté à la suspension. Enfin, le mélange est dispersé à l'aide d'une sonotrode de type (OMNI SONIC RUPTOR 400). La figure II.3 montre une photo de la sonotrode ainsi que les paramètres utilisés pour la dispersion des nanofeUILLETS de graphène.



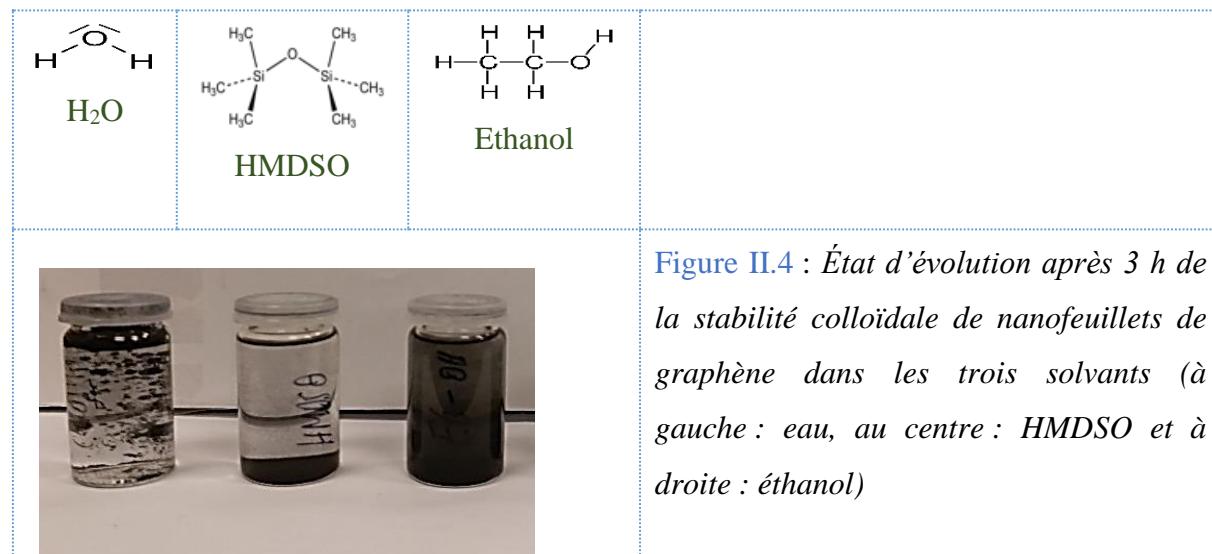
Puissance : 280 W  
Temps de dispersion : 30 min  
Mode : Pulsé  
Duty cycle :  $T_{on}/T_{tot} = 50\%$   
Pointe de dispersion : Cylindrique de diamètre (12,7 mm)

Figure II.3 : Sonotrode ultrason OMNI SONIC RUPTOR 400 et les paramètres de dispersion.

## II.2 Stabilité d'une solution colloïdale : Effet de la nature du solvant

L'évaluation de la stabilité de la solution colloïdale au cours du temps se fait visuellement. Pour étudier l'effet de la nature du solvant sur la stabilité de la solution colloïdale, nous avons dispersé à titre de comparaison les nanofeUILLETS de graphène dans différents solvants. Outre la dispersion des feuilles de graphène dans le HMDSO, le précurseur utilisé pour élaborer la matrice des couches nanocomposites (ppHMDSO), nous avons dispersé le graphène dans l'eau et dans l'éthanol. Nous avons pour cette comparaison gardé constants les paramètres de la sonotrode donnés dans la figure II.3, de même que la concentration en masse de feuilles (0,5% en masse).

La figure II.4 montre la photographie des trois solutions colloïdales, trois heures après la dispersion. Comme illustré sur la photo, dans le cas de la dispersion des nanofeuilletts de graphène dans le HMDSO qui est un solvant apolaire, le mélange retrouve un état de sédimentation bien avant trois heures après sa dispersion par la sonotrode. Cela peut être expliqué par le caractère apolaire du solvant mais aussi par la densité relativement faible des feuilletts de graphène,  $0,01\text{--}0,02\text{ g/cm}^3$ , qui favorise par gravité une sédimentation. Dans le cas de l'eau et l'éthanol qui sont deux solvants polaires, les nanofeuilletts de graphène tendent à s'agglomérer dans le cas de l'eau alors que pour l'éthanol le mélange reste relativement stable pour environ 48 heures.



Nous avons utilisé la théorie de Hansen pour évaluer la stabilité colloïdale dans les trois solvants. Cette théorie consiste à estimer l'instabilité des mélanges à l'aide des paramètres de solubilité. En considérant que chaque constituant possède trois paramètres de solubilité (la composante dispersive =  $\delta_d$ , la composante polaire =  $\delta_p$  et la composante hydrogène =  $\delta_h$ ), on peut alors définir si l'interaction entre les deux phases est favorable ou défavorable. Les trois paramètres de solubilité peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point dans un espace de solubilité théorique en trois dimensions (espace d'Hansen). Plus les deux points distincts seront proches dans cet espace, plus les éléments qui leur sont associés seront susceptibles de se mélanger [147]. Pour déterminer si effectivement les deux points sont proches, un rayon d'interaction ( $R_0$ ) est donné à la substance dissoute. Cette valeur dans l'espace d'Hansen définit le rayon de la sphère de solubilité de centre ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) pour la substance considérée. Puis, une distance théorique d'interaction ( $R_a$ ) entre les deux éléments (substance dissoute et solvant) est définie (Équation II.1). Le rapport entre ces deux distances donne la différence relative d'énergie (R.E.D.) entre les deux composants, 1 et 2 (Équation II.2).

$$R.E.D.=Ra/R_0$$

Équation II.1

$$Ra^2 = 4(\delta d2 - \delta d1)^2 + (\delta p2 - \delta p1)^2 + (\delta h2 - \delta h1)^2$$

Équation II.2

Une valeur de R.E.D. inférieure ou égale à 1 indique que la dispersion est favorisée. Pour le cas contraire, le système est considéré comme étant instable. Ainsi une comparaison théorique des couples solvant/particule est possible en faisant référence à leurs paramètres de solubilité dans la littérature.

Les tableaux II.4 et II.5 présentent, respectivement, les valeurs des paramètres de solubilité tirés de la littérature pour les trois solvants et les nanofeUILLETS de graphène. Les paramètres de solubilité du graphène rapportés dans la littérature sont très différents d'une référence à une autre, ce qui peut être expliqué par la différence de caractéristiques (taille, nombre de couche etc...). Les valeurs de la différence relative d'énergie (R.E.D.) des couples de graphène et les différents solvants ont été calculées et sont présentées dans le tableau II.6.

Tableau II. 4 : Paramètres de solubilité des différents solvants

Solvant	Dispersive $\delta d$	Polaire $\delta p$	Hydrogène $\delta h$	Référence
H <sub>2</sub> O	15,5	16	42,3	[93]
Et-OH	15,8	8,8	19,4	
HMDSO	12,4	0	0	

Tableau II. 5 : Paramètres de solubilité des nanofeUILLETS de graphène

	Dispersive $\delta d$	Polaire $\delta p$	Hydrogène $\delta h$	Référence
Graphène	18	9,3	7,7	[147]

Tableau II. 6 : Valeurs de la différence relative d'énergie pour les trois solvants

Solvant	H <sub>2</sub> O	Et-OH	HMDSO
R.E.D	<b>1,72</b>	<b>1,49</b>	<b>3,7</b>

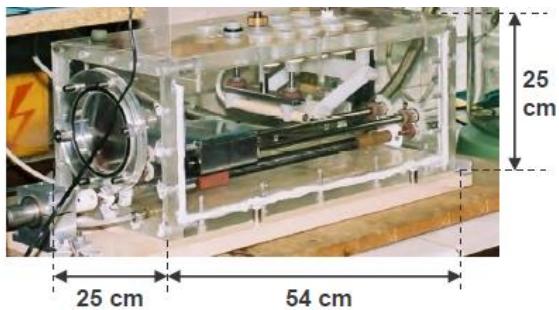
On observe que toutes les valeurs théoriques obtenues sont supérieures à 1, ce qui suggère une solubilité difficile des nanofeuilles de graphène dans les solvants considérés. On remarque que la valeur la plus proche de 1 est celle obtenue pour l'éthanol, ce qui reflète bien la meilleure stabilité colloïdale observée expérimentalement dans le cas de l'éthanol (Figure II.4). La valeur du HMDSO est proche de 3,7 ce qui justifie l'instabilité de la dispersion colloïdale et l'apparition de la sédimentation (Figure II.4). Nous pouvons conclure que la théorie de Hansen permet d'expliquer ce qui est observé suite à la dispersion des nanofeuilles de graphène dans les trois solvants. Suite à ces résultats et en se basant sur les travaux de Demble *et al.* [148] qui portent sur l'ajout d'un faible pourcentage d'alcool (éthanol, pentanol, etc) pour améliorer la stabilité des solutions colloïdales, nous avons décidé de préparer la suspension colloïdale à base de nanofeuilles de graphène et de HMDSO en ajoutant moins de 10% en masse d'éthanol. Après dispersion des nanofeuilles de graphène dans ce mélange, la suspension colloïdale présente une bonne stabilité durant plusieurs heures. Malgré tout le mélange est systématiquement dispersé par la sonotrode avant chaque injection dans la décharge plasma pour éviter toute agrégation des nanofeuilles de graphène.

### **III DESCRIPTION DU REACTEUR DBD A PRESSION ATMOSPHERIQUE**

#### **III.1 Réacteur DBD**

Le réacteur de la décharge plasma à barrière diélectrique (DBD) utilisé dans ce travail de thèse (figure II.5 a et b) a été mis au point pour la première fois dans le cadre de la thèse de Camille PETIT-ETIENNE. Il s'agit d'une enceinte rectangulaire fermée réalisée en Plexiglas avec une ouverture sur le côté supérieur. La configuration d'électrodes est de type cylindre-plan (figure II.6). L'électrode de haute tension est un tube cylindrique en acier inoxydable (1 cm de diamètre externe) recouvert par un tube en céramique (couche d'alumine ( $Al_2O_3$ ) de 2 mm d'épaisseur et de 1,5 cm de diamètre externe). Cette électrode est reliée à un générateur haute tension Calvatron SG2 AC- 44kHz. La contre électrode est une plaque d'acier inoxydable de (10\*10 cm<sup>2</sup>) recouverte d'une plaque de verre de 2 mm d'épaisseur et de mêmes dimensions. La contre électrode est également reliée à un moteur qui permet son déplacement sous l'électrode haute tension. La vitesse de déplacement est gardée fixe tout au long de ce travail de recherche à une valeur de 10 cm/minute. De même pour la distance inter-électrodes qui a été fixée à l'aide d'une vis millimétrique située au niveau de l'électrode haute tension qui permet son déplacement vertical pour se rapprocher ou s'éloigner de la contre électrode. La distance inter-électrode est maintenue à 3 mm.

a)



b)

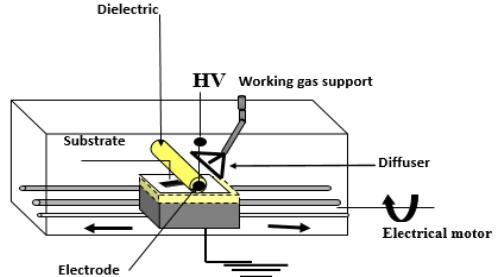


Figure II.5 : a) Photo, b) Schéma du réacteur DBD utilisé dans le cadre de cette thèse.

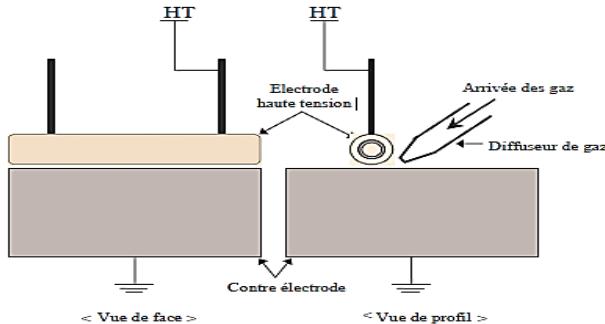


Figure II.6 : Schéma du système d'électrodes de type « cylindre-plan » à pression atmosphérique.

### III.2 Optimisation de la géométrie du diffuseur pour un écoulement homogène dans le réacteur

Des modifications ont été apportées au réacteur dans l'objectif d'améliorer la qualité des films déposés mais aussi pour assurer leur reproductibilité. Nous avons conçu et imprimé en 3D un diffuseur qui est placé face à la zone de la décharge et forme un angle de 45° avec le porte-substrat, ceci afin de garantir un flux uniforme à la sortie. L'écoulement dans le diffuseur a été modélisé en utilisant Comsol multiphysics V5.3, en employant les équations de Navier-Stokes [149] (conservation de la masse et de la quantité de mouvement ; équations II.3 et II.4 respectivement), pour un régime laminaire avec les conditions aux limites pour trois types de frontière comme suivant :

- **A l'entrée** : la vitesse calculée sur la base du débit volumique,

- **A la sortie** : la pression est égale à celle de référence (pression atmosphérique),

- **Sur les parois** : la vitesse est nulle.

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot \left[ p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] + \mathbf{F} \quad \text{Equation II.3}$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad \text{Equation II.4}$$

La figure II.7 montre le gradient de pression et le profil de la vitesse d'écoulement dans le diffuseur obtenus avec un débit total de gaz de 9,30 standard litre par minutes (slm) et une pression de référence à la sortie égale à la pression atmosphérique.

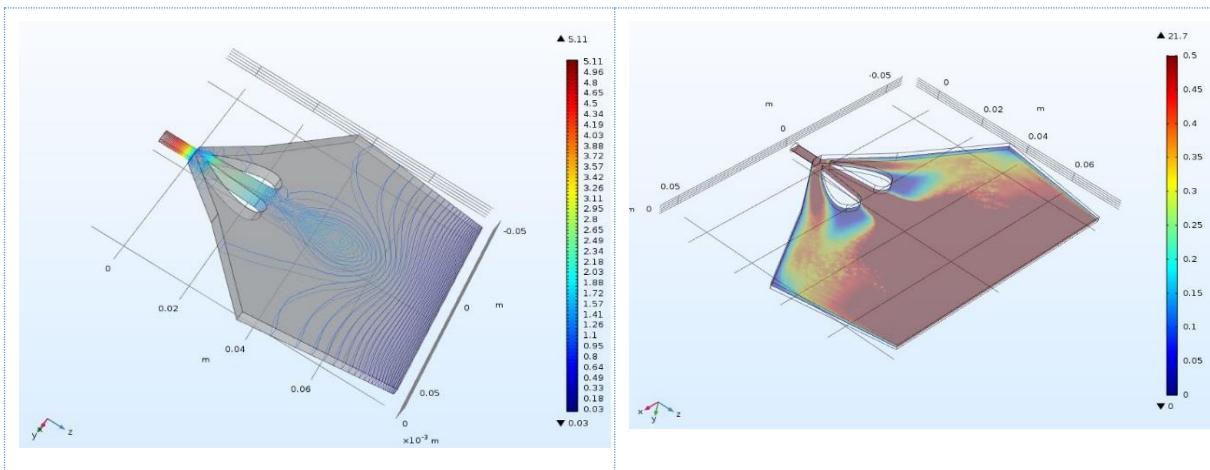


Figure II.7 : a) Profil de gradient de pression  $\log(P[\text{Pa}])$ , b) Profil de vitesse d'écoulement ( $\text{m/s}$ ).

La figure II.7 montre parfaitement que le profil de gradient de pression est suffisamment homogène à la sortie et proche de celui de la référence. De même pour le profil de vitesse d'écoulement qui devient homogène au bout de 6 cm de distance par rapport à l'entrée du diffuseur.

### III.3 Nébuliseur pneumatique

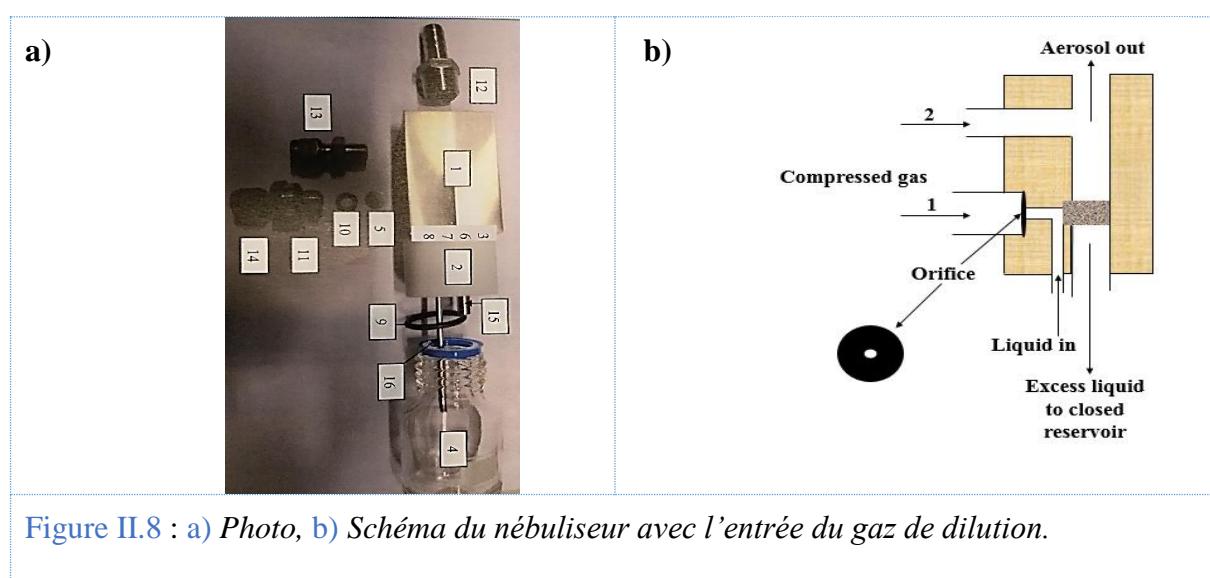
Le développement des revêtements par DBD plasma est réalisé à partir de précurseur HMDSO pour les couches polymère et de la suspension colloïdale préparée pour les couches nanocomposites, comme indiqué dans la section II de ce chapitre. Dans les deux cas le précurseur HMDSO ou le mélange GNs/HMDSO est introduit dans la décharge par le diffuseur à l'aide du gaz porteur argon et en utilisant le nébuliseur pneumatique.

Les débits de gaz de précurseur/solution colloïdale et de gaz de dilution (argon) sont contrôlés à l'aide de débitmètres massiques (MKS). La teneur en précurseur HMDSO ou en mélange GNs/HMDSO est contrôlée par le débit d'argon.

Le nébuliseur utilisé pour introduire la suspension colloïdale vers la zone de la décharge est un nébuliseur pneumatique (figure II.8 a) dont le principe est expliqué par le schéma présenté sur la figure II.8 b. Un gaz comprimé arrivant par l'entrée 1 est détendu à travers d'un orifice pour former un jet à grande vitesse. Le liquide se trouvant dans le réservoir est aspiré dans la section d'atomisation par un passage vertical par effet Venturi puis atomisé par le jet. Les grosses gouttelettes sont éliminées par leur impact avec la paroi opposée au jet, ensuite le liquide retiré est remis en circulation. Au niveau de l'entrée 2, un gaz de dilution est ajouté pour diminuer la concentration de l'aérosol et pour améliorer l'homogénéité du flux de nébulisât.

L'avantage de ce nébuliseur est de générer des aérosols composés de petites gouttelettes ( $<15\mu\text{m}$ ) qui sont nécessaires pour les revêtements composites déposés plasma car une grande taille de gouttelettes entraîne une condensation et une mauvaise qualité de dépôt.

La concentration de l'aérosol et la taille des particules entraînées dans les gouttelettes dépendent fortement des types de précurseurs et de la pression de gaz introduite dans l'entrée 1. Plus la pression de gaz à l'entrée 1 est importante, moins grande sera la taille des gouttelettes à la sortie de l'atomiseur. Le nébuliseur est alimenté par l'argon pour l'entrée 1 comme gaz d'entrainement de la solution colloïdale avec un débit  $Q_1$  ( $Q_1 = 1,3 \text{ slm}$ ) et de dilution à l'entrée 2 avec un débit de gaz  $Q_2$  ( $Q_2 = 8 \text{ slm}$ ).



### III.4 Caractérisation de la décharge plasma DBD

#### III.4.1 Caractérisation électrique de la décharge plasma DBD

##### Principe

La caractérisation courant-tension (I, V) de la décharge a été réalisée grâce aux mesures effectuées sur l'oscilloscope numérique (RSDS 1204 CFL). Le signal de la tension appliquée sur l'électrode cylindrique est mesuré à l'aide d'une sonde haute tension de type (GE 3830) et le courant est mesuré à l'aide d'une sonde de courant (Pearson Electronics, Inc., model 3972) (figure II.9).

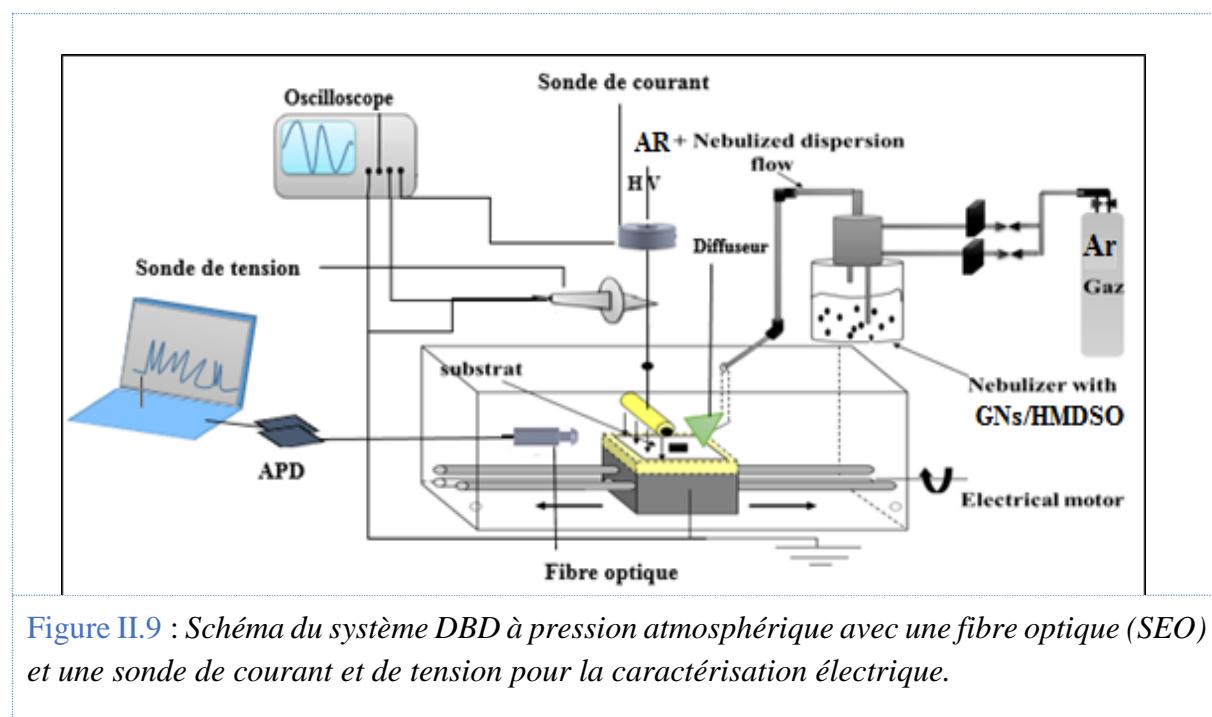


Figure II.9 : Schéma du système DBD à pression atmosphérique avec une fibre optique (SEO) et une sonde de courant et de tension pour la caractérisation électrique.

L'oscilloscope permet d'intégrer le calcul de la puissance instantanée, en utilisant l'intégrale donnée par l'équation II.5

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T U(t)I(t)dt \quad \text{Equation II.5}$$

avec P : Puissance dans la décharge (en W) pour une période T : durée de la période (en s), I(t) : courant à l'instant t (en A) et U(t) : tension à l'instant t (en V).

La courbe de courant-tension obtenue par l'oscilloscope dans cette configuration est présentée sur la figure II.10.

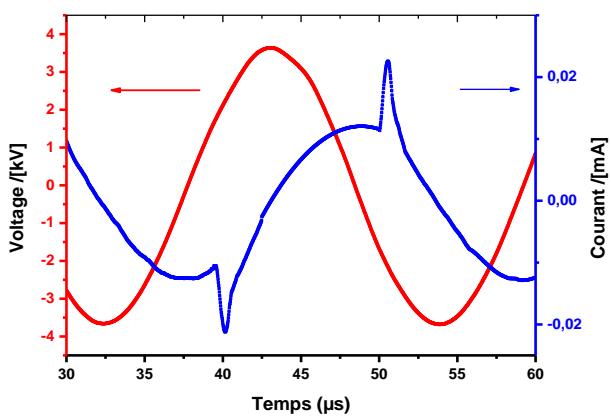


Figure II.9 : Courbe courant-tension pour une décharge avec de l'Ar comme gaz de dilution et Ar/GNs : HMDSO comme précurseur dans le diffuseur.

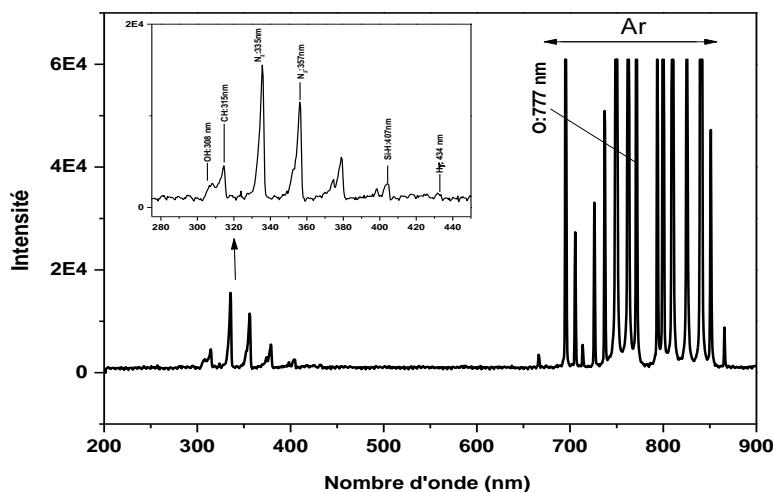
La courbe sinusoïdale en bleu représente le courant de décharge de type filamentaire. Tandis que la courbe sinusoïdale en rouge représente la tension appliquée. La distance inter-électrode et les deux diélectriques placés entre les deux électrodes constituent un système capacitif. Ce qui explique le déphasage entre le courant capacitif et la tension appliquée.

La puissance de la décharge en présence de la suspension colloïdale de GNs-HMDSO, pour une tension appliquée de 7,2 kV crête à crête et une fréquence de 44 kHz a été calculée grâce à l'équation II-5 et correspond à une valeur de 3,6 W. La signature du courant mesuré confirme la stabilité et l'homogénéité de la décharge par la présence de deux pics de courant pour chaque période de tension appliquée. En d'autres termes, la présence de la suspension colloïdale ne modifie pas la signature électrique de la décharge.

### III.4.2 Caractérisation de la décharge par spectroscopie d'émission optique

Les mesures spectroscopiques ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible SpectrumMaya Ocean Optics. L'émission du plasma est recueillie au travers d'une fibre optique en silice de 200 µm de diamètre placé en face de la zone de plasma. La distance focale du spectromètre est de 0,5 m et le système permet de mesurer un large domaine spectral, compris entre 180 à 1100 nm. L'ensemble est piloté par un ordinateur avec un logiciel SPECTERSUIT qui permet le suivi en temps réel des états excités d'un plasma DBD à pression atmosphérique. La figure II.10 donne le spectre obtenu dans une décharge d'argon en présence de la suspension colloïdale d'GNs:HMDSO.

L'analyse par spectroscopie d'émission optique de la décharge de plasma d'Ar/ GNs :HMDSO dans l'atmosphère confinée de gaz dans le réacteur a été conduite dans le domaine spectral entre 200-900 nm. La fragmentation/dissociation a lieu par impact d'électrons, les métastables d'argon ou/et les UV. Les radicaux issus de la fragmentation du précurseur se recombinent en phase homogène gazeuse ou diffusent vers la surface pour former le polymère plasma par des interactions hétérogènes à la surface de substrat. Il faut préciser que dans le spectre d'émission optique du mélange d'Ar (qui constitue à la fois le gaz de décharge et le gaz porteur du précurseur) et le précurseur HMDSO, nous observons également des états excités de l'azote qui provient de l'air résiduel dans le réacteur. Le domaine spectral correspond aux états excités de N<sub>2</sub>/CH entre 300-440 nm, ceux de l'argon entre 700-930 nm.



**Figure II.10 :** Spectre d'émission de la décharge à l'Ar/GNs :HMDSO du réacteur plasma DBD dans le domaine spectral 200-900 nm avec un zoom sur le domaine spectrale entre 250-450 nm.

*Conditions expérimentales : temps de traitement : 6 min, débit de gaz de travail :8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8  $\mu$ l/min, Puissance : 3,6 W.*

Les espèces identifiées à des longueurs d'onde différentes sont indiquées dans le tableau II.7. Il est clair que le plasma Ar / GNs : HMDSO contient l'Ar, les espèces SiH, CH, OH, H, H<sub>2</sub>, N et O<sub>2</sub>. Il convient de noter que nous n'avons pas observé d'espèces excitées de SiO vers 424 nm.

Tableau II.7 : Espèces excitées identifiées dans le plasma Ar / HMDSO

Spèces	Longueur d'onde (nm)	Référence
OH	308	[150]
CH	315	[151]
N <sub>2</sub>	337, 357, 380	[152]
SiH	407	[153]
H <sub>2</sub>	454–465, 580–650	[153]
H $\alpha$ , H $\beta$ , H $\gamma$	656, 486, 434	[151]
O	777	[152]
Ar	700–930	

Compte tenu de la formule structurelle du HMDSO,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ , l'énergie de liaison de Si – O (8,3 eV) est supérieure à celle de Si – C (4,6 eV) et C – H (3,5 eV) ce qui implique que les liaisons Si – C et C – H dans le monomère HMDSO se casse facilement lors de l'impact avec les électrons et les métastables d'Ar [153] par rapport à la liaison Si-O. Les fragments de CH, H et H<sub>2</sub> constituent les produits de la dissociation des groupes fonctionnels -CH<sub>3</sub> [153]. La raie d'émission à 309 nm indique la présence de OH $^{\cdot}$ . Il peut être formé tout d'abord par la dissociation de l'éthanol (10 %) contenu dans la solution colloïdale [154]. Le radical OH peut résulter d'une petite quantité de vapeur d'eau dans le réacteur qui se dissocierait soit par impact électronique ( $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^{\cdot} + \text{OH}^{\cdot} + \text{e}$ ) ou par réaction avec l'oxygène atomique détecté dans la décharge par impact électronique. La présence de N<sub>2</sub> dans le spectre est due à l'air résiduel dans le réacteur.

### **III.5 Évolution de la composition chimique, de la morphologie et de l'énergie de surface des revêtements obtenus par DBD en fonction des paramètres expérimentaux**

Cette partie porte sur l'évaluation de la composition chimique des revêtements obtenus par DBD plasma. Les deux méthodes d'analyse utilisées pour la caractérisation des couches minces sont la FT-IR (voir ANNEXE II) et la mesure de la mouillabilité avec la mesure d'angle de contact avec de l'eau (WCA).

L'effet de trois paramètres qui sont la puissance, le temps de traitement et le débit du précurseur entraîné par l'argon, a été étudié sur la structure chimique, la morphologie et la mouillabilité des revêtements.

Notons que l'étude de l'influence des paramètres a été réalisée uniquement sur des revêtements de ppHMDSO pur, puisque comme nous allons le voir dans le prochain chapitre (Chapitre III, section I.1), compte tenu du faible pourcentage massique du graphène introduit dans la solution colloïdale, aucune différence ne peut être notée entre les spectres FT-IR de revêtements polymère de ppHMDSO et nanocomposites de GNs@ppHMDSO.

### III.5.1 Influence de la puissance

#### a) Analyses FT-IR

Les spectres d'absorption des revêtements de ppHMDSO déposés à différentes puissances sont présentés sur la figure II.12 a. Les différentes bandes d'absorption identifiées pour ces revêtements sont indiquées dans le Tableau II.8.

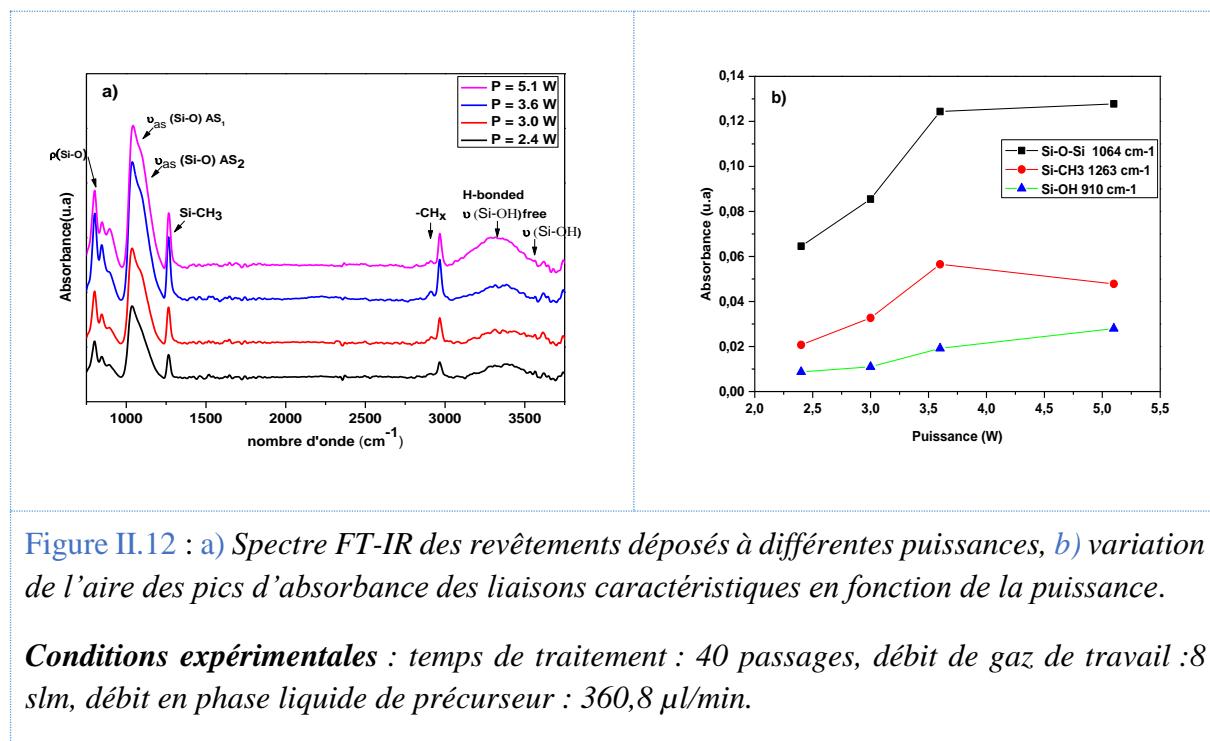


Figure II.12 : a) Spectre FT-IR des revêtements déposés à différentes puissances, b) variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques en fonction de la puissance.

**Conditions expérimentales :** temps de traitement : 40 passages, débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8  $\mu\text{l}/\text{min}$ .

Tableau II.8: Liaisons et vibrations associées des spectres FT-IR de ppHMDSO et ppHMDSO@GNs

Nature de groupement	Région intégrée (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration
Si-OH	3650	Elongation en SiOH libre
Si-OH	3400	Elongation de OH lié par H
C-H <sub>x</sub> (x= 3/2)	3050–2800	Elongation (symétrique/asymétrique)
Si-C	1260	Elongation
Si-O-Si	950-1250	Elongation (symétrique/asymétrique)
Si-OH	910	Elongation
Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Si-C	840	Elongation
Si-O	800	Elongation

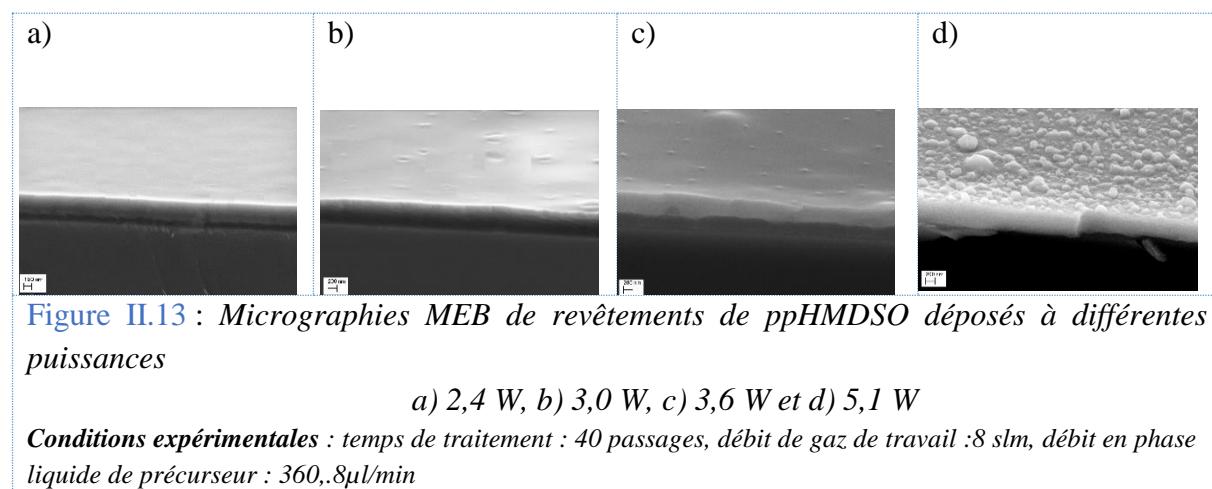
Nous constatons que l'intensité du pic correspondant à la bande d'adsorption de Si-O-Si (entre 950-1250 cm<sup>-1</sup>) augmente avec la puissance appliquée. La même tendance est observée pour les deux pics Si-OH et Si-O, situés respectivement vers 910 et 800 cm<sup>-1</sup>. L'intensité de la bande d'adsorption vers 1263 cm<sup>-1</sup> attribuée à l'elongation de Si-CH<sub>3</sub> est relativement faible ce qui implique que cette liaison dans la structure du précurseur HMDSO est préférentiellement rompue par la décharge. Ceci est logique compte tenu du fait que la liaison Si – C (4,6 eV) est plus faible que celle de la Si – O (8,3 eV). Concernant les fonctions silanol dans les couches déposées, deux bandes sont attribuées aux groupements OH, la première une large bande centrée vers 3450 cm<sup>-1</sup> correspond à OH associé par liaison hydrogène et l'autre plus fine centrée vers 3650 cm<sup>-1</sup> correspond à SiOH libre. Enfin l'intensité des bandes d'absorption vers 3050–2800 cm<sup>-1</sup> attribuée aux elongations symétrique et asymétrique de C-H<sub>x</sub> (x = 2, 3), continue d'augmenter avec la puissance et se stabilise pour une puissance maximale de 5,1 W.

La figure II.12 b présente l'évolution de l'intensité des pics de Si-O-Si et Si-OH attribuées aux liaisons silanol respectivement vers 1064 cm<sup>-1</sup> et 910 cm<sup>-1</sup>. Nous constatons que le pic d'absorption de Si-O-Si augmente avec la puissance et se stabilise à partir d'une puissance de 3,6 W, tandis que celui correspondant à Si-OH continue d'augmenter avec la puissance. En ce qui concerne le pic à 1263 cm<sup>-1</sup>, attribué aux fonctions SiCH<sub>3</sub>, il atteint une valeur maximale pour une puissance de 3,6 W et puis diminue pour une puissance de 5,1 W. Cette légère diminution traduit une élimination du carbone lorsque la puissance de la décharge augmente, ce résultat est en accord avec les travaux de G. Chen *et al.* [155]. Nous pouvons donc, en se

basant sur le paramètre composite de Yasuda, l'énergie fournie par molécule de précurseur, essayer d'expliquer la variation des intensités des groupements chimiques observés par FT-IR. L'augmentation de l'intensité des pics observés en fonction de la puissance pour un débit du précurseur fixe est due à une augmentation de l'épaisseur de la couche avec la puissance (cf *Figure II.14*), tant qu'on est dans le domaine déficient en énergie. Dans ce domaine, la vitesse du dépôt augmente sans provoquer une dégradation de la couche du polymère, ce qui est observé pour des puissances plus importantes où, nous nous retrouvons dans le domaine déficient en débit du précurseur.

**b) Observation de la morphologie des couches et vitesse de dépôt en fonction de la puissance appliquée**

La morphologie des revêtements déposés à différentes puissances a été évaluée par MEB (Figure II.13). La variation de la vitesse de croissance du dépôt a été estimée par la mesure de l'épaisseur des couches. Sur les micrographies MEB, nous constatons qu'avec l'augmentation de la puissance appliquée, on a une forte diminution de l'homogénéité et une augmentation de la rugosité de la surface des couches déposées. Cette augmentation de la rugosité avec la puissance est probablement due à une vitesse de polymérisation plus importante dans la phase gazeuse. Ce qui se traduit par la formation de particules poudreuses qui se déposent sur la surface.



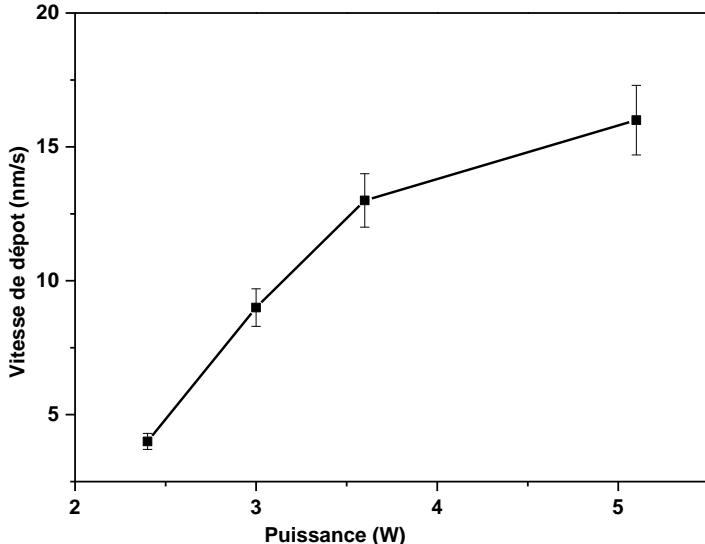
**Figure II.13 : Micrographies MEB de revêtements de ppHMDSO déposés à différentes puissances**

a) 2,4 W, b) 3,0 W, c) 3,6 W et d) 5,1 W

**Conditions expérimentales :** temps de traitement : 40 passages, débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8 μl/min

Ceci est confirmé par le graphe présenté sur la figure II.14. Ce dernier montre que la vitesse de dépôt augmente presque linéairement avec la puissance appliquée. L'augmentation de la puissance permet d'obtenir une augmentation de la densité électronique et/ou de l'énergie moyenne des électrons qui vont permettre d'augmenter la concentration des radicaux HMDSO qui se recombinent et ainsi conduisent à une vitesse de dépôt plus importante. La gamme de la

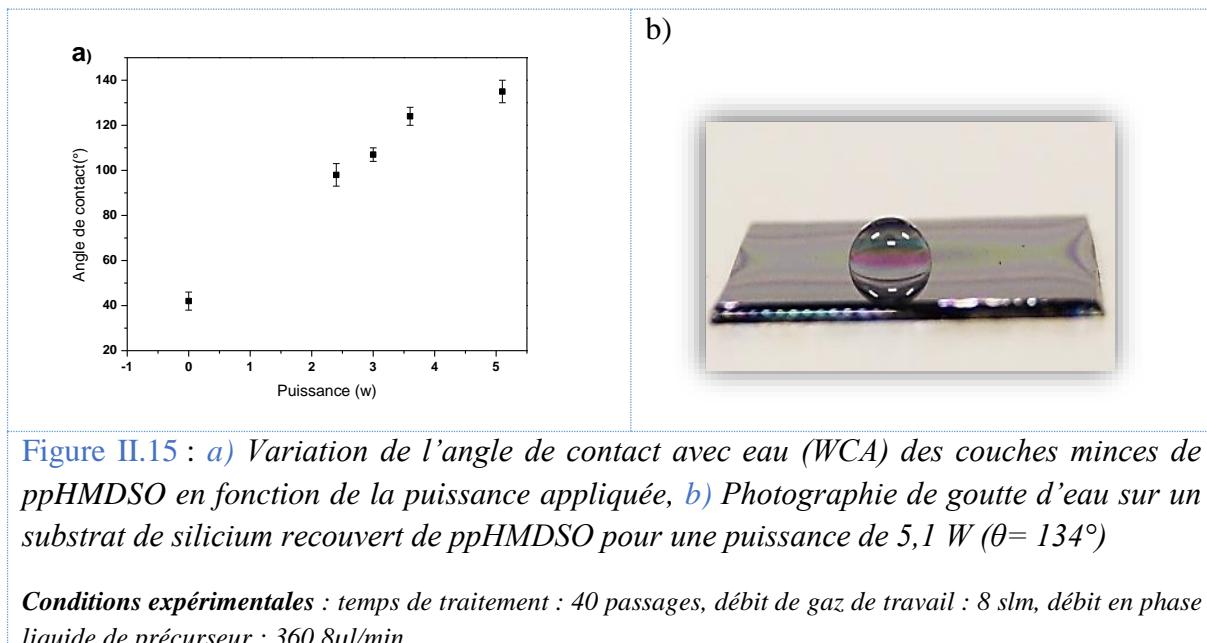
puissance étudiée est probablement dans le domaine où par rapport au débit du précurseur introduit dans le réacteur, nous restons dans le domaine déficient en énergie où la vitesse du dépôt augmente avec la puissance appliquée.



**Figure II.14 :** Vitesse de croissance des revêtements ppHMDSO en fonction de la puissance  
**Conditions expérimentales :** temps de traitement : 40 passages, débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8  $\mu$ l/min

### c) Mesure de l'angle de contact

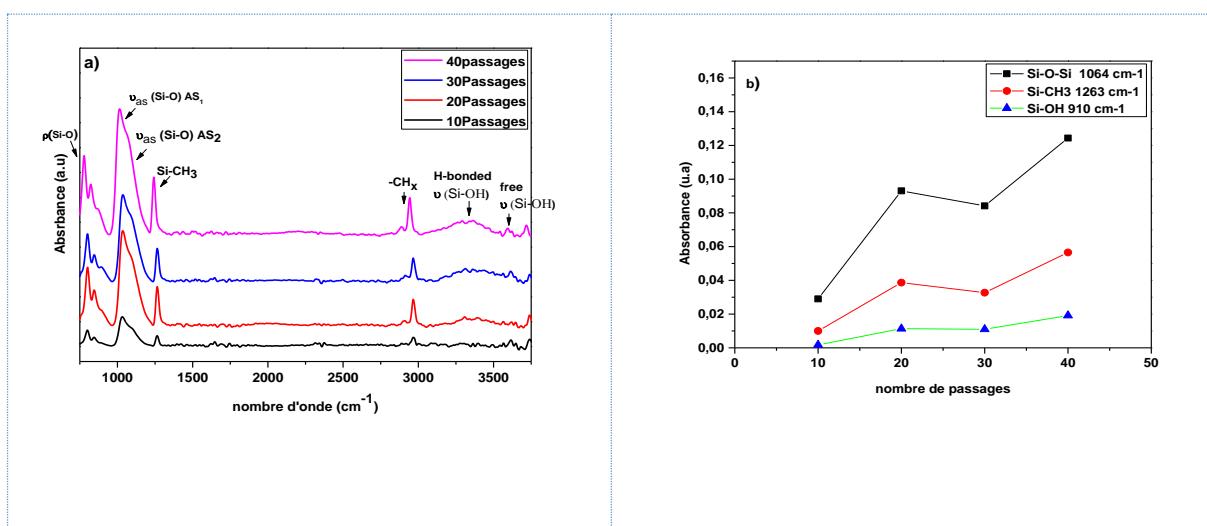
L'évolution de l'angle de contact avec de l'eau (WCA) des couches déposées sur des substrats de silicium est présentée sur la figure II.15 a. Les couches minces déposées présentent un comportement hydrophobe qui augmente avec la puissance pour atteindre la valeur de  $\theta = 134^\circ$ , pour une puissance de 5,1 W. Plus l'angle de contact augmente ( $\theta > 90^\circ$ ) pour les surfaces hydrophobes par rapport au substrat de silicium nu ( $\theta = 40^\circ$ ), plus la valeur absolue de  $\cos \theta$  qui est négatif augmente. Dans ces cas, plus le travail d'adhésion réversible ( $W_{sl}$ ), selon l'expression de Young-Dupré (**Equation A.1.2 voir ANNEXE 1**), diminue, plus la surface est hydrophobe. La figure II.15.b) représente la photographie d'une goutte d'eau déposée sur une couche très hydrophobe de ppHMDSO déposée à 5,1 W. Cette hydrophobicité est due à une teneur importante de carbone confirmée par analyse FT-IR (identification des liaisons Si-C et  $CH_x$ ) et la structure rugueuse de la couche (voir micrographie MEB figure II.13 d).



### III.5.2 Influence de temps de dépôt

#### a) Analyses FT-IR

Les spectres FT-IR présentés dans la section précédente ont été obtenus pour 40 passages sous électrode HT. Dans cette section nous allons voir l'influence du nombre de passage, autrement dit, le temps de dépôt (un passage correspond à environ 9 secondes de traitement) sur l'intensité des pics. L'intensité de tous les pics augmente, ce qui est logique, puisque l'épaisseur des couches augmente avec un nombre de passage (figure II.16 a).

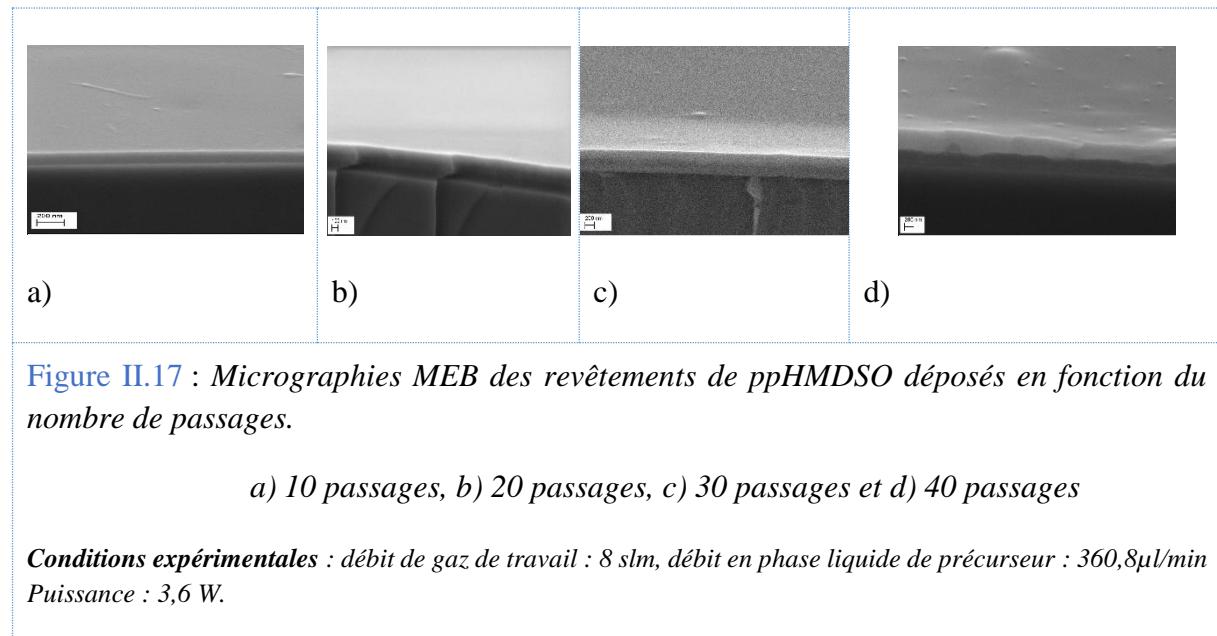


**Figure II.16 :** a) Spectre FT-IR des revêtements en fonction du nombre de passage, b) Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques en fonction de temps de dépôt (nombre de passage).

**Conditions expérimentales :** débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8 $\mu$ l/min  
Puissance : 3,6 W.

L'évolution de l'absorbance des pic centrés à  $1064\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à Si-O-Si, celle à  $910\text{ cm}^{-1}$  attribué à Si-OH et celle à  $1263\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux fonctions Si-O-Si, Si-OH et SiCH<sub>3</sub> respectivement est présentée sur la figure II.16 b. Nous constatons que l'intensité de ces pics augmente pour atteindre un maximum pour le temps de traitement maximal étudié, correspondant à 40 passages.

### b) Observation morphologique des revêtements et vitesse de dépôt



Pour un nombre de passages inférieur à 20 (Figure II.17 a et b), nous constatons que le dépôt est très lisse, homogène et ne présente pratiquement aucune particule ou cluster poudreux sur la surface. En revanche pour les temps de traitement de 30 et 40 passages (Figure II.17 c et d), on note l'apparition de quelques hétérogénéités dans l'épaisseur mais qui reste relativement faible.

Après 10 passages l'épaisseur du film est de 170 nm tandis qu'après 40 passages elle est de 520 nm. La figure II.18 représente la vitesse de croissance en fonction du nombre de passage. La vitesse de formation du dépôt reste pratiquement constante, ce qui est logique étant donné que la vitesse de croissance de la couche est liée au débit du précurseur et à la puissance appliquée à la décharge, en d'autres termes au paramètre de Yasuda.

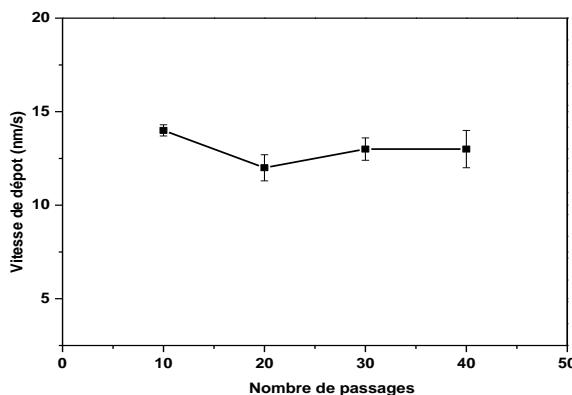
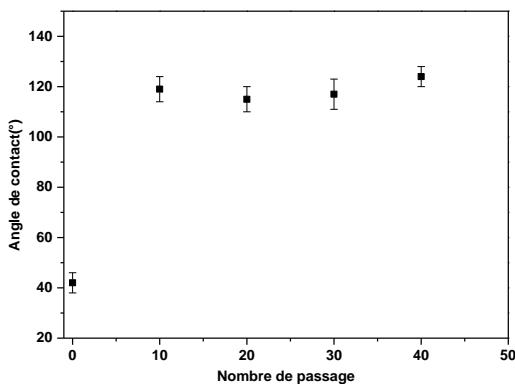


Figure II.18 : Vitesse de croissance du film en fonction du temps de traitement.

**Conditions expérimentales :** débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8  $\mu$ l/min  
**Puissance :** 3,6 W.

### c) Angle de contact

L'évolution de l'angle de contact avec de l'eau (WCA) est représentée sur la figure II.19, en fonction du nombre de passages, pour une puissance fixe de 3,6 W. Pour un nombre de passage compris entre 10 et 40, l'angle de contact avec de l'eau varie peu, les films de ppHMDSO sont hydrophobes. Cette tendance a été confirmée par les analyses FT-IR qui montrent les mêmes liaisons chimiques (figure II.16, b) et la MEB montre une rugosité qui est faible (figure II.17). Comme observé dans la section III. 3.1, c'est seulement pour des couches déposées à une puissance supérieure à 5,1W que l'angle de contact augmente, dû au dépôt d'une couche très rugueuse (figure II.15, b).



**Figure II.19 :** Variation de l'angle de contact (WCA) des revêtements de ppHMDSO en fonction du nombre de passage.

**Conditions expérimentales :** débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8  $\mu$ l/min  
**Puissance :** 3,6 W.

### III.5.3 Influence du débit du précurseur

#### a) Analyses FT-IR

Les spectres FT-IR présentés en section III.3.1 ont été obtenus pour un débit du gaz porteur de 1,3 slm (0,36 cm<sup>3</sup>/min de précurseur liquide) et une puissance de 3,6 W. Nous avons fait varier le débit du précurseur à l'aide du débit d'argon porteur dans le système du nébuliseur dans la gamme de 0,5 à 1,3 slm. Nous constatons que l'intensité des pics d'absorption identifiés est maximale pour le débit du précurseur le plus important (1,3 slm). Cette tendance peut être expliquée encore une fois par le paramètre de Yasuda, l'énergie fournie par unité de masse du précurseur ou par molécule de précurseur. En effet à une puissance fixe de 3,6 W, dans la zone déficiente en débit de précurseur, en augmentant le débit du précurseur, la vitesse du dépôt augmente (figure II.20, a). Comme l'épaisseur de la couche de polymère déposée augmente, l'intensité de toutes les bandes d'absorption augmente également. Nous pouvons donc notamment voir sur la figure II.20, b, la variation de l'absorbance des pics à 1064 cm<sup>-1</sup> attribué à Si-O-Si, celui à 1263 cm<sup>-1</sup> lié aux fonctions SiCH<sub>3</sub>, et celui correspondant aux liaisons carbonées (CH<sub>x</sub> à 2800-3000 cm<sup>-1</sup>) qui augmente.

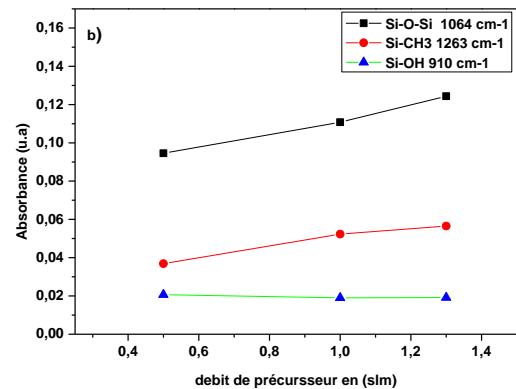
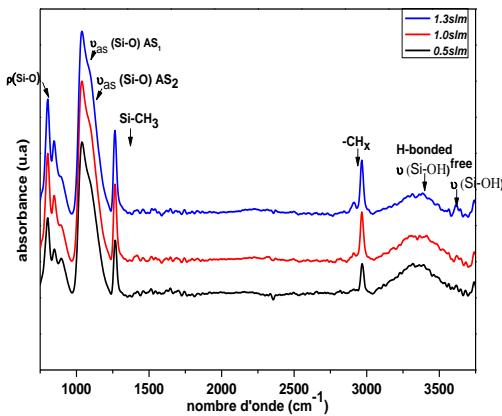


Figure II.20 : a) Spectres FT-IR des revêtements en fonction du débit de précurseur b) Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques en fonction du débit du précurseur

Conditions expérimentales : débit de gaz de travail : 8 slm, Puissance : 3,6 W et temps de traitement : 40 passages.

### b) Observation morphologique des revêtements et vitesse de dépôt

Pour une puissance constante de 3,6 W, la variation du débit du précurseur à l'aide du débit de l'argon porteur compris entre 0,5 et 1,3 slm nous place toujours dans la zone de polymérisation déficiente en monomère. C'est pour cette raison qu'en augmentant le débit du précurseur, la vitesse du dépôt augmente (figure II.21, d). Ceci est également en accord avec les travaux de Babayan [156,157] qui reportent une augmentation quasi linéaire de la vitesse du dépôt avec le débit du précurseur. La figure II.21 a, b et c représente des clichés MEB des revêtements obtenus avec différents débits de précurseur. Pour un débit de 0,5 slm, le film est très fin ( $280 \pm 13$  nm) et lisse (sans particule). En augmentant le débit du monomère jusqu'à 1,3 slm, l'épaisseur des revêtements augmente et quelques petites irrégularités (cloques) apparaissent à la surface du dépôt.

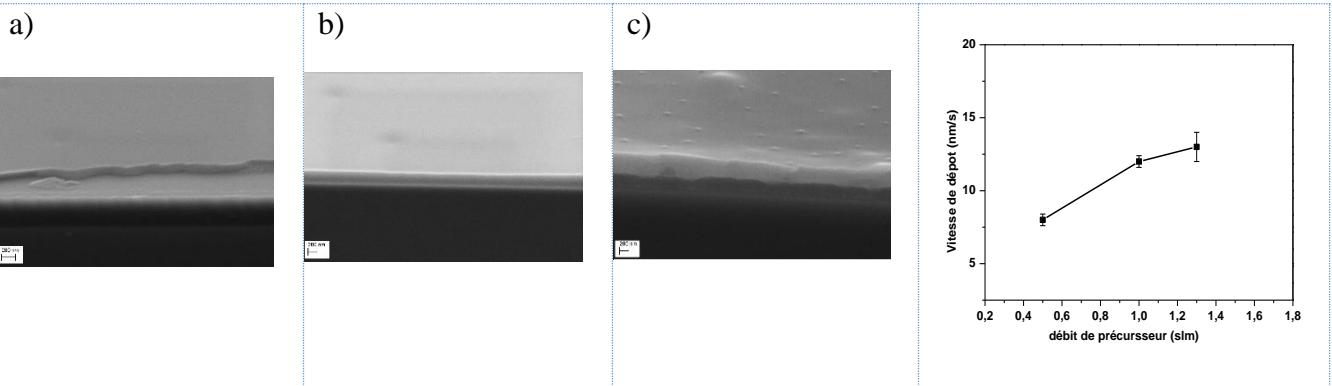


Figure II.21 : Microographies MEB de revêtements de ppHMDSO déposés à différents débits de précurseur a) 0,5 slm, b) 1,0 slm, c) 1,3 slm d) Vitesse de croissance en fonction du débit du précurseur

Conditions expérimentales : débit de gaz de travail : 8 slm, Puissance : 3,6 W et temps de traitement : 40 passages.

### c) Angle de contact

La variation de l'angle de contact avec de l'eau (WCA) des couches de polymère en fonction du débit du précurseur est représentée sur la figure II.22. Plus on augmente le débit du précurseur, plus WCA augmente et donc plus le dépôt présente un caractère hydrophobe. Cette tendance est en accord avec la caractérisation chimique de la couche par FT-IR qui montre qu'en augmentant le débit du précurseur, l'intensité de tous les pics en particulier ceux correspondant aux liaisons carbonées de la couche augmente (Si-C et C-H).

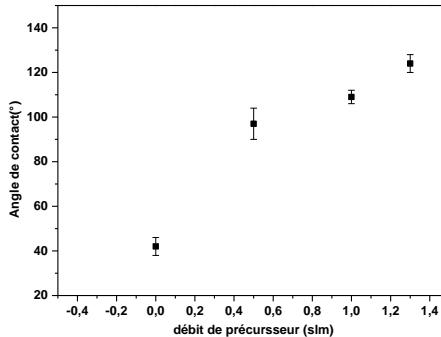


Figure II.22 : Variation de l'angle de contact (eau) des revêtements de ppHMDSO en fonction du débit du précurseur.

Conditions expérimentales : débit de gaz de travail : 8 slm, Puissance : 3,6 W et temps de traitement : 40 passages.

## Conclusion

Nous avons optimisé dans la section III.2, les conditions de dépôt des couches de type siloxane obtenues en nébulisant le précurseur HMDSO dans une décharge DBD dans l'argon. Des couches homogènes polymère plasma (ppHMDSO) à caractère hydrophobe ont été déposées en optimisant, la puissance, le débit du précurseur et le temps du dépôt (nombre de passage). Pour la suite du travail et pour l'élaboration des couches composites, GNs@ppHMDSO, nous

avons utilisé les mêmes conditions expérimentales que celles optimisées pour le dépôt de ppHMDSO. La raison qui justifie cette démarche est que, comme nous allons le voir dans le chapitre 3, très peu de pourcentage en poids du graphène est introduit dans le réacteur avec le précurseur HMDSO pour préparer la couche composite.

#### **IV. DESCRIPTION DU JET DE PLASMA A PRESSION ATMOSPHERIQUE (APPJ)**

Un deuxième réacteur de plasma à la pression atmosphérique a été utilisé dans le cadre de ce travail de thèse. Il s'agit d'un jet de plasma à pression atmosphérique (APPJ). Cette décharge a été utilisée pour la réalisation des revêtements polymères ppHMDSO et nanocomposites GNs@ppHMDSO sur des substrats de silicium. Ce jet atmosphérique est également utilisé pour l'activation et le prétraitement de la surface des substrats métalliques (acier E24 et l'alliage d'aluminium A2024) avant le dépôt des couches minces. Le montage APPJ utilisé est un système industriel conçu par la société Plasmatreat® (Plasmatreat GmbH, Steinhagen). .

La figure II.23.a représente une photographie du montage expérimental du jet plasma à la pression atmosphérique utilisé et la figure II.23.b montre le schéma de son fonctionnement. Le montage expérimental est constitué de quatre parties principales :

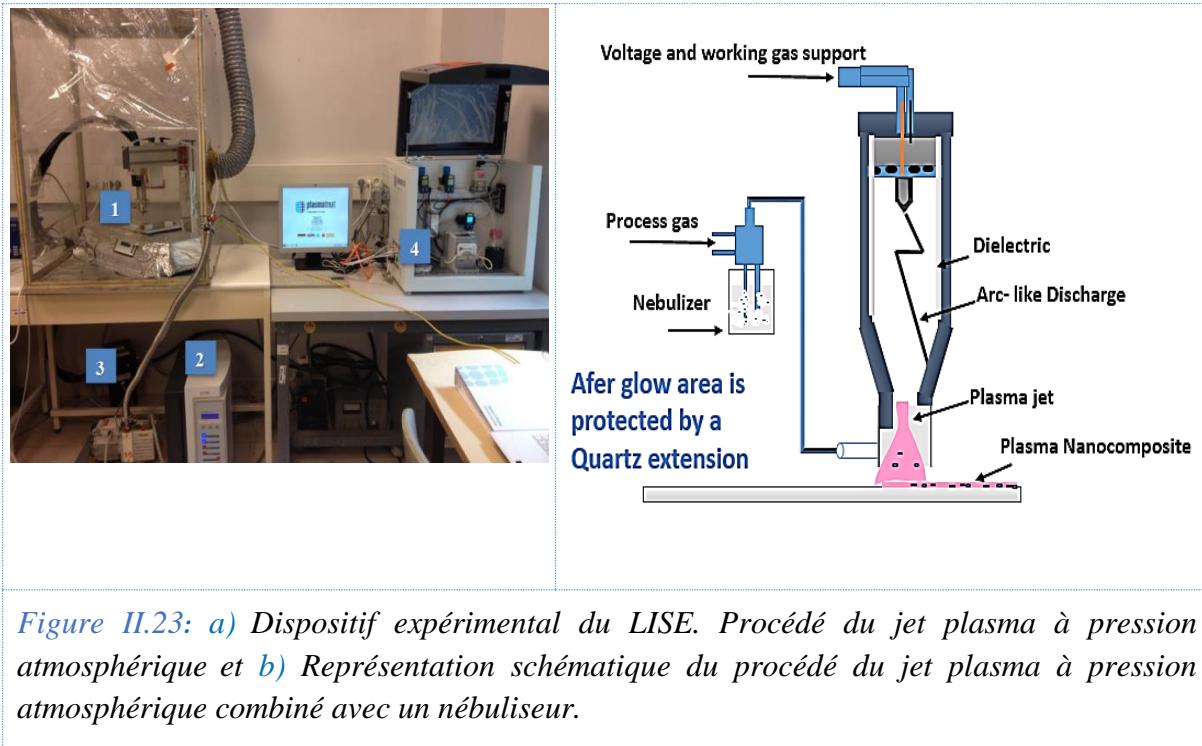
**1** : Une torche PFW10 plasma Openair®: le plasma est généré à l'intérieur de la torche par application d'une haute tension pulsée avec une fréquence variant dans la gamme de 19 à 23 kHz. Le jet plasma est soufflé vers l'extérieur par l'application d'air comprimé ou d'un autre gaz.

**2** : Un générateur FG5001 Plasma Openair®: il sert à produire une tension de sortie pour le transformateur (1000 V) et comprend des fonctions de commande (évaluation interrupteur de fin de course, module d'arrêt d'urgence, contrôle de matériaux et d'air comprimé...).

**3** : Un transformateur HTR12 : sa principale fonction est d'accroître la tension de sortie du générateur (1000 V) pour obtenir une tension d'allumage de 20 kV ainsi qu'une tension de décharge typique de 2 kV (19-23 kHz).

**4** : l'Unité de polymérisation par plasma (PAD 1) : cette installation sert à produire un revêtement de surface par polymérisation plasma (Plasma Polymerisation).

Le PAD1 est utilisé comme extension d'un système de laboratoire Plasmatreat. Il comporte



plusieurs unités indispensables pour le dépôt :

- Régulateur de débit pour le gaz principal (pour la formation du jet) et le gaz vecteur (pour l'introduction du précurseur).
- Régulateurs de pression et débitmètres. Grâce à ce circuit de réglage, on peut ajuster les flux à des débits volumiques constants et reproductibles.
- Pompe péristaltique, utilisée avec des joints en matériaux spéciaux résistants aux produits chimiques, pour avoir une introduction contrôlée du précurseur.
- Réservoir de précurseur avec une capacité de 0,5 litre.
- Évaporateur utilisé pour l'évaporation de différents précurseurs liquides par le biais d'un flux de gaz vecteur qui l'achemine vers la tête de la buse. Le contrôle de la température de l'évaporateur est effectué à l'aide d'une sonde de mesure à la sortie de l'évaporateur.

Dans ce travail, le PAD1 n'a été utilisé que pour le contrôle du débit de gaz principal qui sert à la formation du jet. Quant à la régulation du débit du gaz vecteur qui permet d'introduire le précurseur, un débitmètre massique a été utilisé qui alimente le même nébuliseur utilisé pour la croissance des couches dans le cas du réacteur DBD. Une modification au niveau de la buse ou nez de la décharge a été effectuée afin de pouvoir introduire la solution colloïdale dans la zone de décharge et également pour limiter le rôle de l'oxygène atmosphérique au cours de la

croissance des revêtements. Ainsi un cylindre (de 5 cm de diamètre et h = 10 cm) a été fabriqué en verre et placer autour de la buse du jet du plasma.

#### IV.1 Conditions expérimentales de prétraitement et de croissance des revêtements par APPJ

Plusieurs paramètres peuvent être optimisés au cours de l'activation par prétraitement de surface ou pendant la croissance homogène des revêtements par APPJ afin d'obtenir le meilleur dépôt possible pour une application anticorrosion. Le tableau II.8 représente l'ensemble des paramètres qui influencent le processus de dépôt par APPJ. Le choix des paramètres constants provient d'études antérieures réalisées au sein du LISE [158–161].

Tableau II-8 : Paramètres fixes et variables du procédé de jet plasma

Paramètres de l'APPJ	Dépôt de couches	Prétraitement
Fréquence de décharge	20 kHz	23 kHz
Tension primaire	250-300 V	300 V
PCT	30 %	30 %
Nature du gaz principal	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Air
Pression primaire	450 mbar	600 mbar
Vitesse de balayage	5m/min	5m/min
Écartement entre les lignes	2-3 mm	2-3 mm
Distance de traitement	10-30 mm	20 mm
Débit de précurseur (HMDSO ou GNs@HMDSO)	150-360 µL/min 0,15 à 0,36 cm <sup>3</sup> /min	-----

##### a) Nature et débit de gaz plasmagène

La nature du gaz principal a une incidence directe sur les groupements chimiques identifiés en surface du matériau traité. Dans ce travail de thèse nous avons travaillé avec deux gaz, de l'air pour le prétraitement des substrats métalliques et le mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> avec 5% de H<sub>2</sub> pour éviter l'oxydation du monomère.

### b) Fréquence d'impulsion de l'arc électrique

La tension délivrée à l'électrode haute tension est pulsée à une fréquence qui varie entre 19 et 23 kHz. Cette fréquence régule donc le nombre d'impulsions pendant une durée donnée. Plus la fréquence d'impulsion est importante, plus la puissance délivrée au plasma est grande.

### c) Plasma Cycle Time (PCT)

Le PCT est un paramètre qui contrôle la durée d'allumage de l'arc électrique, sa valeur est déterminée par la relation suivante :

$$PCT (\%) = 100 \cdot \frac{t_{ON}}{t_{OFF}} \quad \text{Equation II.6}$$

avec  $t_{ON}$  la durée de l'allumage de l'arc électrique, et  $t_{OFF}$  la durée pendant laquelle l'arc n'est pas allumé. A une fréquence 20 kHz, la période du signal est de 50  $\mu$ s. À un PCT de 100%, le temps d'allumage (impulsion) est égal au temps d'extinction, soit 25  $\mu$ s. Pour le traitement, théoriquement plus le PCT est important, plus la puissance délivrée au plasma est importante, et donc plus le plasma est énergétique [162].

Le PCT a été fixé à 30% pour une fréquence d'impulsion de 23 kHz pour le prétraitement (soit une période T de 43,47  $\mu$ s), et une fréquence de 20 kHz pour la croissance des couches (soit une période T de 50  $\mu$ s).

### d) Distance torche-sousstrat

La distance entre la sortie de la torche et le substrat est un paramètre très important dans ce procédé de traitement de surface. Nous avons fait varier la distance entre la buse et le substrat dans la gamme de 10 à 30 mm pour la croissance des revêtements. Cela nous a permis de moduler à la fois l'effet thermique du plasma sur l'échantillon et le flux et/ou la nature des espèces chimiques arrivant à la surface.

### e) Vitesse de déplacement de la torche et trajectoire

Sur la base des travaux antérieurs effectués au laboratoire, nous avons fixé la vitesse de traitement à 5 m/min, sur une table XY, la surface complète des substrats est scannée en programmant des trajectoires telles que représentées sur la figure II-24.

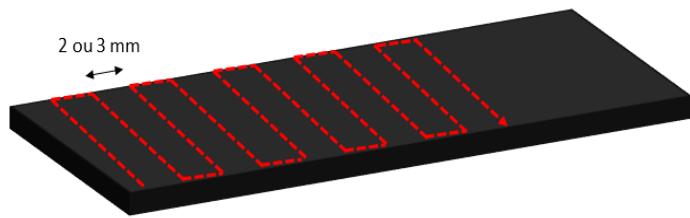


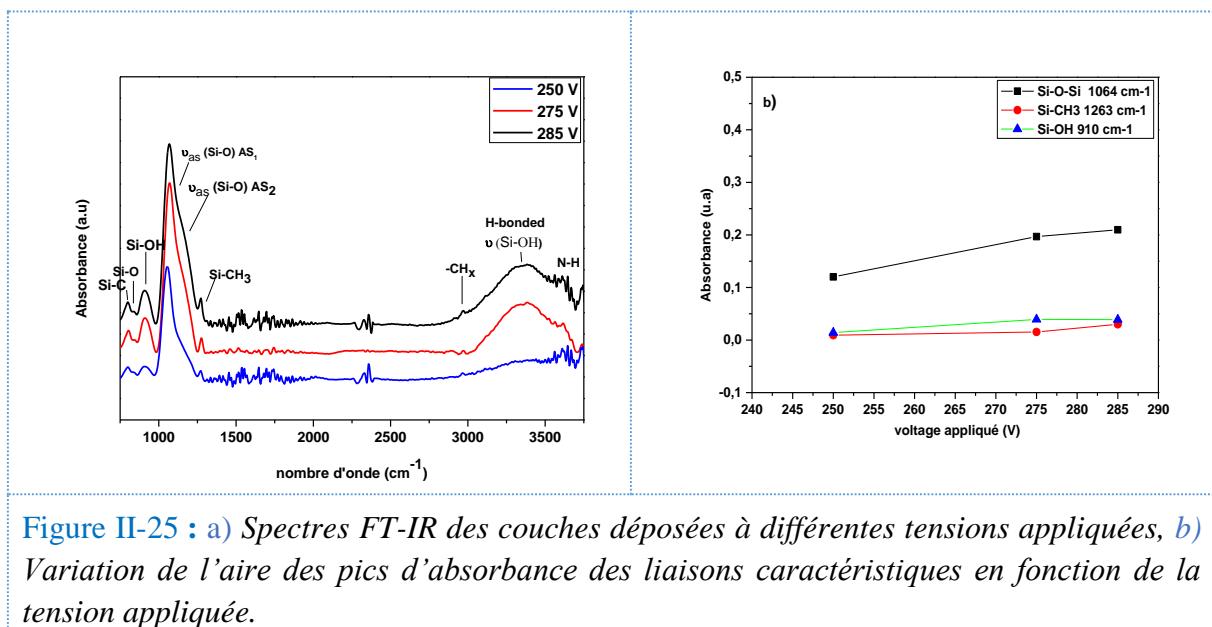
Figure II-24 : Trajectoire de la torche plasma sur la surface de l'échantillon

## IV.2 Évolution de la composition chimique et de la morphologie de surface des revêtements obtenus par APPJ

### IV.2.1 Influence de la tension appliquée

#### a) Analyses FT-IR

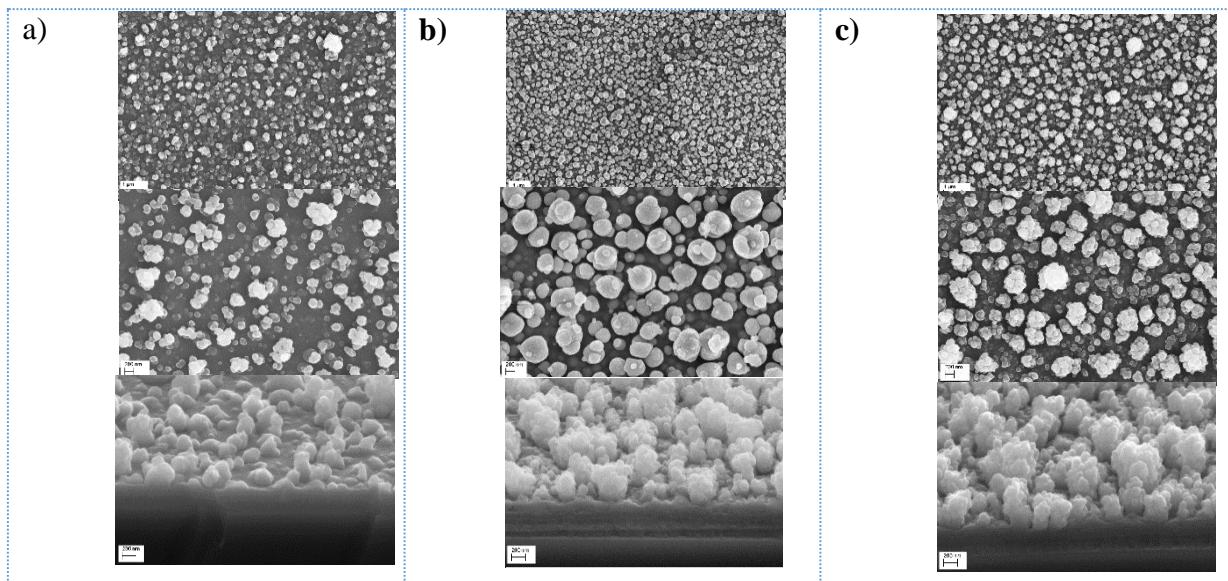
La figure II.25.a montre les spectres infrarouges des revêtements obtenus par APPJ avec différentes tensions appliquées. Les spectres présentent les mêmes bandes d'absorption que celles observées dans le cas des dépôts obtenus avec le réacteur DBD, sauf dans la zone de 800 à 1000  $\text{cm}^{-1}$ . En effet dans cette dernière zone, le spectre FT-IR présente un comportement totalement différent comme on va le voir en détail dans le chapitre III. L'augmentation de la tension appliquée montre d'une part que l'intensité de toutes les bandes augmente dû à une épaisseur plus importante de la couche déposée. D'autre part nous constatons que par rapport à la décharge DBD, les couches déposées par APPJ sont plutôt de nature inorganique, très riches en groupement SiOH (à 3450  $\text{cm}^{-1}$  et 910  $\text{cm}^{-1}$ ) avec des pics CH<sub>x</sub> quasi-inexistants. La variation de l'absorbance du pic à 1064  $\text{cm}^{-1}$  attribué à Si-O-Si, celui à 910  $\text{cm}^{-1}$  attribué à Si-OH et celui à 1263  $\text{cm}^{-1}$  lié aux fonctions SiCH<sub>3</sub> est donnée sur la figure II.25 b. L'intensité du pic attribué à la liaison Si-O-Si augmente légèrement avec la tension appliquée, de même que pour Si-O, alors que l'intensité du pic correspondant à Si-CH conserve pratiquement sa valeur, malgré l'augmentation de l'épaisseur de la couche, ce qui est en accord avec une structure de la couche plus inorganique.



**Figure II-25 :** a) Spectres FT-IR des couches déposées à différentes tensions appliquées, b) Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques en fonction de la tension appliquée.

### b) Observation morphologique des revêtements et vitesse de dépôt

Les clichés MEB des couches déposées à différentes tensions appliquées sont présentés sur la figure II-26. Nous pouvons constater qu'il est très difficile d'obtenir des films lisses et peu rugueux par APPJ. L'ensemble des dépôts obtenus reste très rugueux, ce qui rend l'estimation de l'épaisseur difficile. L'augmentation de la tension appliquée, augmente la rugosité de la surface et la taille des particules poudreuses formées à la surface.



**Figure II-26 :** Microographies MEB des couches de ppHMDSO déposées par APPJ à différentes tensions appliquées a) 250 V, b) 275 V, c) 285 V

### IV.2.3 Influence de la distance buse-substrat

### a) Analyses FT-IR

Les spectres infrarouges des revêtements obtenus par APPJ en fonction de la distance buse-substrat sont présentés sur la figure II.27 a), pour une tension appliquée de 275 V. Nous constatons que plus la distance buse-substrat est importante, moins grande sera l'épaisseur de la couche déposée. La figure II.25 b représente la variation de l'absorbance du pic à  $1064\text{ cm}^{-1}$  attribué à Si-O-Si, celle du pic à  $910\text{ cm}^{-1}$  attribué à Si-OH et celle du pic à  $1263\text{ cm}^{-1}$  lié à la fonction  $\text{SiCH}_3$ .

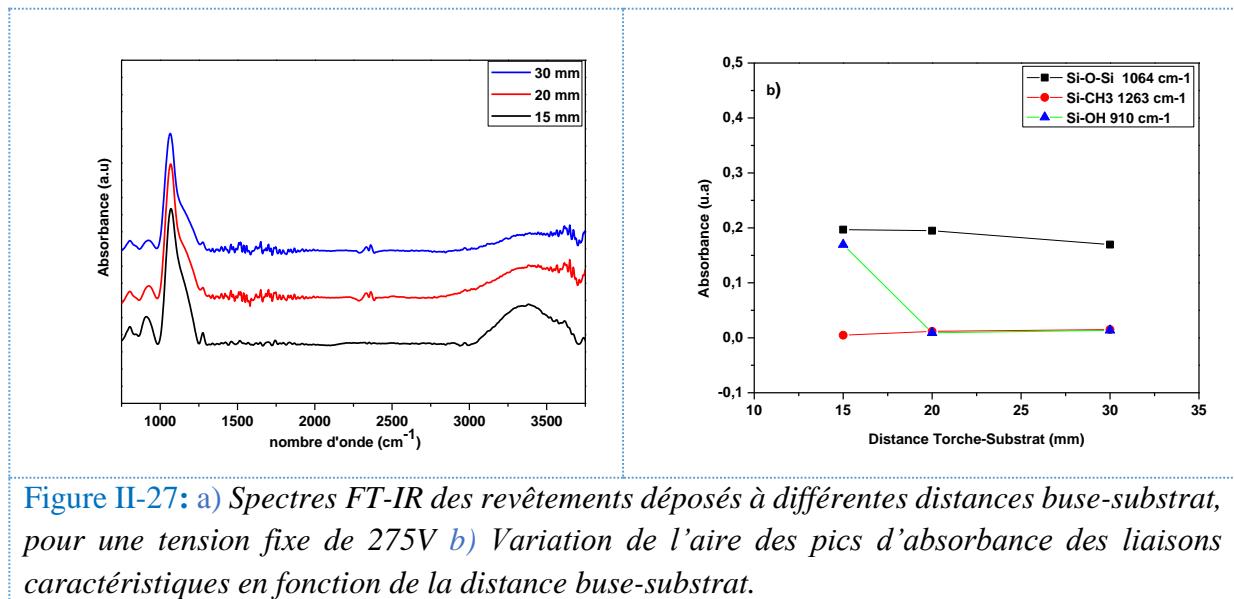
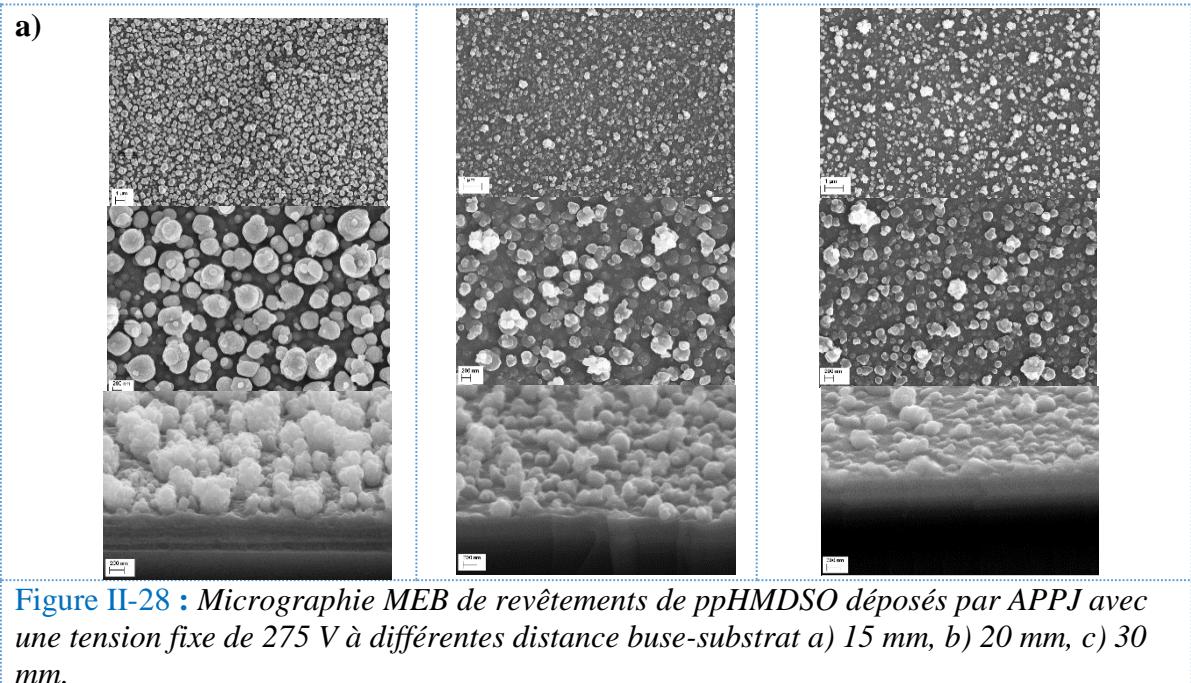


Figure II-27: a) Spectres FT-IR des revêtements déposés à différentes distances buse-substrat, pour une tension fixe de 275V b) Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques en fonction de la distance buse-substrat.

### b) Observation morphologique des revêtements et vitesse de dépôt

Les clichés MEB des couches déposées à différentes distances buse-substrat sont présentés sur la figure II-28. Ces revêtements ont une morphologie similaire à celle vue précédemment, néanmoins, plus on augmente la distance entre la torche et le substrat, plus la rugosité des couches diminue ainsi que le nombre des particules formées en surface. La taille des particules diminue également avec l'augmentation de la distance buse-substrat. Comme mentionné précédemment, avec une telle morphologie, il est difficile d'estimer l'épaisseur exacte de la couche et donc sa vitesse de croissance.



**Figure II-28 :** Micrographie MEB de revêtements de ppHMDSO déposés par APPJ avec une tension fixe de 275 V à différentes distance buse-substrat a) 15 mm, b) 20 mm, c) 30 mm.

## Conclusion

La décharge APPJ est tout d'abord utilisée comme prétraitement pour préparer la surface de l'acier E24 et de l'alliage d'aluminium 2024 avant le dépôt de la couche protectrice anticorrosion. Comme nous venons de le voir cette décharge permet de déposer à partir de HMDSO des couches qui présentent un caractère plutôt inorganique par rapport à celles développées avec le réacteur DBD. Donc il serait intéressant dans le prochain chapitre d'étudier le comportement de ces deux types de couches comme couches protectrices contre la corrosion.

## V- METHODES DE CARACTERISATION DES COUCHES

### V.1 Propriétés mécaniques par nano-indentation

L'indentation instrumentée (nano-indentation) est une technique couramment utilisée pour caractériser les propriétés mécaniques locales des matériaux en particulier les revêtements à l'échelle nanométrique. Il s'agit d'introduire localement et de façon contrôlée de faibles déformations et de mesurer la réponse de la surface en fonction du temps. La nano-indentation est une technique qui dérive de la mesure classique de la dureté d'un matériau. Cette mesure consiste à enfoncez une pointe très dure, appelée indenteur, de propriétés et de géométrie connues, dans un matériau jusqu'à une consigne de charge maximale ( $F_m$ ) ou de profondeur maximale ( $h_m$ ). Le profil de l'indenteur permet de déterminer l'aire de contact projetée  $Ac$  sur la surface du matériau, et ainsi étudier les propriétés mécaniques élastiques et plastiques du matériau indenté. Il s'agit de suivre d'une façon continue l'évolution de la charge appliquée  $F$

sur l'indenteur en fonction de la profondeur de pénétration  $h$  de l'indenteur au cours d'un cycle de chargement et du déchargement.

La force et le déplacement de l'indenteur dans le matériau sont représentés sur une courbe force-pénétration ou courbe charge-déplacement (Figure II.29 a). Grâce au confinement élastique assuré par l'échantillon et qui fait intervenir une petite surface de contact, la nano-indentation permet d'exercer de très fortes contraintes sur des très faibles volumes.

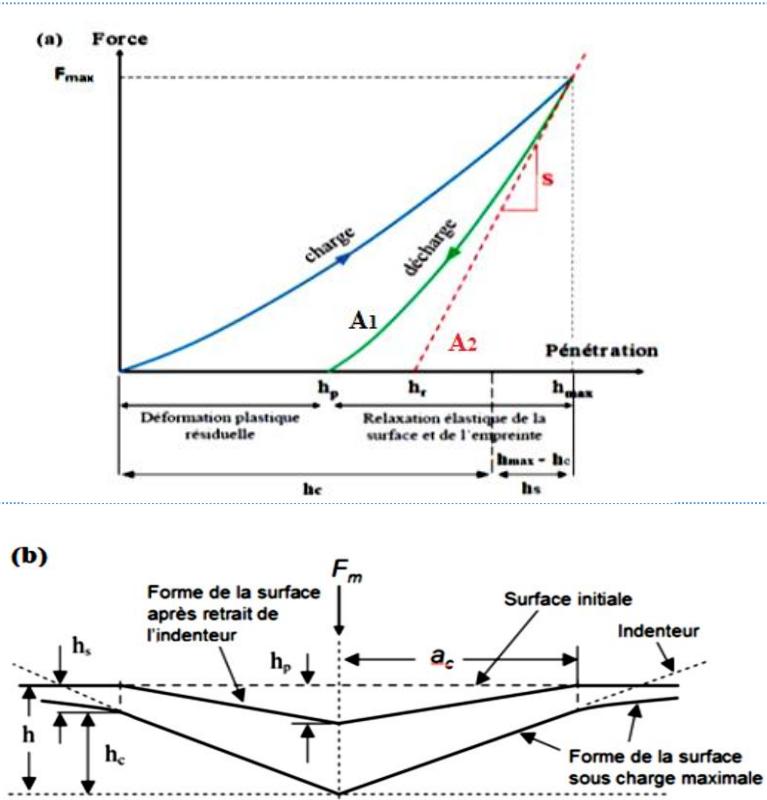


Figure II.29 : a) Illustration d'une courbe de force-pénétration enregistrée au cours d'un essai de nano-indentation ; b) Représentation schématique de l'enfoncement de l'indenteur sur une surface-échantillon plane.

Généralement sur une courbe de force-pénétration on distingue deux parties : la première est la courbe de charge représentant la variation de la pénétration de l'indenteur jusqu'à la pénétration maximale  $h_m$  en fonction de la force appliquée jusqu'à une charge maximale  $F_m$  ; et la deuxième partie est la courbe de décharge qui correspond au suivi continu du retrait de l'indenteur. Ainsi une courbe de nanoindentation représente un cycle de charge-décharge, non nécessairement superposées. Suite au retrait total de l'indenteur, ce dernier marque une empreinte permanente en surface, on parle de profondeur résiduelle, notée  $h_p$ . Les profondeurs  $h_m$  et  $h_p$  peuvent être déterminées directement sur la courbe de nanoindentation.

La profondeur de pénétration sous contact  $hc$  est définie au moment du contact de l'indenteur avec la surface du matériau, en fonction de la profondeur maximale  $hm$ , et l'enfoncement de la ligne de contact par rapport à la ligne initiale encore appelée la profondeur vraie de l'indentation  $hs$  par la relation ( $hc = hm - hs$ ). De même, lors du contact de l'indenteur avec la surface nous définissons le rayon de contact vrai noté  $a_c$  (voir figure II.29 b).

La difficulté majeure de la nano-indentation est de distinguer la relaxation de la surface de matériau et la relaxation ayant lieu sous l'empreinte après un cycle de charge-décharge. Généralement la quantité  $hm - hp$  définit la relaxation élastique totale à l'intérieur et à l'extérieur de l'empreinte au cours de la décharge. Ainsi tout le challenge repose sur la détermination de la profondeur sous contact  $hc$ .

### Détermination de la profondeur sous contact $hc$

Lors d'un contact élastique entre deux matériaux axisymétriques, Hertz et Senddon [163,164], montrent que la force  $F$  et la pénétration  $h$  sont reliées par l'équation suivante :

$$F = 2 E^* h a_c = 2 E^* h \sqrt{Ac/\pi} \quad \text{Equation II.7}$$

$E^*$  étant le module élastique apparent mesuré en indentation, appelé module réduit ou module équivalent.

La raideur  $S$  du contact entre l'indenteur axisymétrique et une surface plane est donnée par Senddon [164] comme la dérivée de l'équation II.7 par rapport à  $h$ .

$$S = \frac{dF}{dh} = 2 E^* \sqrt{Ac/\pi} \quad \text{Equation II.8}$$

A partir de la courbe de décharge supposée parfaitement élastique, il est donc possible à l'aide de l'équation II.8 d'extraire la dureté  $H$  et le module d'Young  $E$  du matériau indenté par les deux relations suivantes :

$$H = \frac{F}{Ac} \quad \text{Equation II.9}$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_i^2}{E_i} \quad \text{Equation II.10}$$

$E$ ,  $v$ ,  $E_i$ ,  $v_i$ , étant respectivement le module d'Young, le coefficient de Poisson du matériau indenté et de l'indenteur.

Le dépouillement d'une courbe de charge-décharge de nano-indentation permet donc de remonter aux caractéristiques mécaniques du matériau indenté, à savoir la dureté  $H$  et le module d'Young  $E$ . Cela nécessite de connaître  $F$  et  $S$  qui peuvent être directement déterminés sur la courbe de nano-indentation et l'aire de contact projetée sous la charge  $Ac$  qui ne peut pas être directement lue sur la courbe de nano-indentation et constitue ainsi le paramètre clé de l'analyse mécanique d'un matériau par essai de nano-indentation. La détermination de la valeur de contact projetée sous la charge  $Ac$  est possible en connaissant le profil exact de l'indenteur, en évaluant la hauteur sous contact à charge maximal  $hc$  et à partir des relations géométriques liées à l'indenteur et à l'empreinte. Plusieurs modèles ont vu le jour dans la littérature et différentes méthodes de dépouillement ont été proposées par Doerner et Nix [165], Field et Swain [166] et Oliver et Pharr [167]. Dans ce travail de thèse nous avons adapté la méthodologie développée par Oliver et Pharr qui repose sur une analyse de la courbe de décharge supposée élastique, pour remonter à l'aire de contact projetée sous charge  $Ac$  puis extraire les valeurs de la dureté  $H$  et du module d'Young  $E$  à partir de la courbe de nano-indentation.

Suite à l'observation de plusieurs données expérimentales, Oliver et Pharr [167] ont remarqué que, lors d'un essai de nano-indentation, la courbe de décharge est rarement, voire jamais linéaire même au cours du stade initial de la décharge et ils montrent que le comportement lors de la décharge était mieux décrit par une loi de type puissance :

$$F = B(h - h_p)^m \quad \text{Equation II.11}$$

où  $F$  est la charge instantanée,  $h$  la profondeur d'indentation,  $hp$  la profondeur résiduelle d'indentation (profondeur de l'empreinte résiduelle), et  $B$  et  $m$  des constantes ajustables en fonction des données expérimentales.

En dérivant cette expression par rapport à  $h$ , on accède à la raideur de contact  $S$  :

$$S = \frac{dF}{dh} = Bm(h - h_p)^{m-1} \quad \text{Equation II.12}$$

Pour la détermination de l'aire de contact projetée  $Ac$ , il est nécessaire de déterminer au préalable la profondeur de contact sous charge  $hc = hm - hs$ . Pour cela, les auteurs font les hypothèses suivantes : 1) les déformations apparaissant lorsque les charges sont de nature élasto-plastiques, 2) lors de la décharge, seuls les déplacements élastiques sont recouverts. Avec ces hypothèses la profondeur résiduelle mesurée correspond donc au déplacement plastique généré par l'indentation, et ainsi ils ont pu relier la profondeur de contact sous charge  $hc$  à la raideur du contact  $S$  :

$$h_c = h_m - \alpha \frac{F_m}{S} = h_m - \alpha(h_m - h_r) \quad \text{Equation II.13}$$

$\alpha$  étant un coefficient prenant en compte la géométrie de la pointe qui prend la valeur de 1 pour un indenteur plat et de 0,75 pour un indenteur sphérique ou parabolique.

Oliver et Pharr reprennent l'expression de l'équation II.8, pour exprimer le module réduit en y ajoutant un paramètre  $\beta$  représentant la non-axisymétrie de l'indenteur.

$$E^* = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad \text{Equation II.14}$$

Notons que le  $\beta$  n'apparaît pas dans le travail original des auteurs publiés avant 2004. C'est seulement en 2004 qu'il a été mentionné dans la revue publiée par Oliver *et al.* [168]. En fonction de la géométrie de l'indenteur de nombreuses valeurs de  $\beta$  ont été proposées dans la littérature. Dans le cas de ce travail de thèse l'indenteur est de type Berkovich et la valeur de  $\beta$  retenue est la plus utilisée et celle évaluée par King [169] :  $\beta = 1,034$ . La définition de la dureté est la même que celle indiquée par l'équation II.9.

Dans le cadre de cette thèse, les caractérisations par nano-indentation ont été effectuées à l'Université de Windsor au Canada à l'aide d'un Hysitron Ubi-1 Nanoindenter de Analytical Instrumentation Facility (AIF). Les mesures ont été réalisées sur des échantillons d'acier E24 revêtus avec une couche de ppHMDSO sans graphène ou une couche nanocomposite de graphène avec différents pourcentages de chargement massique de 0,1 ; 0,5 et 1%. La mesure du déplacement se fait par deux capteurs capacitifs avec une précision de l'ordre de 0,04 nm pour des déplacements ne pouvant dépasser 20  $\mu\text{m}$ . La mesure de la force se fait avec une résolution de 1 nN et la charge maximale est de l'ordre de 10 mN. Les essais de nano-indentation sont programmés à force maximale appliquée  $F_m$ . Deux forces maximales de 450 et 950  $\mu\text{N}$  ont été appliquées à durée de charge et de décharge constante (60 s) quelle que soit la charge maximale programmée. Afin de réduire l'effet de fluage, la charge maximale a été maintenue constante pendant 10 s. L'indenteur employé dans ce travail est un indenteur Berkovich en quartz fondu. Le système a été calibré à l'aide de la méthode d'Oliver et de Pharr [167]. Pour chaque échantillon, au moins trois analyses ont été effectués en différents points de la surface.

## V.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique puissante et non destructive utilisée pour étudier les interfaces métal/solution, les films d'oxyde et les traitements de surface, ainsi que pour évaluer la résistance à la corrosion des revêtements [170–173]. La SIE est devenue plus répandue au fil des ans en raison des avancées majeures des programmes informatiques et de l'instrumentation de collecte et de mesure des données d'impédance. Le principe consiste à appliquer un signal AC de faible amplitude (généralement de 5 à 20 mV) à un système électrochimique et de mesurer la réponse ultérieure sur une large gamme de fréquences  $f$  (généralement 0,01 - 100000 Hz). L'électrode soumise à cette perturbation AC se place dans un nouvel état stationnaire et la faible amplitude permet de conserver une réponse linéaire du système, la réponse en courant est ainsi de même fréquence que la contrainte appliquée, et présente une différence de phase positive ou négative, (Figure II.30).

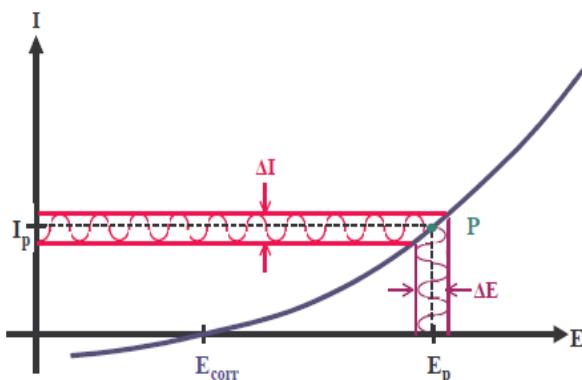


Figure II.30 : Application d'une tension sinusoïdale de faible amplitude en un point P de la courbe intensité-potentiel stationnaire

La perturbation sinusoïdale de potentiel s'écrit

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{Equation II.15}$$

$\Delta E$  étant l'amplitude de perturbation et  $\omega = 2\pi f$  est la pulsation en rad/s.

Le courant induit par cette perturbation est un courant sinusoïdal  $\Delta I$ , superposé au courant stationnaire  $I$  et déphasé d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel :

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad \text{Equation II.16}$$

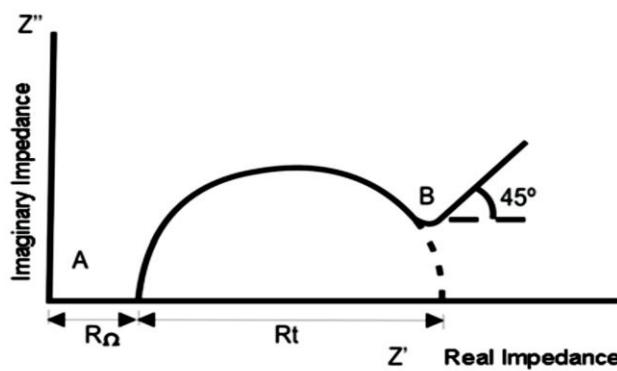
### Présentation et interprétation des données SIE

Les données d'impédance sont habituellement représentées par des nombres complexes, l'impédance peut être ainsi présentée de la façon suivante :

$$Z = Z_r - jZ_j$$

**Equation II.17**

$Z_r$  étant la partie réelle de l'impédance et  $Z_j$  est la partie imaginaire de l'impédance et  $j = (-1)^{1/2}$  Deux représentations principales sont alors possibles. Il s'agit de la représentation de Nyquist qui consiste à représenter en repère orthonormé l'opposé de la partie imaginaire ( $-Z_j$ ) en fonction de la partie réelle ( $Z_r$ ) de l'impédance pour chaque valeur de fréquence (figure II.31). La représentation de Bode consiste à porter le logarithme décimal du module de l'impédance  $|Z|$  et la phase  $\varphi$  en fonction du logarithme décimal de la fréquence ( $\log |Z|$  vs.  $\log f$ ) et ( $\varphi$  vs.  $\log f$ ), (figure II.32)



A = region of high frequencies (MHz – KHz)  
B = region of low frequencies (Hz –  $\mu$ Hz)

Figure II.31 : Représentation de Nyquist d'un circuit  $R\Omega + (R_t // C)$  [174]

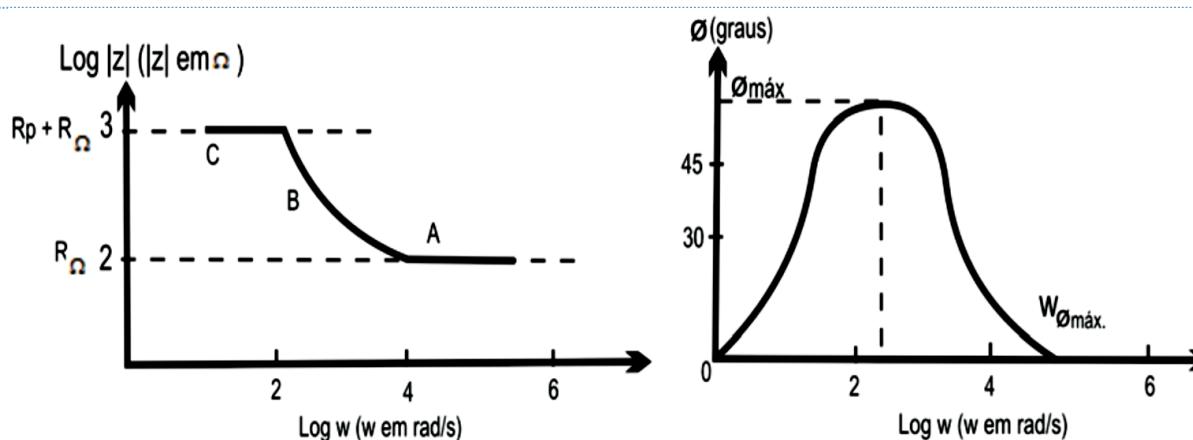
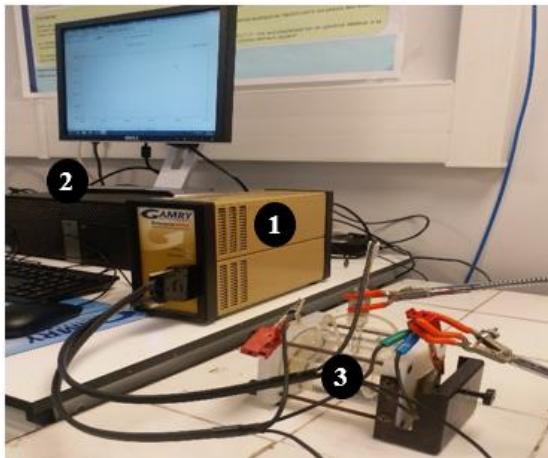


Figure II.32 : Représentation de Bode d'un circuit  $R\Omega + (R_t // C)$  [174]

Les données de la SIE peuvent être analysées à l'aide de modèles de circuits électriques équivalents généralement constitués d'un réseau d'éléments électriques passifs (par exemple des résistances, condensateurs, inductances) disposés en série ou en parallèle [175]. Les éléments du modèle doivent être soigneusement sélectionnés afin de représenter avec précision les caractéristiques électrochimiques du système étudié [175,176].

(a)



Montage expérimental

- (1) Potentiostat Gamry Ref 600+
- (2) Système de contrôle et d'acquisition des données
- (3) Cellule électrochimique

(b)

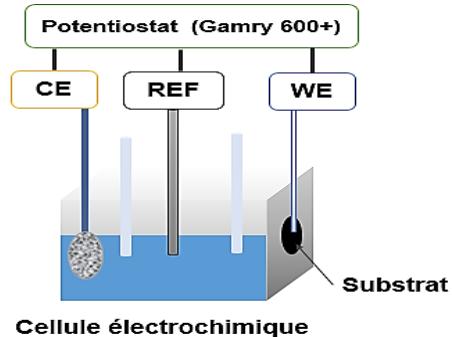


Figure II.33 : a) Photo du dispositif de mesure de SIE, b) Schéma représentatif de la cellule électrochimique avec trois électrodes.

Dans ce travail de thèse, la cellule et le montage utilisé sont montrés dans la figure II.33. Il s'agit d'une cellule classique à trois électrodes contenant 250 mL de solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M de pH neutre (électrolyte). L'électrode de travail (WE) est la plaque d'acier E24 avec ou sans revêtement. La plaque est maintenue en contact avec l'électrolyte par une partie métallique qui permet à la fois le contact électrique avec le dispositif de mesure mais également de visser l'échantillon dans la partie en contact avec l'électrolyte. L'étanchéité est assurée par un joint torique, la surface de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte est de **0,785 cm<sup>2</sup>**. L'électrode de référence (REF) est une électrode au calomel saturée ( $E = 0,241 \text{ V/ENH}$ ), la contre électrode (CE) est une grille en platine de très grande surface.

Une fois que les électrodes ont été introduites dans la cellule contenant l'électrolyte, le système est maintenu pendant 24 heures pour les échantillons d'acier nu et revêtu pour atteindre la stabilisation du potentiel de circuit ouvert (OCP). Ensuite une faible tension sinusoïdale d'amplitude (10 mV) est imposée au système et la réponse en courant est enregistrée. Par comparaison des signaux, le potentiostat calcule l'impédance équivalente du système pour chaque fréquence allant de 100 kHz à 0,01 Hz tout en enregistrant 10 points par décade.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble des matériaux utilisés dans le cadre de ce travail. Par ailleurs, nous avons détaillé la méthode de la synthèse et de la stabilisation de la solution colloïdale à partir de la dispersion des nanofeuilles de graphène dans le précurseur d'HMDSO. La conception d'un diffuseur dans le réacteur DBD imprimé en 3D a été présentée, en se basant sur la simulation de l'écoulement en utilisant Comsol multiphysics V5.3, qui montre un gradient de pression suffisamment homogène à la sortie et proche de celui de la pression atmosphérique. La tendance est la même pour le gradient de vitesse d'écoulement qui est suffisamment homogène à la sortie de diffuseur.

La mesure de puissance injectée dans la décharge a été possible grâce à l'utilisation de deux sondes de courant et de tension. Compte tenu du faible pourcentage massique du graphène introduit dans le précurseur pour réaliser les couches composites que nous allons détailler dans le chapitre 3, nous avons procédé dans ce chapitre à une étude préliminaire de l'optimisation des deux décharges pour déposer des couches simples de polymère plasma à partir de HMDSO (ppHMDSO). Donc les paramètres tels que le débit du précurseur, la puissance appliquée à la décharge, et le temps de dépôt ont été optimisés dans le réacteur DBD en se basant sur les propriétés physico-chimique et morphologique des couches ppHMDSO.. De la même façon l'optimisation du jet plasma obtenu par un arc soufflé à la pression atmosphérique, utilisé pour la préparation de surface de l'acier E24 et pour le dépôt de couches minces de ppHMDSO a été présentée. Enfin, nous avons terminé ce chapitre en présentant le principe des deux techniques de caractérisation importante des couches, utilisées dans cette thèse à savoir la nanoindentation pour la mesure des propriétés mécaniques présentées dans le chapitre 3 et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour pouvoir comparer les performances vis-à-vis de la protection contre la corrosion des couches différentes que nous allons détailler dans le chapitre 4.



## **CHAPITRE 3**

### **CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COUCHES NANOCOMPOSITES DEVELOPPEES PAR PLASMA A PRESSION ATMOSPHERIQUE**

## **Introduction**

Dans ce chapitre nous proposons d'étudier et de comparer les propriétés physico-chimiques de simples couches de polymères organosiliciées à base d'hexamethyldisiloxane (ppHMDSO) et des couches hybrides nanocomposites à base de nanoparticules de graphène (GNs) encapsulées dans la même matrice de polymère organosilicié (ppHMDSO) obtenue par des plasmas à pression atmosphérique (GNs@ppHMDSO). Nous allons comparer deux types de décharges atmosphériques utilisées pour de dépôt des couches hybrides nano-composites : un jet plasma à la pression atmosphérique (APPJ) et une décharge barrière électrique (DBD), présentés dans le chapitre II. Après avoir présenté les propriétés physico-chimiques des dépôts obtenus sur des substrats de silicium, nous avons déposé ces couches sur l'acier poli afin de pouvoir déterminer la porosité et l'indice de réfraction de la couche par ellipsométrie . Nous allons terminer ce chapitre avec la présentation des mesures mécaniques effectuées par nano-indentation sur les différentes couches simples de ppHMDSO et les couches composites de GNs@ppHMDSO déposées sur l'acier E24.

## **I- CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COUCHES OBTENUES PAR DBD**

Cette partie porte sur la caractérisation physico-chimique et morphologique des couches déposées par une décharge atmosphérique à barrière diélectrique (DBD) dans l'argon et à pression atmosphérique. Deux types de couches ont été déposés par DBD : de simples couches de polymère plasma organosilicié (ppHMDSO) à partir de l'atomisation du précurseur l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) par un nébuliseur pneumatique vers le réacteur DBD. Dans le même réacteur des couches nanocomposites de graphène /polymère plasma obtenues à partir de HMDSO (GNs@ppHMDSO) ont été déposées. Ceci a été effectué à l'aide de l'atomisation de la suspension colloïdale stable (cf. chapitre II) préparée à partir de la dispersion de feuillets de graphène (GNs) dans le précurseur liquide (HMDSO) additionné de 10% d'éthanol. Ainsi, nous avons déposé les couches composites avec différents pourcentages massiques de graphène dans le polymère plasma.

Nous avons optimisé les conditions opératoires pour le dépôt des couches minces dans le réacteur DBD, les résultats sont reportés dans le chapitre II. Cette optimisation s'est basée sur

les conditions qui éviteront la formation de poudre et donc permettront de déposer des couches homogènes avec une épaisseur contrôlée, dans un premier temps sur un substrat de silicium. Le tableau III.1 résume les conditions expérimentales utilisées pour l'obtention de ces couches.

**Tableau III.1 :** Conditions expérimentales de synthèse des couches ppHMDSO et GNs@ppHMDSO par DBD plasma.

Paramètres de DBD	Valeurs
Tension appliquée (kV) crête à crête	<b>7,2</b>
Débit de gaz de travail (argon) (slm)	<b>8</b>
Débit de précurseur ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	<b>360,8</b>
Nombre de passages	<b>40</b>
Vitesse de passage (m/min)	<b>10</b>
Distance inter-électrodes (mm)	<b>2</b>

L'application d'une tension crête à crête de 7,2 kV aux bornes des électrodes permet de mesurer, comme montré dans le chapitre II un courant électrique de l'ordre de 0,02 mA, et une puissance de 3,6 W.

### I.1 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Dans cette partie, nous présentons la comparaison de la composition chimique des couches ppHMDSO et des couches hybrides GNs@ppHMDSO obtenues avec le réacteur DBD. L'objectif est de déceler l'effet de l'apport de graphène sur la composition chimique des couches. Nous avons analysé, par spectroscopie infrarouge, une simple couche de ppHMDSO et une couche hybride GNs@ppHMDSO à 1% en masse de graphène, par rapport au précurseur liquide de HMDSO, dispersé dans la solution colloïdale stable obtenue. Pour cela un spectromètre Bruker VERTEX 70 FT-IR a été utilisé. Les spectres ont été acquis à la température ambiante (20°C) en mode transmission, entre 700 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution

de  $8 \text{ cm}^{-1}$ , un total de 100 balayages a été enregistré pour chaque spectre. La figure III.1 présente les spectres infrarouges des deux couches obtenues par DBD.

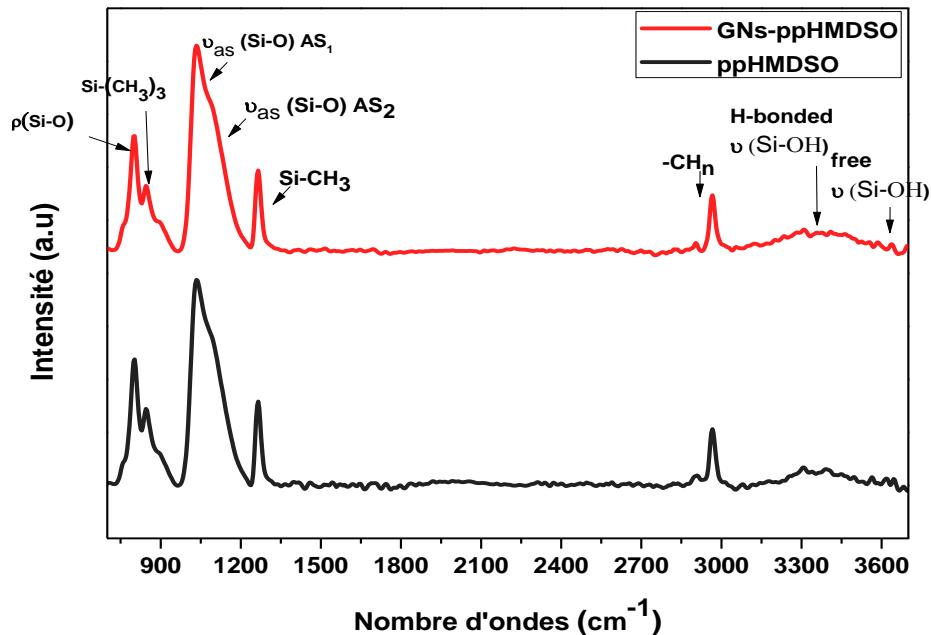


Figure III.1 : Spectres FTIR de couche de ppHMDSO et couche nanocomposite GNs@ppHMDSO à 1% wt.

**Conditions expérimentales :** temps de traitement : 6 min, débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur :  $360,8 \mu\text{L}/\text{min}$ , Puissance : 3,6 W.

Comme on peut le voir clairement, les deux spectres présentent quasiment la même allure qui correspond à l'absorption typique, des couches minces de polymère organosilicié amorphe (Si CxOy : H) déposé par plasma DBD à la pression atmosphérique. Une large bande comprise entre  $950$  et  $1250 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au mode d'étirement asymétrique de Si-O-Si, avec un maximum à  $1034 \text{ cm}^{-1}$ , domine le spectre. Entre  $3250$  et  $3650 \text{ cm}^{-1}$ , on note la présence d'une large bande liée à la vibration de OH qui présente pratiquement la même aire sous le pic pour les deux types de couche. Cette large bande correspond aux groupements silanol (Si-OH) dans le réseau de Si-O-Si et/ou de l'eau adsorbée sur les couches déposées. Nous pouvons également détecter sur le spectre FT-IR, la présence de composants organiques, tels que la vibration  $-\text{CH}_n$  (avec  $n = 2$  ou  $3$ ) dans la partie entre  $2900$  à  $2970 \text{ cm}^{-1}$  et la vibration symétrique de Si-CH<sub>3</sub> vers  $1265 \text{ cm}^{-1}$ . On peut donc conclure que les deux couches présentent quasiment la même

composition chimique caractérisée par les mêmes types de liaisons récapitulées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2 : Liaisons et vibrations associées des spectres FT-IR de ppHMDSO et GNs@ppHMDSO**

Vibration	Region intégré (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration	Référence
Si-OH	3650	Elongation en SiOH libre	
Si-OH	3400	Elongation de OH lié par H	
C–H <sub>x</sub> (x = 3/2)	3050–2800	Elongation (symétrique/asymétrique)	
Si-C	1260	Elongation	[177–179]
Si-O-Si	950-1250	Elongation (symétrique/asymétrique)	
Si-OH	910	Elongation	
Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Si-C	840	Elongation	
Si-O	800	Elongation	

Dans leurs travaux, Jiang *et al.* [180] indiquent que, théoriquement, pour le graphite ou le graphène multicouches (notre cas), il existe deux modes de phonons actifs en infrarouge, il s'agit de mode dans le plan de symétrie E<sub>1u</sub> vers 1588 cm<sup>-1</sup> et le mode hors plan de symétrie A<sub>2u</sub> à environ 869,9 cm<sup>-1</sup>, ces deux modes font l'objet de mesures pour la première fois pour le graphite dans les travaux de Nemanich *et al.* [181] et Underhill *et al.* [182]. En ce qui concerne le premier mode actif, dans notre cas, aucun signal significatif n'a été observé à cette énergie. Cela n'est pas surprenant compte tenu du fait qu'une très faible quantité de particules de GNs (1% en masse) a été dispersée dans la solution du précurseur. Quant au deuxième pic attendu à

869,9  $\text{cm}^{-1}$ , il est difficile de le distinguer en raison du chevauchement avec le signal fort des pics dus à Si-C et Si-O identifiés respectivement à 840  $\text{cm}^{-1}$  et 910  $\text{cm}^{-1}$ .

## I.2 Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'analyse FT-IR en transmission a permis de caractériser les couches minces déposées sur du silicium sur toute leur épaisseur. En revanche la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) permet de caractériser l'extrême surface (8-12 nm). Ainsi la composition chimique en surface des deux couches déposées à partir de la solution du précurseur HMDSO pur et de la suspension colloïdale de GNs-HMDSO à 1% en masse a été déterminée par XPS et comparée. Le spectromètre utilisé est un Thermo Fischer Scientific K-Alpha équipé d'une source de rayons-X monochromatique Al K $\alpha$  (1486,6 eV). Le spectre général et les spectres de haute résolution ont été obtenus avec respectivement une énergie de passage de 150 eV et 40 eV. Un angle de collection des photoélectrons de 90° (normal à la surface) a été utilisé.

La figure III.2 présente le spectre général enregistré pour les deux revêtements sur l'ensemble des énergies de liaison de 0 à 1100 eV. Les spectres montrent que les deux revêtements contiennent les mêmes éléments chimiques constitutifs de base d'une couche d'organosiliciée à savoir, le silicium (Si), l'oxygène (O) et le carbone (C). D'une façon similaire à l'analyse par FT-IR, les deux spectres généraux des deux couches, ppHMDSO et GNs@ppHMDSO présentent une allure quasiment identique. Les compositions élémentaires de la surface de pp-HMDSO et de GNs@ppHMDSO sont très proches comme indiqué dans le tableau III.3.

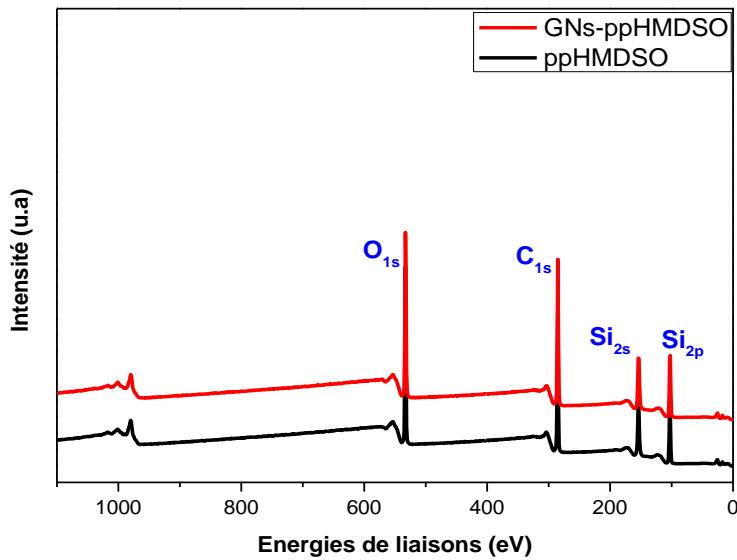


Figure III.2 : Spectres généraux XPS de ppHMDSO et de GNs@ppHMDSO.

Conditions expérimentales : temps de traitement : 6min, débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360.8  $\mu$ L/min, Puissance : 3.6 W.

Tableau III.3: Composition élémentaire de la surface des revêtements pp-HMDSO et GNs@ppHMDSO obtenus par DBD à pression atmosphérique

	Si (%)	C (%)	O (%)
ppHMDSO	25	48	26
GNs-ppHMDSO	25	48	26

Dans l'objectif de déterminer les différentes contributions élémentaires des niveaux de cœur, les pics relatifs à ces niveaux (O1s, C1s et Si2p) ont été traités et décomposés avec le logiciel CASA-XPS après soustraction d'une ligne de base de type Shirley. Les spectres O1s pour les deux revêtements sont présentés sur la figure III.3.A. Dans le cas des deux couches minces le photopic O1s est symétrique, il ne contient aucune structure discernable. De la même façon et comme indiqué précédemment dans la partie d'analyse par FT-IR, la majorité du carbone dans les deux couches est sous forme de liaisons de type Si-C ou/et Si-CxHy. Nous avons attribué la même énergie de liaison pour ces deux composantes vers 284,4 eV. L'analyse de la symétrie et la largeur à mi-hauteur des deux spectres indique l'absence de toute composante minoritaire qui peut être liée à des fonctions éther, hydroxyle ou époxy (figure III.3.B).

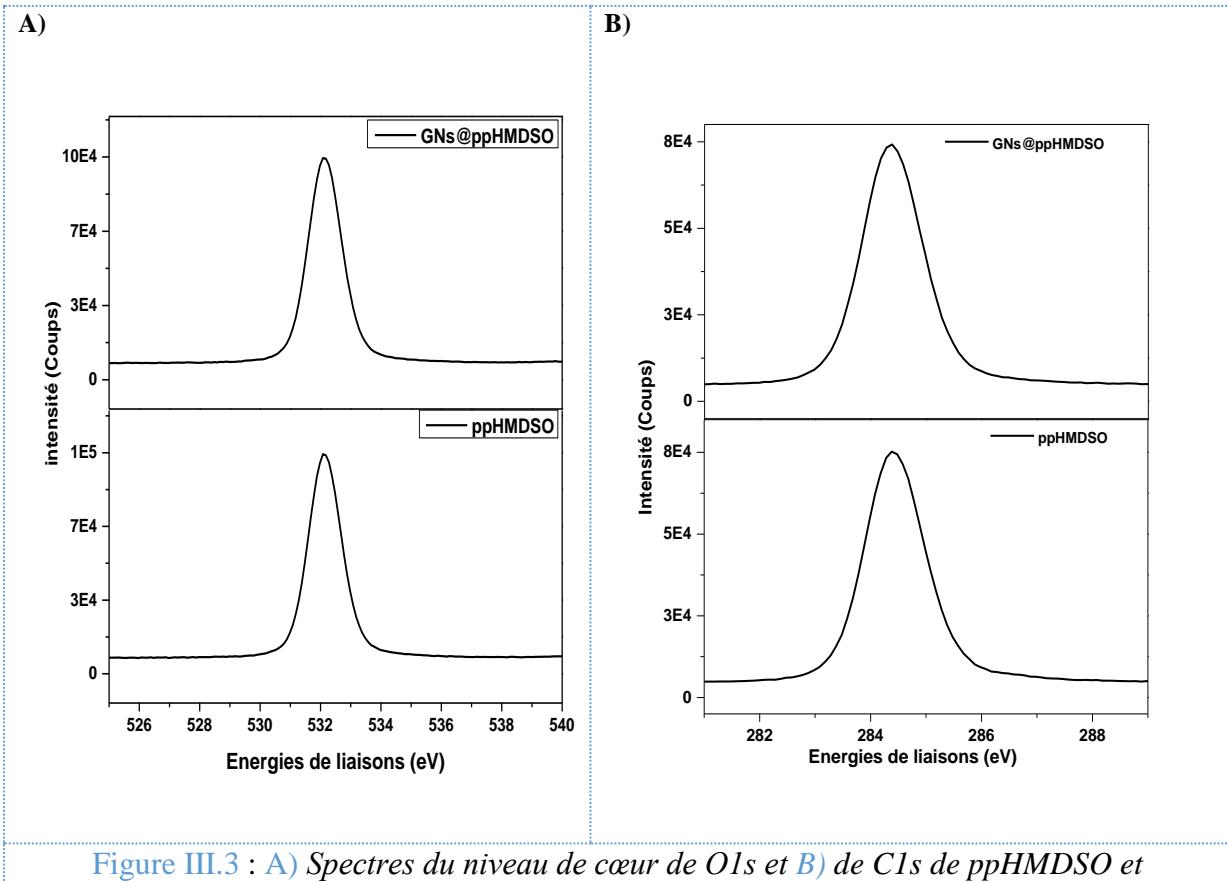


Figure III.3 : A) Spectres du niveau de cœur de O1s et B) de C1s de ppHMDSO et ppHMDSO@GNs

*Conditions expérimentales : temps de traitement : 6 min, débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide liquide de précurseur : 360,8  $\mu$ L/min, Puissance : 3,6 W.*

Quant aux spectres Si2p des deux couches, l'analyse de la largeur à mi-hauteur environ (1,8 eV) et de la symétrie des deux spectres suggère la présence de plusieurs structures dans les deux couches. Le niveau de cœur de Si2p contient un chevauchement d'un doublet à cause du couplage spin-orbite, Si2p<sub>1/2</sub> et Si2p<sub>3/2</sub>. Afin de tenir compte de certaines réalités physiques, des contraintes ont été imposées. L'écart entre les deux composantes de Si2p a été fixé à 0,63 eV avec un rapport d'intensité de 2 entre les deux composantes ( $I_{Si2p3/2} = 2 I_{Si2p1/2}$ ; 4 e- / 2 e-).

Selon les travaux de O'Hare *et al.* [183, 184] qui portent sur l'étude par XPS des revêtements de siloxane, les auteurs proposent une méthodologie de décomposition du pic de Si2p en fonction du nombre de groupement oxygène (O) liés à l'atome de silicium (Si). Une notation simplifiée a été utilisée pour représenter le nombre d'atome d'oxygène liés au silicium, avec une augmentation de l'énergie de liaison, chaque fois qu'un groupe méthyl (Me) est remplacé par un atome d'oxygène. Les structures considérées sont alors, la structure M [SiMe<sub>3</sub>O] avec un seul atome d'oxygène, la structure D [SiMe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] avec deux atomes d'oxygène et la structure T

[SiMeO<sub>3</sub>] et Q [SiO<sub>4</sub>] avec respectivement trois et quatre atomes d'oxygène (voir Tableau III.4). La figure III.4 présente la déconvolution, avec huit pics, du spectre Si2p enregistré pour une couche de ppHMDSO, déconvolution obtenue selon une approche similaire à celle de O'Hare *et al* [184]. Les deux structures M et D peuvent être considérées comme la structure linéaire dans le film. Tandis que les deux structures T et Q représentent la partie réticulée du revêtement en accord avec la structure du réseau dense de Si-O-Si. Les lignes pleines correspondent à Si2p<sub>3/2</sub> alors que les traits en pointillé correspondent à Si2p<sub>1/2</sub> sur la figure III.4. Notons que l'aire sous les pics de la contribution Si2p<sub>3/2</sub> est, comme mentionné précédemment, deux fois supérieure à celle des pics de la contribution de Si2p<sub>1/2</sub>. Le tableau III.4 présente les énergies de liaisons des quatre structures pour la contribution Si2p<sub>3/2</sub>, les énergies de liaisons attribuées aux mêmes structures dans le cas de la composante Si2p<sub>1/2</sub> sont supérieures de 0,63 (eV) par rapport à la contribution de Si2p<sub>3/2</sub>.

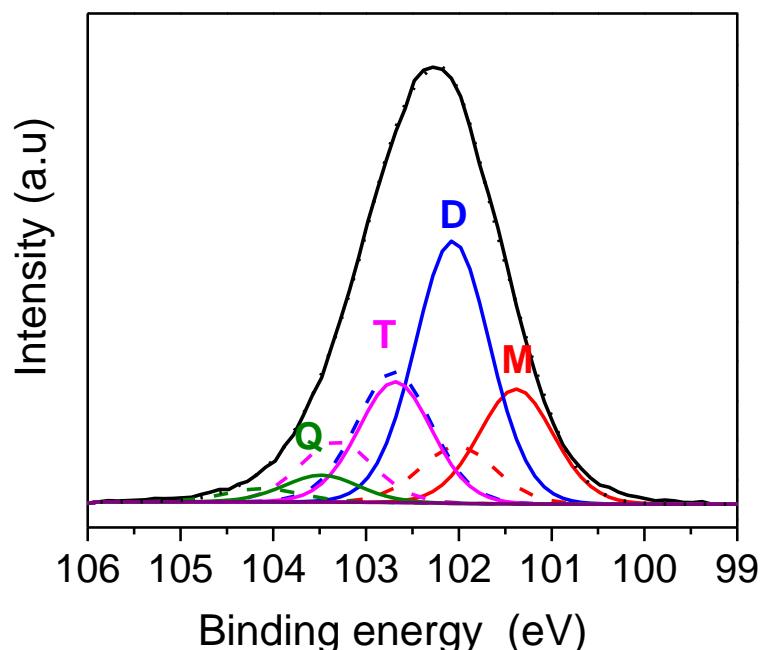


Figure III.4 : Spectre du niveau de cœur de Si2p de ppHMDSO obtenue par DBD

**Conditions expérimentales :** temps de traitement : 6 min, débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8  $\mu$ l/min, Puissance : 3,6 W.

**Tableau III.4 :** Structures unitaires de Si et énergies de liaison de Si2p<sub>3/2</sub>

	(M)	(D)	(T)	(Q)
Énergie de liaison (eV)	101,4	102,1	102,7	103,5

Du fait que les deux couches ont une allure similaire, nous n'avons présenté que la déconvolution du pic Si2p obtenu pour la couche ppHMDSO. Pour les deux revêtements ppHMDSO et GNs@ppHMDSO, le résultat est similaire, le tableau III.5 reporte l'aire sous les pics des quatre structures M, D, T et Q pour la contribution Si2p<sub>2/3</sub>.

**Tableau III.5 :** Pourcentage de l'aire des pics Si2p<sub>3/2</sub> des quatre structures M, D, T et Q par rapport à l'aire totale du pic Si2p.

Structure	% de l'aire (ppHMDSO)	% de l'aire (GNs@ppHMDSO)
M	14,6	14,8
D	33,5	33,3
T	15,1	15,0
Q	3,4	3,5

Les valeurs de l'aire sous les pics des deux revêtements sont quasiment équivalentes et indiquent que l'incorporation des feuillets de graphène dans la couche ne change pas la chimie de liaison et le type de structures présent dans les deux revêtements.

## Conclusion

Les deux méthodes d'analyse (FT-IR et XPS) permettent une caractérisation de la composition chimique des couches obtenues par DBD plasma. Compte tenu des résultats de ces deux techniques nous pouvons confirmer qu'il n'y a pas de différence chimique notable entre une simple couche de ppHMDSO et une couche hybride de GNs@ppHMDSO avec une faible teneur en graphène (1% en masse). Toutefois les résultats des deux techniques ne permettent pas de confirmer ou non la synthèse d'une couche nanocomposite lorsque du graphène est présent dans la solution de HMDSO d'où la nécessité de réaliser par microscopie électronique à balayage des observations morphologiques des revêtements synthétisés.

### I.3 Caractérisation de la morphologie des couches par Microscopie Electronique à Balayage

#### a) Morphologies et diagrammes de distribution

Dans l'objectif de caractériser la morphologie des couches obtenues par DBD, des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées, pour de simples couches de ppHMDSO comme pour des couches nanocomposites, avec différents pourcentages de graphène de 0,5%, 1% et 2% en masse, couches déposées sur des substrats de silicium. Les micrographies MEB obtenues sont présentées sur la Figure III.5. Elles confirment la synthèse de couches nanocomposites avec une dispersion assez homogène des feuillets de graphène sur toute la surface du substrat. En raison de la polydispersité de la taille des feuillets de graphène avec un diamètre médiane  $D_{50}$  entre 7  $\mu\text{m}$  et 12  $\mu\text{m}$ , la taille des particules dispersées dans la matrice reste variable. En utilisant le logiciel Image J, nous avons analysé statistiquement les micrographies obtenues par MEB des revêtements nanocomposites par le calcul de diamètre de Feret de feuillets de graphène dans la matrice comme montré sur la Figure III.6. Les histogrammes statistiques obtenus pour la distribution du diamètre de Feret des feuillets de graphène incorporés dans la matrice de ppHMDSO pour les trois pourcentages massiques de graphène 0,5, 1 et 2% sont présentés respectivement sur la [figure III.7.A](#), [III.7.B](#) et [III.7.C](#).

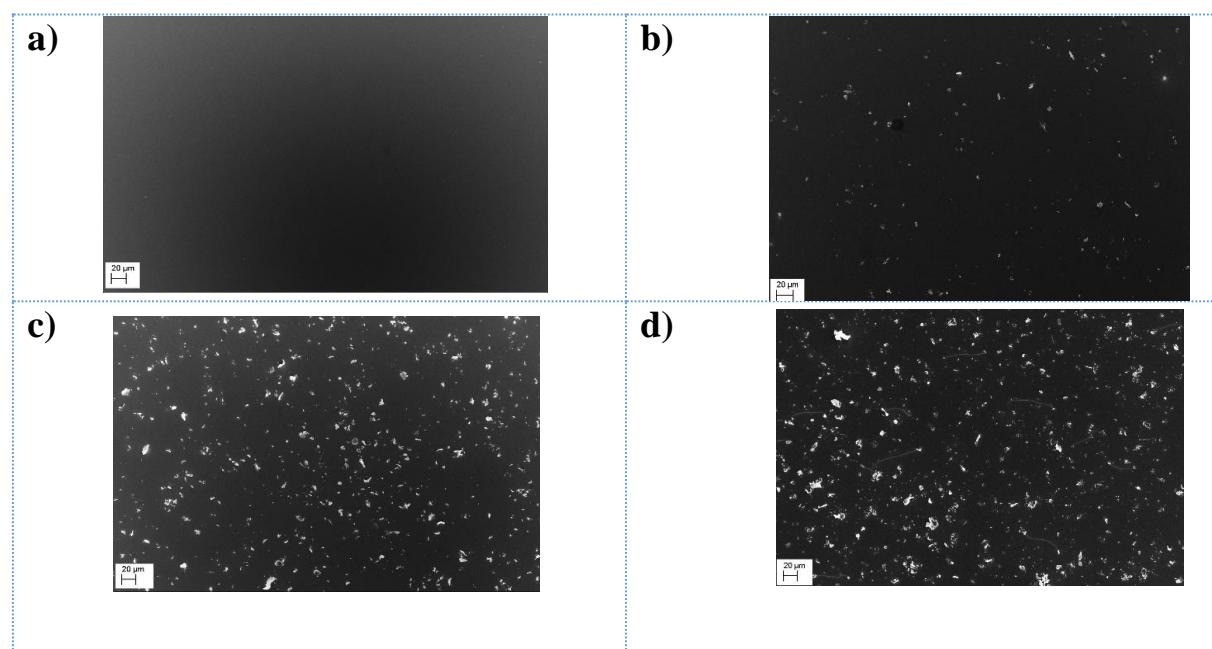


Figure III.5 : Micrographies MEB a) ppHMDSO, b) 0,5% en masse GNs@ppHMDSO, c) 1% en masse GNs@ppHMDSO et d) 2% en masse GNs@ppHMDSO

Conditions expérimentales : temps de traitement : 6 min, débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8  $\mu\text{l}/\text{min}$ , Puissance : 3,6 W.

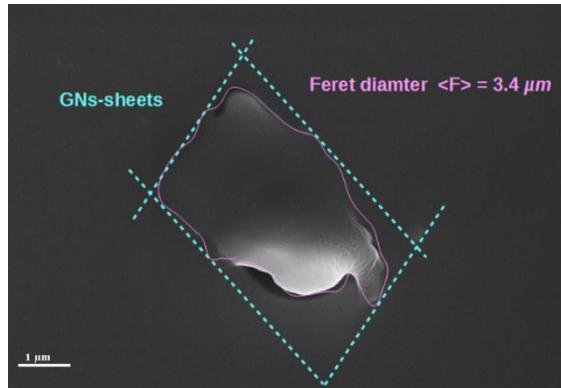
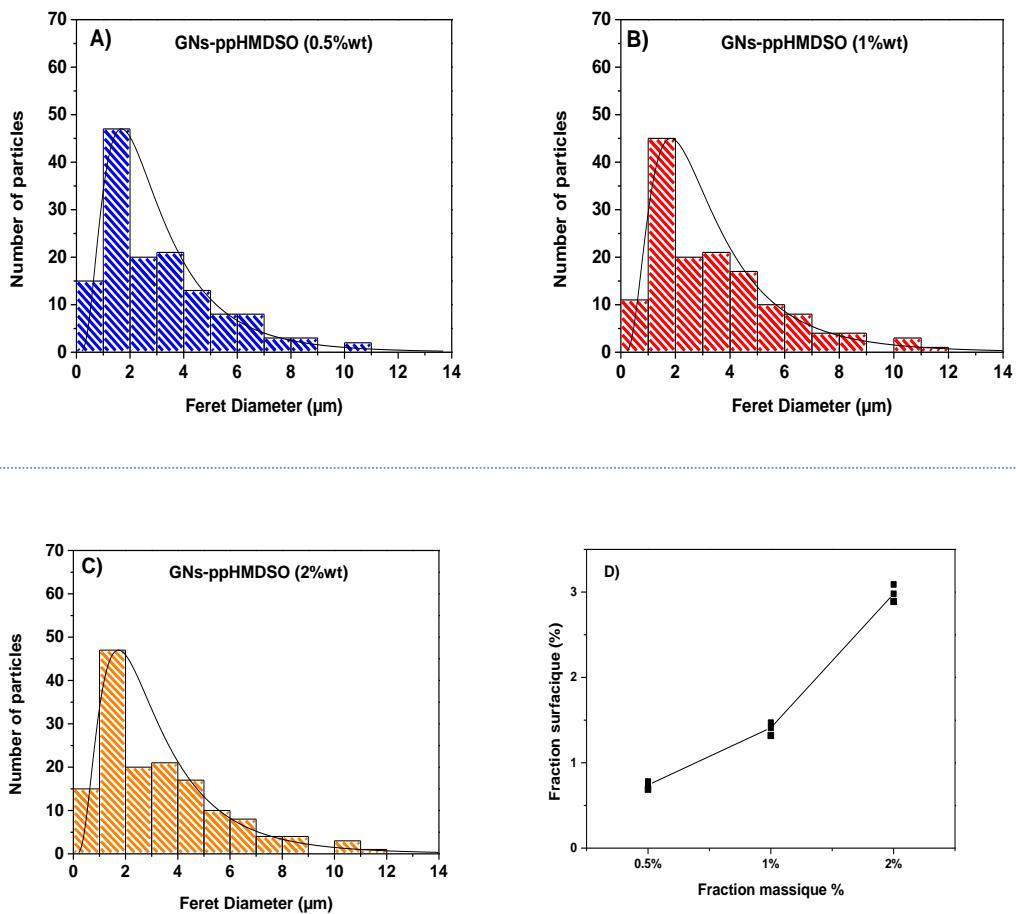


Figure III.6 : Micrographie MEB de GNs@ppHMDSO avec 1% en masse, diamètre de Feret  $\langle F \rangle = 3,4 \mu\text{m}$

Le diamètre de Feret est calculé dans l'une des directions des feuillets de graphène comme illustré sur la figure III.6. Il est défini comme la distance entre les deux plans parallèles limitant le feuillet de graphène perpendiculairement à cette direction [185].

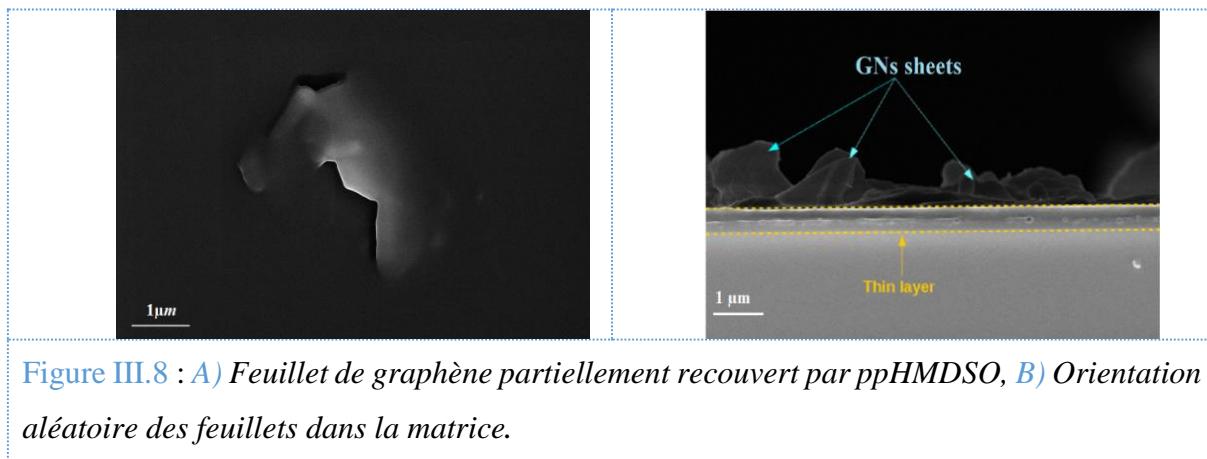
Sur les microographies MEB des trois échantillons, le diamètre de Feret des particules est compris entre 1  $\mu\text{m}$  et 12  $\mu\text{m}$ , avec 80% des particules entre 1 et 7  $\mu\text{m}$ . Le diamètre moyen est de 3,2, 3,5 et 3,7  $\mu\text{m}$  pour respectivement les pourcentages de 0,5, 1 et 2% en masse. Cependant le diamètre le plus récurrent dans les trois couches est d'environ 1  $\mu\text{m}$  (Figure III.7 A-C). Le logiciel Image J a été utilisé également pour estimer les rapports surfaciques des feuillets de graphène dans la matrice. Par exemple pour 1% en masse de feuillets introduits dans la solution de précurseur, nous avons obtenu une fraction de surface des particules d'environ 1,4%. La figure III.7.D montre la variation de pourcentage surfacique des feuillets de graphène en fonction du pourcentage massique introduit dans la solution de HMDSO. Ce graphe confirme que plus on augmente le pourcentage des feuillets dans la solution initiale, plus le graphène est présent sur et sans doute dans le revêtement.



**Figure III.7 :** Histogrammes de distribution du diamètre de Feret des feuillets de graphène dans la matrice ppHMDSO A) 0,5%, B) 1%, C) 2%. D) Fraction surfacique estimée en fonction de la fraction massique de graphène ajoutée dans la solution de HMDSO.

**Conditions expérimentales :** temps de traitement : 6 min, débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8 $\mu\text{l}/\text{min}$ , Puissance : 3,6 W.

Les micrographies MEB permettent également, comme montré sur la figure III.8.A, de souligner que les feuillets de graphène sont complètement ou partiellement recouverts par la couche de polymère et que leur orientation dans le revêtement est aléatoire (figure III.8.B).



### b) Épaisseurs des couches mesurées par MEB

La mesure des épaisseurs des dépôts de ppHMDSO et GNs@ppHMDSO obtenus par DBD a été réalisée à l'aide de la MEB par l'observation de la coupe transverse de chaque revêtement déposé sur un substrat de silicium. Pour chaque échantillon, trois mesures ont été effectuées pour déterminer une valeur moyenne de l'épaisseur du dépôt. Il a été constaté que l'épaisseur des dépôts élaborés sur un substrat de silicium est relativement homogène sur toute la surface du substrat comme montré sur la figure III.9.

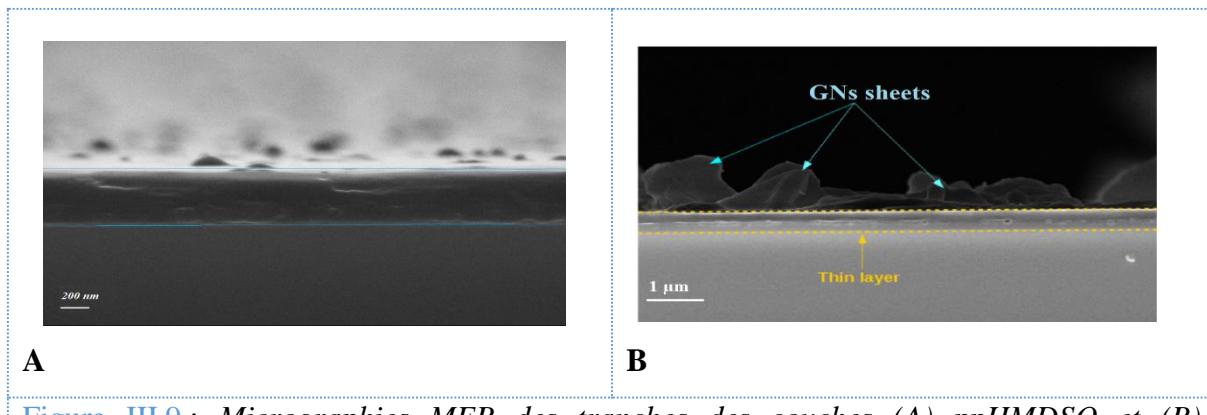


Figure III.9 : Micrographies MEB des tranches des couches (A) ppHMDSO et (B) GNs@ppHMDSO.

**Conditions expérimentales :** temps de traitement : 6 min, débit de gaz de travail : 8 slm, débit liquide de précurseur : 360,8  $\mu$ L/min, Puissance : 3,6 W.

Comme mentionné dans le chapitre II, l'épaisseur des couches dépend fortement du temps de traitement (nombre de passages) et de la vitesse de dépôt qui elle est fonction de la puissance appliquée au réacteur DBD mais aussi des débits de gaz et de précurseur. Les épaisseurs estimées pour les couches après 40 passages ont été évaluées par MEB à  $(500 \pm 25)$  nm. Il convient de noter que la disposition aléatoire de feuillets de graphène dans les couches ne semble pas affecter l'épaisseur réelle des couches.

## I.4 Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée dans l'objectif d'identifier les vibrations caractéristiques des feuillets de graphène dans la couche nanocomposite et de pouvoir les attribuer à des conformations spécifiques. Des spectres Raman ont été enregistrés à la température ambiante avec un spectromètre Labram Evolution HR800 microRaman (Horiba, Japon) en utilisant une source laser à 532 nm. Le spectromètre est couplé à une camera CCD pour capturer des images des revêtements et la dispersion des feuillets de graphène dans la matrice polymère.

Nous avons débuté par l'analyse des feuillets de graphène pur (sans modification), suivi de celle d'une couche de ppHMDSO sans graphène et enfin une couche de GNs@ppHMDSO à 1% en masse de graphène. La figure III.10.A présente les spectres Raman de ces trois échantillons.

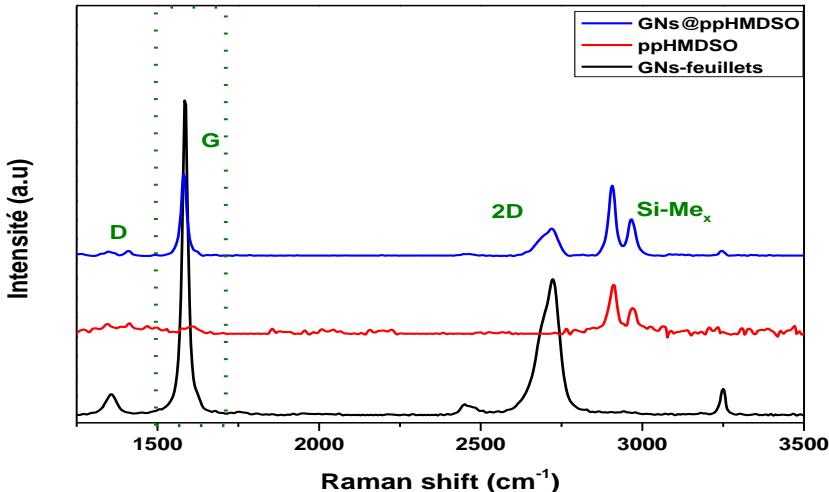


Figure III.10 : Spectres Raman des feuillets de graphène et des revêtements ppHMDSO et GNs@ppHMDSO déposés par DBD.

Conditions expérimentales : temps de traitement : 6 min, débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8  $\mu$ L/min, Puissance : 3,6 W.

Le spectre Raman des feuillets de graphène contient trois modes de phonons actifs importants, le mode D à  $1357\text{cm}^{-1}$  associé à une structure désordonnée et à la présence de défauts dans les feuillets de graphène avec une intensité relativement faible. Le deuxième mode est le mode G à  $1584\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au signal d'étirement de la liaison de carbone sp<sub>2</sub> dans le plan, et finalement le mode 2D à  $2723\text{ cm}^{-1}$  correspondant à un processus de second ordre à deux phonons ou double résonance comme il a été indiqué pour la première fois par Baranov *et al.* [186] pour les spectres Raman du graphite et développé dans les années 2000 par Thomsen et

Reich [187]. Sur le spectre de la couche de ppHMDSO, on détecte seulement deux pics vers 2909 et 2969  $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribués aux vibrations d'étirement  $\text{CH}_n$  des groupes méthyle et méthylène de la matrice ppHMDSO [188]. Pour le spectre de la couche GNs@ppHMSO on retrouve l'ensemble des modes de phonons présent pour le graphène et pour la couche de ppHMDO, ce qui confirme la synthèse d'une couche hybride nanocomposite. En accord avec les micrographies MEB présentées précédemment, à partir de l'analyse RAMAN des feuillets de graphène, nous pouvons conclure que les couches composites renferment bien des feuillets de graphène [189].

Un zoom de la bande G entre 1500 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  comme montré sur la figure III.11 permet d'étudier le mode d'interaction entre la matrice et les particules de graphène mais aussi de déterminer la concentration de graphène dans la couche nanocomposite.

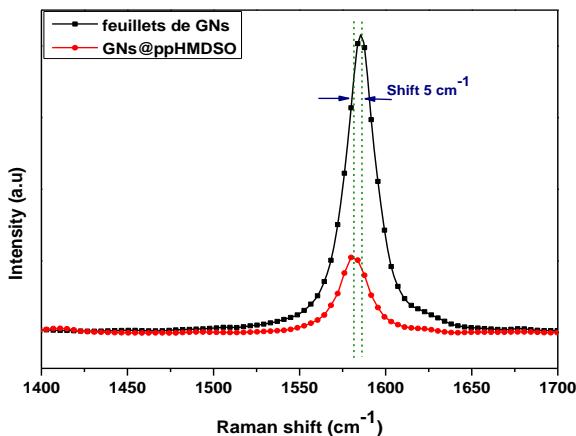


Figure III.11 : Grandissement du spectre Raman de feuillet de graphène et de la couche GNs@ppHMDSO dans la zone 1500-1700  $\text{cm}^{-1}$

Le grandissement révèle un décalage de 5  $\text{cm}^{-1}$  du maximum du pic vers les basses fréquences observées pour GNs@ppHMDSO par rapport aux feuillets de graphène ce qui traduit un état de stress (stress states en anglais). Selon leurs travaux, Ghosh *et al.* [190] indiquent que le décalage de la bande G, vers des basse ou haute fréquences dépend fortement de la nature des molécules donneurs ou accepteurs d'électrons qui sont en interaction avec les particules de graphène. Ce petit décalage peut donc confirmer l'existence d'un transfert de charge entre les feuillets de graphène et la matrice de ppHMDSO dans le revêtement hybride.

Il convient de noter que sur la base de la forme similaire des spectres des revêtements hybrides de GNs@ppHMDSO et des feuillets de graphène et par considération des petites différences,

liées à la résolution de spectromètre, entre les deux spectres, nous pouvons confirmer que le plasma ne modifie pas la structure cristalline du graphène introduit dans la décharge. Cette hypothèse est plausible, car il s'agit d'un plasma très réactif mais à basse température. Ces résultats confirment également que le graphène n'a pas été oxydé lors de la décharge par DBD.

## I.5 Indice de réfraction et porosité

Des analyses ellipsométriques ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris - LCMCP UMR7574, à Sorbonne Université en collaboration avec Cedric Boissière, Directeur de Recherche au CNRS. Des couches de ppHMDSO et des couches de GNs@ppHMDSO avec des pourcentages massiques de 0,1, 0,5 et 1% en graphène, déposées sur un substrat d'acier poli afin de déterminer leur indice de réfraction.

Dans cette étude, l'indice de réfraction et l'épaisseur des films déposés sur des substrats de Si ou de l'acier E24 ont été mesurés par ellipsométrie spectroscopique de type ellipsomètre (VASE) M2000DI de Woollam à un angle d'incidence de 70 °, et les données brut ont été analysé avec le logiciel CompleteEASE.

La figure III. 12 a) présente les indices de réfraction des couches déposées par DBD plasma à pression atmosphérique et de  $\text{SiO}_2$  stœchiométrique (référence). Les graphes montrent que pour une simple couche de ppHMDSO l'indice de réfraction est légèrement inférieur à celui de  $\text{SiO}_2$  de référence ( $n = 1,42 \pm 0,005$  pour le ppHMDSO contre  $n = 1,43 \pm 0,005$  pour la référence ( $\lambda = 700 \text{ nm}$ , *i.e.* 1,77 eV)). Cela indique que, soit la structure de la couche de ppHMDSO est légèrement poreuse [191], soit d'après H.Joon Kim *et al.* [192], la structure de la couche contient du carbone ou encore les deux en même temps. Cette dernière hypothèse est en accord avec les résultats obtenus sur ces couches puisque l'analyse XPS (cf paragraphe I.2) et FT-IR (cf. paragraphe I.1) montrent très clairement que les couches polymères plasma obtenues à partir de HMDSO contiennent un pourcentage important de carbone et qu'elles sont poreuses. Quant aux couches à base de graphène nous constatons que l'indice de réfraction des couches nanocomposites est supérieur à celui de  $\text{SiO}_2$  pour le cas des couches composites obtenues avec les trois pourcentages de graphène. En considérant les résultats de FT-IR (cf. paragraphe I.1) et de l'XPS (cf. paragraphe I.2) sur des couches composites polymères plasma- graphène, la présence du graphène diminue la porosité des couches. Ceci a été confirmé en suivant le gonflement des couches hydrophobes de siloxane à l'alcool. En effet les couches composites déposées sur le silicium avec 1% de graphène présentent un gonflement moins important par rapport aux couches polymère plasma sans graphène (Figure III.13).

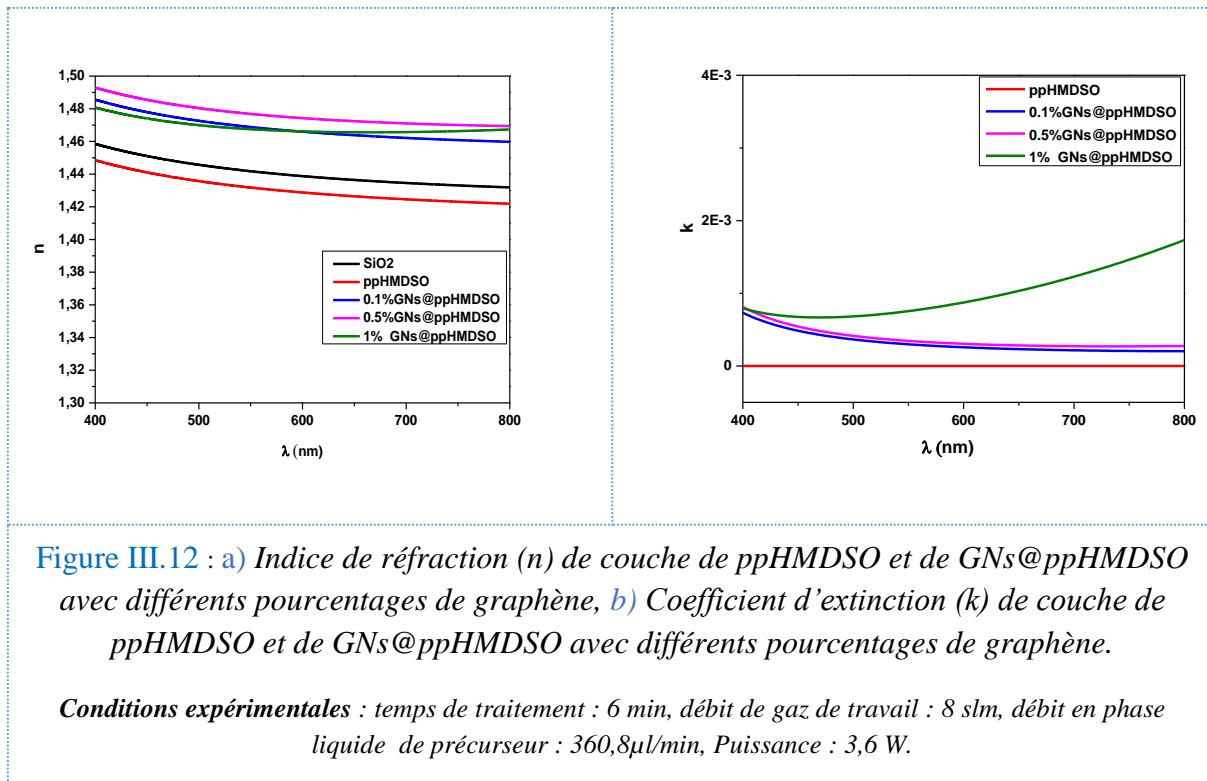


Figure III.12 : a) Indice de réfraction ( $n$ ) de couche de ppHMDSO et de GNs@ppHMDSO avec différents pourcentages de graphène, b) Coefficient d'extinction ( $k$ ) de couche de ppHMDSO et de GNs@ppHMDSO avec différents pourcentages de graphène.

**Conditions expérimentales :** temps de traitement : 6 min, débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8 $\mu$ l/min, Puissance : 3,6 W.

Le coefficient d'extinction ( $k$ ) de la couche polymère et des couches nanocomposite est présenté dans la figure III.12 b). Nous constatons que la valeur de  $k$  pour les couches nanocomposites avec des pourcentages massiques de 0,1 et 0,5 tend vers zéro (valeur pour une simple couche de polymère de ppHMDSO) pour une longueur d'onde  $> 500$  nm. Cela indique que même avec un chargement massique en graphène inférieur ou égal à 0,5%, la couche de polymère reste optiquement transparente. Un comportement inversé est observé pour la couche nanocomposite avec 1% en masse de graphène dont la valeur de  $k$  continue d'augmenter avec les faibles énergies ce qui peut être expliqué par la forte absorption de feuillet de graphène [193,194]. Cette augmentation d'absorption à basse énergie suggère l'apparition d'une conduction électrique qui pourrait apparaître en cas de percolation d'un réseau de graphène. Un simple modèle de Drude a permis d'estimer la résistivité du film à environ 0,3  $\Omega$ .cm. La confirmation et la mesure précise de ce phénomène nécessiteraient de plus amples investigations expérimentales afin d'être confirmés et explorés en détail.

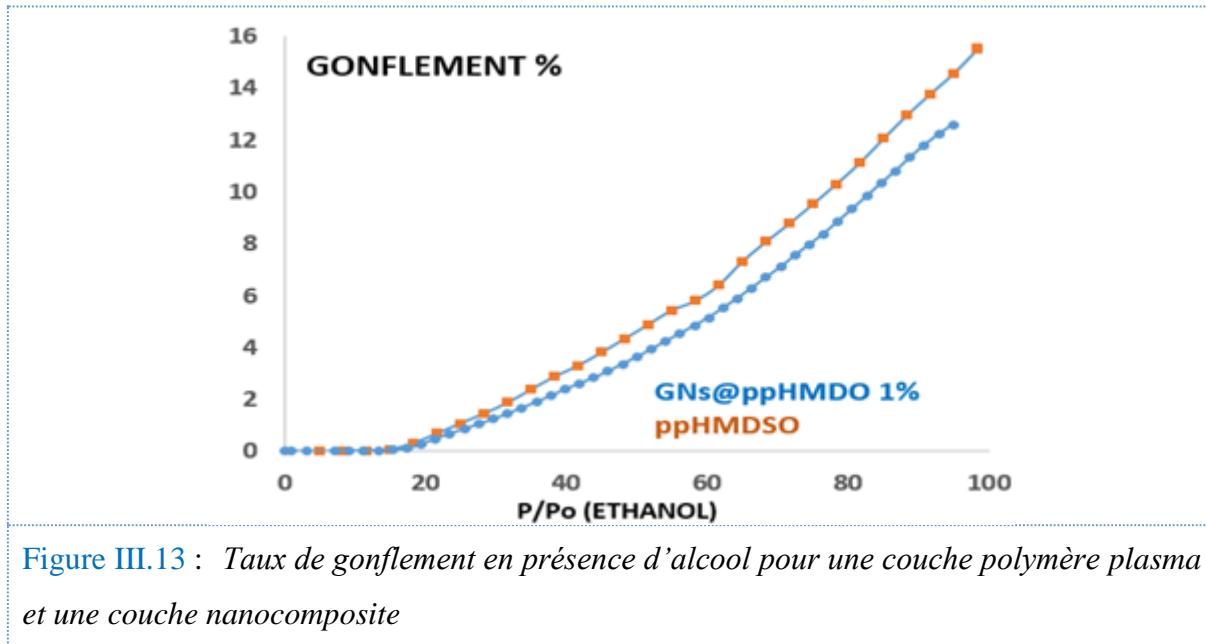


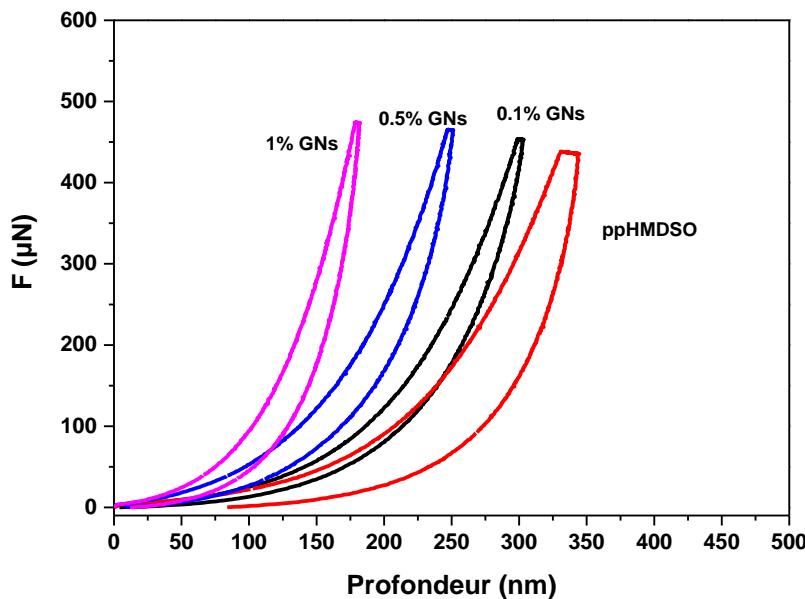
Figure III.13 : Taux de gonflement en présence d'alcool pour une couche polymère plasma et une couche nanocomposite

## I.6 Etude des propriétés mécaniques des couches nanocomposites par nano-indentation

### a) Courbe de charge-décharge dureté et module de Young

La nanoindentation est un moyen puissant et avancé pour la mesure des propriétés mécaniques telles que le module de Young et la dureté des matériaux. Cette technique a été largement utilisée pour étudier les propriétés mécaniques des polymères [195–197]. Récemment, elle a été employée pour mesurer les propriétés mécaniques de nanocomposites [198–200]. Par exemple, Alian *et al.* [199] ont utilisé cette méthode pour évaluer le module et la dureté d'un nanocomposite à matrice polymère de polyéthylène avec un chargement à base de particules de graphène. Shen *et al.* [201] ont utilisé la nanoindentation pour étudier les propriétés mécaniques et morphologiques de nanocomposites d'argile avec différentes matrices polymères. Dans ce travail de thèse nous avons utilisé cette technique de caractérisation (cf chapitre II, paragraphe V.1) pour évaluer l'effet de chargement en graphène sur les propriétés mécaniques des revêtements développés par DBD plasma à pression atmosphérique.

La figure III.14 montre les courbes de chargement / déchargement de ppHMDSO pur et des nanocomposites avec différentes teneurs en graphène. Ces courbes ont été obtenues à partir du test de nanoindentation avec une force normale de 450  $\mu$ N. Les courbes se décalent vers la gauche avec l'augmentation de pourcentage de graphène, ce qui indique une augmentation de la dureté du revêtement.



*Figure III.14 : Essais simples de nanoindentation (charge unique – décharge unique) réalisés sur l'acier revêtu par une simple couche de ppHMDSO et par des couches nanocomposites à différents pourcentages de graphène.*

*Conditions expérimentales : temps de traitement : 6 min, débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8  $\mu$ L/min, Puissance : 3,6 W.*

La figure III.15 a) montre les valeurs de la dureté obtenues, avec seulement l'ajout de 0,5% en masse de graphène. Nous constatons que la dureté augmente d'environ 93% par rapport à ppHMDSO. Le module élastique a aussi augmenté comme montré sur la figure III.15 b), de 52% pour le même chargement en graphène en comparaison avec une couche pur de ppHMDSO. Cette variation peut être déduite directement de la pente des courbes de décharge dont la raideur est en relation directe avec le module élastique (voir équation II.8, section V, chapitre II).

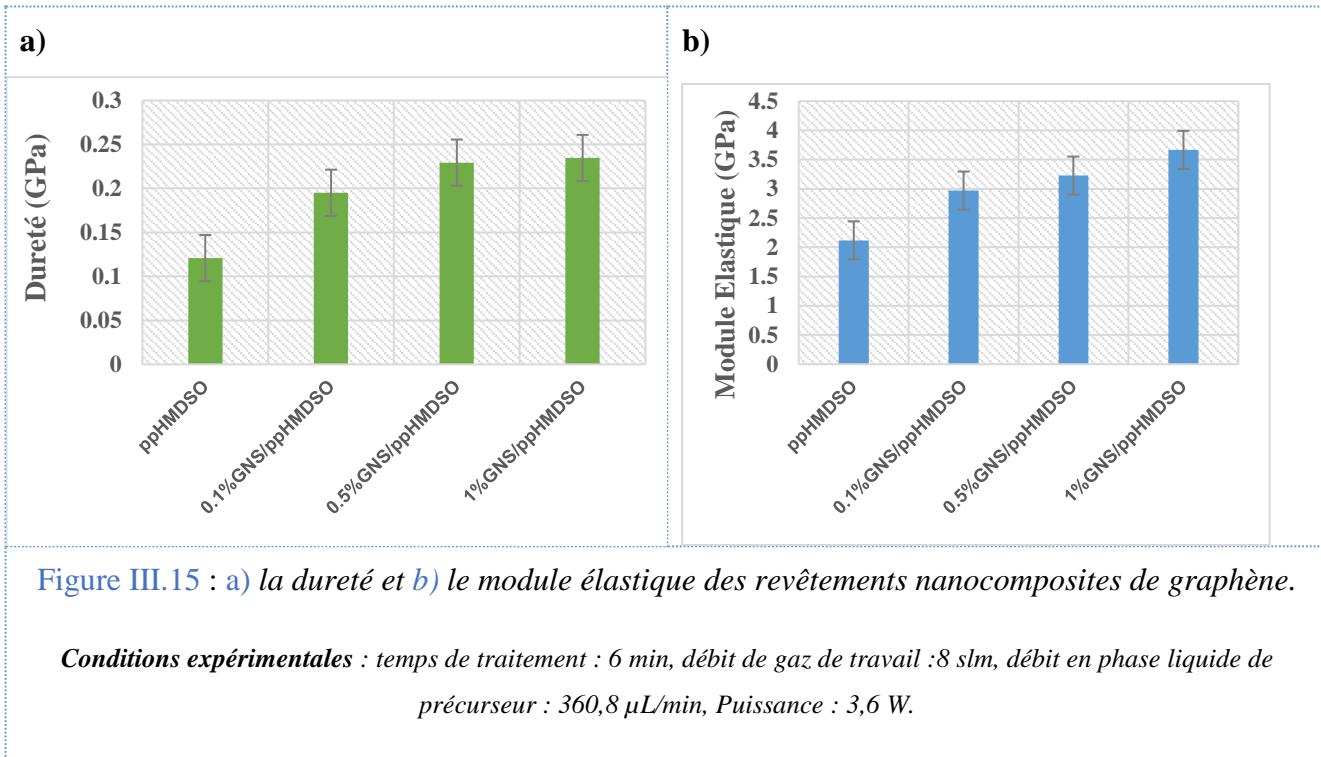


Figure III.15 : a) la dureté et b) le module élastique des revêtements nanocomposites de graphène.

**Conditions expérimentales :** temps de traitement : 6 min, débit de gaz de travail : 8 slm, débit en phase liquide de précurseur : 360,8  $\mu$ L/min, Puissance : 3,6 W.

### b) Indice de plasticité et taux de recouvrement

L'indice de plasticité ( $\Psi$ ) est généralement utilisé pour caractériser la réponse élastique-plastique d'un matériau sous contraintes extérieures et déformations. Dans le test de nano-indentation, l'indice de plasticité du matériau peut être calculé comme suit[202]:

$$\Psi = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \quad \text{Equation III.1}$$

où  $A_1$  est l'aire sous la courbe de chargement et  $A_2$  est la surface de zone de la courbe de décharge (voir figure II.29 a, chapitre II). L'aire sous la courbe de charge représente l'énergie totale dépensée pendant l'indentation et l'aire sous la courbe de décharge est égale à l'énergie libérée lors du décharge. La différence entre ces deux zones indique le travail irréversible lors du test de nano-indentation. Pour les matériaux avec un comportement viscoélastique-plastique comme les polymères, l'indice de plasticité est compris entre 0 et 1.  $\Psi = 0$  et  $\Psi = 1$  représentent respectivement le comportement entièrement élastique et entièrement plastique des matériaux.

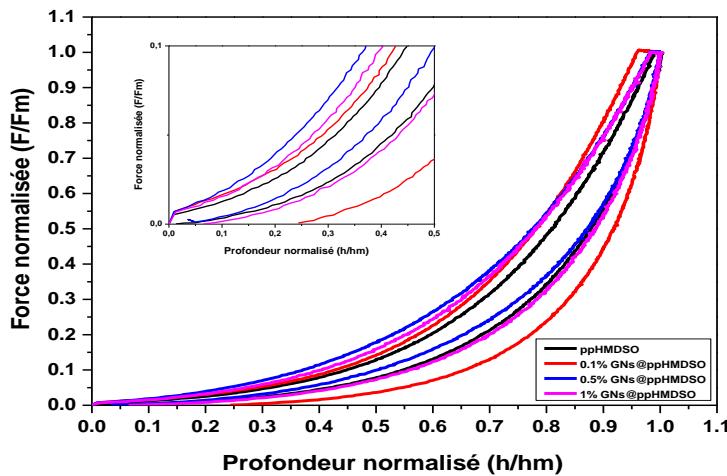
Le tableau III.6 présente les valeurs de l'indice de plasticité pour différentes charges maximales pour la couche polymère pur et pour les nanocomposites. En augmentant le pourcentage de graphène, l'indice de plasticité diminue, indiquant l'amélioration de la récupération élastique des nanocomposites par rapport à une couche de polymère pur.

Ces résultats sont en accord avec le travail de Shokrieh *et al.* [202] qui ont étudié les propriétés mécaniques par nanoindentation d'un nanocomposite à matrice polymère à base d'époxy et de nanofeuilles de graphène avec différents pourcentages massiques allant de 0,01 à 0,5% de graphène. Les résultats montrent que la dureté et le module élastique de nanocomposites augmentent avec le pourcentage de graphène, cependant l'indice de plasticité diminue ce qui indique une amélioration de recouvrement élastique du nanocomposite.

Pour évaluer le recouvrement élastique de nos revêtements, nous avons normalisé les courbes force-pénétration par rapport à la force maximale appliquée  $F_m$  (pour l'axe des ordonnées) et par rapport à la profondeur maximale  $hm$  (pour l'axe des abscisses) (Figure III.16). Un agrandissement sur les faibles forces/profondeurs permet de distinguer la profondeur résiduelle liée à la déformation plastique résiduelle qui présente des valeurs particulièrement faibles dans le cas des nanocomposites en comparaison avec une couche pure de ppHMDSO. La connaissance de la profondeur résiduelle permet de calculer les taux de recouvrement en profondeur  $\eta_h$  (équation III.2) qui traduit le taux de restauration en profondeur de la matière sous l'empreinte de la pointe d'indentation.

$$\eta_h = \frac{hm - hp}{hm} \times 100 \quad \text{Equation III.2}$$

$hm$  étant la profondeur de pénétration à charge maximale ;  $hp$  la profondeur résiduelle après retrait total de l'indenteur et  $(hm - hp)$  la profondeur recouvrée après retrait total de l'indenteur.



**Figure III.16 : Courbes normalisées de force-pénétration présentées pour la pointe Berkovitch pour les revêtements de ppHMDSO et de GNs@ppHMDSO**

**Conditions expérimentales :** temps de traitement : 6 min, débit de gaz de travail : 8 slm, débit liquide de précurseur : 360,8  $\mu$ L/min, Puissance : 3,6 W.

**Tableau III.6 :** Indice de plasticité et taux de recouvrement en profondeur des revêtements à deux charges maximales différentes.

	ppHMDSO	0,1% GNs	0,5% GNs	1% GNs	Force maximale ( $\mu$ N)
$\psi$	0,61	0,52	0,47	0,42	450
$\psi$	0,56	0,50	0,45	0,43	950
$\eta_h$ (%)	75,3	95,3	96	98,3	450
$\eta_h$ (%)	72,7	93,2	94,4	96,5	950

La diminution du taux de recouvrement entre les deux forces maximales (c'est-à-dire à 450 et à 950  $\mu$ N) est d'environ 3%. Cela indique qu'avec une charge plus élevée, les chaînes de ppHMDSO en contact avec les feuillets de graphène ont moins de temps pour récupérer élastiquement après l'élimination de la charge externe [201]. Par conséquent, il reste plus de déformation plastique résiduelle.

## Conclusion

Des couches nanocomposites renfermant des feuillets de graphène dispersés dans une matrice organosilicié d'hexamethyldisiloxane ont été synthétisées par DBD plasma à pression atmosphérique. La caractérisation de la composition chimique réalisée par FT-IR et XPS montre que l'inclusion des particules de graphène dans la matrice n'altère pas la chimie de surface des couches. Les observations par MEB confirment la synthèse de couches hybrides avec une dispersion homogène du graphène dans la matrice. De plus, l'analyse par spectroscopie Raman témoigne de l'existence d'interactions et de transfert de charge entre les particules de graphène et la matrice polymère ppHMDSO. L'analyse par ellipsométrie des revêtements indique que la porosité de ceux-ci diminue en présence des feuillets de graphène. De plus le gonflement des couches nanocomposites en présence d'alcool est moins important par rapport à celui d'une simple couche de polymère. Finalement, les tests de nanoindentation montrent que la dureté normale et le module élastique des nanocomposites augmentent avec le pourcentage de graphène ajouté dans la solution de HMDSO. Par ailleurs, l'indice de plasticité diminue indiquant l'amélioration de la récupération élastique des nanocomposites.

## II. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET MORPHOLOGIQUE DES COUCHES NANOCOMPOSITES DEVELOPPEES PAR APPJ ET COMPARAISON AVEC LA DBD

Comme précisé dans l'introduction de ce chapitre, nous avons utilisé un deuxième type de décharge à la pression atmosphérique pour réaliser les couches hybrides graphène-siloxane. Il s'agit du jet plasma à la pression atmosphérique (APPJ) en utilisant le mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> comme gaz plasmagène. Comme indiqué dans le chapitre II (*figure II.23*) une modification au niveau de la buse ou nez de la décharge a été effectuée pour pouvoir introduire la solution colloïdale dans la zone de post-décharge et également pour limiter le rôle de l'oxygène atmosphérique au cours de la croissance des revêtements. La raison du choix de ce gaz plasmagène est de limiter la fragmentation du précurseur HMDSO qui est plus prononcée dans une atmosphère contenant de l'oxygène. Ainsi cette partie est dédiée à la caractérisation physico-chimique et morphologique des couches nanocomposites de GNs@ppHMDSO obtenues par APPJ, et sa comparaison avec les résultats de la caractérisation obtenue auparavant dans le cas des couches nanocomposites réalisées par DBD plasma.

De la même façon que le procédé utilisant le réacteur DBD, les couches nanocomposites de GNs@ppHMDSO ont été synthétisées par APPJ par atomisation de la solution colloïdale à base

de feuillets de graphène dispersés dans le précurseur HMDSO. Pour obtenir des couches homogènes, avec moins de particules (poudre) formées en surface du substrat, les paramètres de fonctionnement du plasma pour le réacteur APPJ ont été optimisés et sont présentés dans le tableau III.7.

**Tableau III.7** : Paramètres de fonctionnement du réacteur APPJ pour la synthèse des couches de GNs@ppHMDSO dans le mélange de gaz N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

Paramètres	Valeurs
Nombre de passages	<b>4</b>
Distance substrat/torche (cm)	<b>3</b>
Tension primaire (V)	<b>275</b>
Pression primaire (mbar)	<b>450</b>
Temps de cycle de plasma (PCT %)	<b>30</b>
Fréquence de pulse (kHz)	<b>20</b>
Vitesse de passage de la torche (mm/sec)	<b>83,33</b>
Débit de gaz de travail (argon) (slm)	<b>8</b>
Débit liquide du précurseur (μL/min)	<b>360,8</b>

## II.1 Caractérisation par FT-IR des couches nanocomposites obtenues par APPJ

Comme dans le cas des dépôts obtenus par DBD, nous avons débuté la caractérisation des couches par l'analyse Infrarouge. L'analyse de la composition chimique, par FT-IR, de la couche nanocomposite de GNs@ppHMDSO à 1% en masse de feuillets de graphène déposée par APPJ sur un substrat de silicium est présentée sur la figure III.17. Sur cette même figure, à titre comparatif, est présenté le spectre infrarouge de la couche de GNs@ppHMDSO obtenu dans le réacteur DBD. La comparaison de l'allure des deux spectres indique que les deux spectres d'absorption sont similaires tableau III.2.

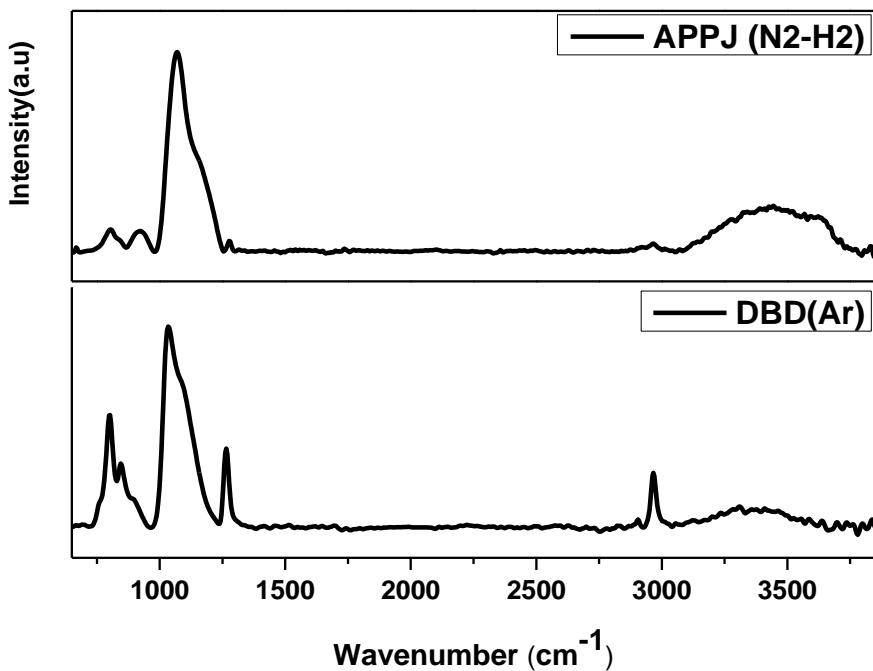


Figure III.17 : Spectres FTIR des couches nanocomposites obtenues avec , a) APPJ ( $N_2-H_2$ ) et b) DBD (Ar)

Conditions APPJ : temps de traitement : 50 s, PCT : 30%, pression primaire : 450 mbar, débit liquide de précurseur : 360,8  $\mu L/min$ , débit de gaz de travail : 8slm,

Conditions DBD: temps de traitement : 6 min, débit de gaz de travail : 8 slm, débit liquide de précurseur : 360,8  $\mu L/min$ , Puissance : 3,6 W.

Les deux spectres présentent des pics d'absorption correspondant au film organosilicié amorphe obtenu par polymérisation plasma. La large bande de vibration située entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ , est attribuée aux vibrations OH correspondant aux groupements silanol (Si-OH) dans le réseau de Si-O-Si et/ou de l'eau adsorbée sur les couches déposées ou formée via les réactions de condensation du silanol dans le film. Cette bande est présente dans les deux couches, néanmoins l'aire de ce pic est plus importante dans le cas du spectre de la couche obtenue par APPJ, ce qui peut être dû à une oxydation plus importante du film par l'air environnant le jet plasma. Pour les composantes organiques  $-\text{CH}_n$  (avec  $n = 2$  ou 3) vers 2900 à 2970  $\text{cm}^{-1}$  et Si-CH<sub>3</sub> vers 1260  $\text{cm}^{-1}$ , dans le cas de la couche DBD les aires sous les deux pics correspondant à ces liaisons sont nettement plus importantes que celles obtenues dans le cas de la couche APPJ. Cela permet de conclure que la couche obtenue par APPJ présente un caractère inorganique plus important que la couche obtenue par DBD. De plus, pour confirmer cette tendance et estimer semi-quantitativement le pourcentage inorganique dans le cas de chaque couche, nous avons procédé à la décomposition des deux bandes entre 960 – 1250  $\text{cm}^{-1}$  et entre 650-950  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup>. Les figure III.18 et figure III.19 présentent la décomposition des deux bandes respectivement entre  $960 - 1250 \text{ cm}^{-1}$  et  $650-950 \text{ cm}^{-1}$ .

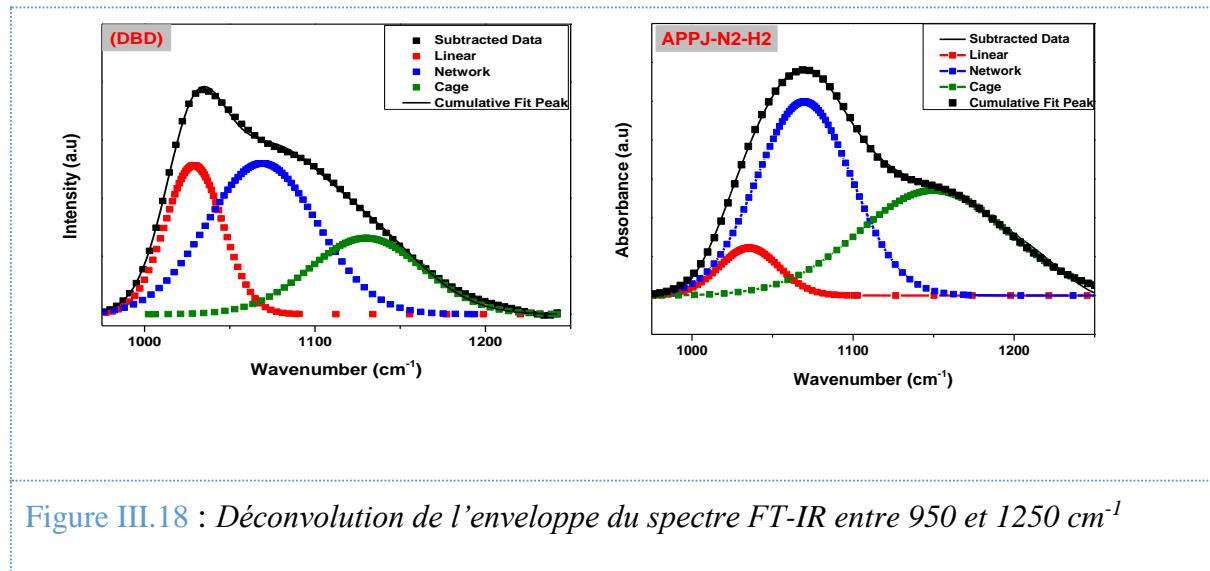


Figure III.18 : Déconvolution de l'enveloppe du spectre FT-IR entre  $950$  et  $1250 \text{ cm}^{-1}$

La décomposition des deux bandes reste délicate en raison de la structure amorphe et mal définie des deux couches qui conduit à un élargissement important de la bande couvrant donc plusieurs pics d'absorption. Toutefois nous avons tenté de décomposer les bandes. Notre approche est basée sur le travail de Gill et Neumayer [203] qui ont rapporté que pour un film de SiOxCy:H, la grande bande d'étirement asymétrique de Si-O-Si peut être représentée par la somme de trois pics centrés à  $1029$ ,  $1069$  et  $1130 \text{ cm}^{-1}$ . Ces trois pics sont liés à différentes structures de Si-O-Si, à savoir la structure (Si-O-Si) dite linéaire, la structure  $\text{Si}(-\text{O})_4$  dite réticulée et la structure  $\text{Si}(-\text{O})_3\text{C}$  dite structure cage. Cette dernière traduit généralement la porosité et est donc liée au taux de trous et défauts dans l'enchaînement des groupements des films comme rapporté par Kim *et al.* [204]. La présence de ce type de structure indique une réduction de la densité de la couche de silice ainsi que de ses propriétés barrières. La déconvolution de Si-O-Si a été réalisée par un ajustement gaussien pour les deux cas. Elle a permis de montrer que la couche de GNs@ppHMDSO obtenue par DBD contient un pourcentage relativement élevé de structure linéaire et réticulée (77% en surface) en comparaison à la structure en cage (23% en surface). Tandis que la couche obtenue par APPJ ne présente que 57,4% en surface de structure linéaire et réticulée et plus de 42% en surface de la structure cage. Ces résultats indiquent que la couche produite par DBD est plus dense et présente moins de défauts et de porosité que la couche obtenue par APPJ.

L'estimation du taux de rétention de carbone dans la structure des deux couches permettra de conclure sur le caractère organique-inorganique des deux couches. Pour ce faire, nous avons décomposé le spectre entre 650-950 cm<sup>-1</sup> qui est présenté sur la figure III.19.

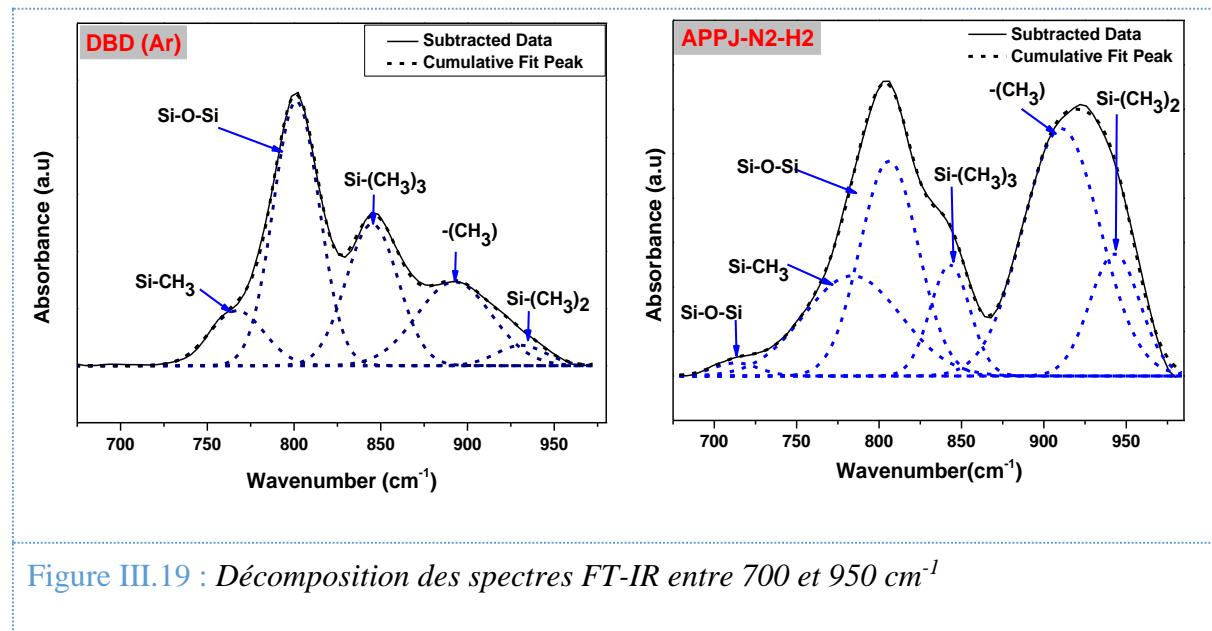


Figure III.19 : Décomposition des spectres FT-IR entre 700 et 950 cm<sup>-1</sup>

La bande a été décomposée, par un ajustement gaussien, avec cinq pics dans le cas de DBD et six pics dans le cas de la couche obtenue par APPJ. L'attribution des pics pour chaque couche est récapitulée dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Centres des pics et vibrations correspondantes pour la décomposition de la bande située entre 700-950 cm<sup>-1</sup>.

Centre pic (DBD)	Centre pic APPJ Air	Centre pic APPJ N2-H2	Vibration	Référence
-----	-----	713	Si-O-Si	
767	770	780	Si-CH <sub>3</sub>	
801	806	810	Si-O-Si	
845	845	845	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[203,205]
892	910	910	-CH <sub>3</sub>	
930	940	940	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	

Le pic à 770 cm<sup>-1</sup> est attribué aux vibrations de Si-Me<sub>1</sub> observé aussi vers 754 cm<sup>-1</sup> dans les couches obtenues par plasma dans le cas d'autres précurseurs organosiliciés comme le TMCTS

(2, 4, 6, 8 tetramethylcyclotetrasiloxane) et à  $780\text{ cm}^{-1}$  pour le MSQ (methylsilsesquioxane) [203]. Le pic vers  $807\text{ cm}^{-1}$  est généralement attribué à l’elongation symétrique du squelette du réseau Si-O-Si mais aussi il peut correspondre aux vibrations de Si-Me<sub>2</sub> observées dans le cas de précurseurs d’hexamethyldisilazane (HMDSN) et d’octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS). Pour le pic à  $845\text{ cm}^{-1}$  il est généralement attribué à des groupes terminaux Si-Me<sub>3</sub>. Enfin les deux pics centrés à  $910$  et  $945\text{ cm}^{-1}$  sont attribués respectivement aux oscillations symétriques de CH<sub>3</sub> et à l’elongation de la liaison Si-C dans le groupement Si-Me<sub>2</sub>.

Une estimation qualitative de l’aire du pic centré entre  $910$  et  $945\text{ cm}^{-1}$  donne une valeur de l’ordre de 60% dans le cas de la couche DBD et de 74% dans la couche produite par APPJ. Néanmoins pour mieux estimer le taux de carbone dans toute la couche il faut intégrer également l’aire des autres pics englobant du carbone à savoir le CH<sub>2</sub>, et CH<sub>3</sub> ( $3050$ – $2800\text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que le Si-C qui est détecté vers  $1260\text{ cm}^{-1}$ . Ce qui donne une valeur qualitative du taux global de carbone d’environ 45% dans la couche développée par DBD et d’environ 10% pour la couche nanocomposite obtenue par APPJ. Cela permet de confirmer le caractère organique des couches nanocomposites produite par DBD.

## II.2 Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Comme pour la couche obtenue par DBD, nous avons réalisé des analyses de surface par XPS de la couche de GNs@HMDSO à 1% en masse de feuillets de graphène obtenue par APPJ. La figure III.20 représente le spectre général enregistré pour cette couche ainsi que celui obtenu pour la couche produite par DBD. Le spectre général montre que les deux couches contiennent les mêmes éléments chimiques à savoir le carbone, l’oxygène et le silicium. Les spectres XPS à haute résolution en énergie de ces éléments chimiques ont été enregistrés, de façon similaire aux couches obtenues par DBD.

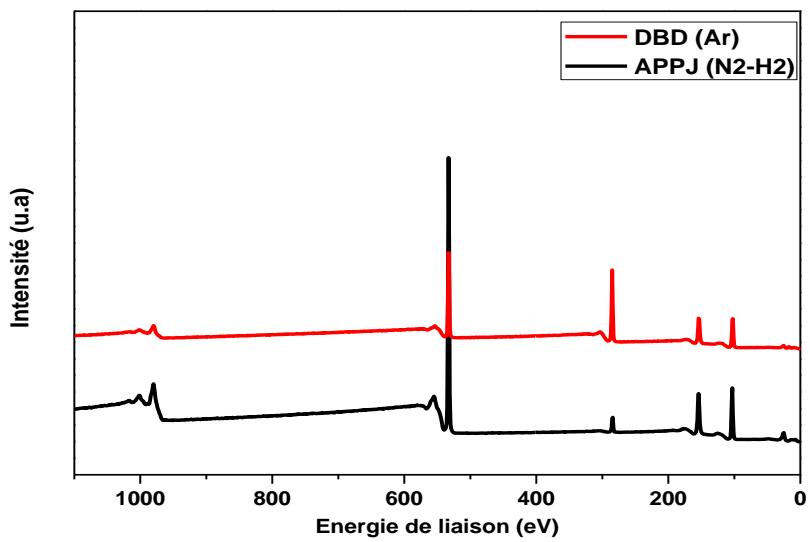


Figure III.20 : Spectres général XPS d'une couche GNs@ppHMDSO à 1% en masse obtenue par APPJ et par DBD

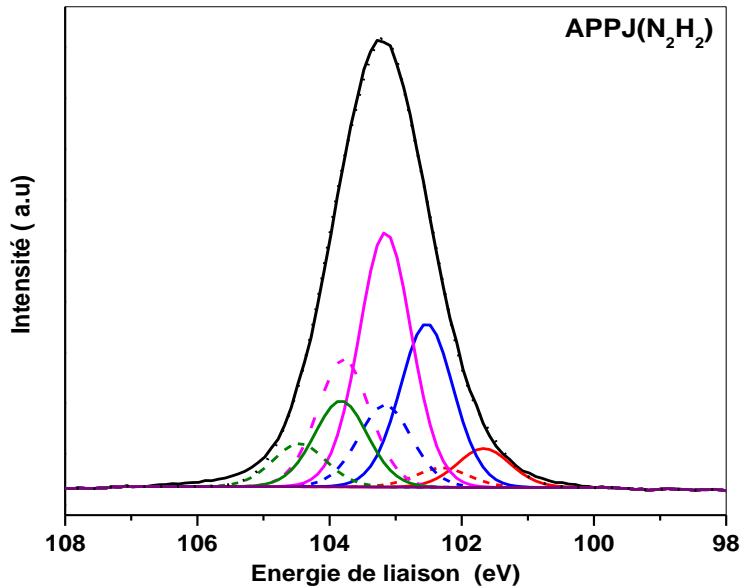


Figure III.21 : Spectre XPS Si2p pour une couche de GNs@ppHMDSO à 1% de GN en masse obtenue par APPJ

Notons que les spectres C<sub>1s</sub> et O<sub>1s</sub> pour les couches déposées par APPJ sont similaires à ceux de DBD présentés sur la Figure III.3 et donc ne seront pas reproduits ici. Pour le pic de Si2p, la même approche de décomposition que pour la couche DBD a été appliquée pour la décomposition des spectres des couches obtenues par APPJ (figure III.21).

L'aire sous les pics des quatre structures M [SiMe<sub>3</sub>O], D [SiMe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], T [SiMeO<sub>3</sub>] et Q [SiO<sub>4</sub>] a été calculée afin d'évaluer la contribution de chaque structure dans les deux cas, les résultats sont présentés dans le Tableau III.9.

**Tableau III.9** : Composition élémentaire de chaque structure dans les deux couches

Structure	DBD (Ar)	APPJ (N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> )
<b>M</b>	<b>21,97</b>	<b>7,25</b>
<b>D</b>	<b>50,20</b>	<b>30,41</b>
<b>T</b>	<b>22,71</b>	<b>46,38</b>
<b>Q</b>	<b>5,12</b>	<b>15,96</b>

La couche déposée par DBD contient un pourcentage plus important de groupements riches en carbone, i.e. environ 22% en surface de la structure M contre 7,25% pour la couche obtenue par APPJ. Nous constatons la même tendance pour la structure D, i.e. 50,20% pour DBD contre 30,41% pour l'APPJ. En revanche les groupements pauvres en carbone et plus riches en oxygène (structure T [SiMeO<sub>3</sub>]) et exemptes de carbone comme le groupement Q [SiO<sub>4</sub>] augmentent nettement dans le cas des couches APPJ par rapport aux couches DBD. Tous ces résultats confirment les analyses FT-IR.

### **II.3 Caractérisation morphologique des couches nanocomposites obtenues par APPJ**

Jusqu'ici, nous avons abordé la composition chimique des couches nanocomposites obtenues par APPJ, et nous avons estimé à travers les différentes structures présentes dans le film que ces couches ont un caractère inorganique, mais aussi un taux de porosité important en comparaison avec une simple couche ppHMDSO ou encore avec une couche nanocomposite produite par DBD. Des observations de la morphologie des couches APPJ, par microscopie électronique à balayage ont été réalisées afin de confirmer la synthèse de couches

nanocomposites mais également pour observer la morphologie de ces couches et pour estimer leur épaisseur.

Des microographies MEB sont présentées sur la figure III.22. Comme indiqué dans le chapitre II, la morphologie des couches APPJ est totalement différente de celle des couches obtenues par DBD. Cette morphologie se caractérise par un ensemble d'agrégats similaire à la structure de chou-fleur avec la formation d'entités quasiment sphériques (figure III.22 A).

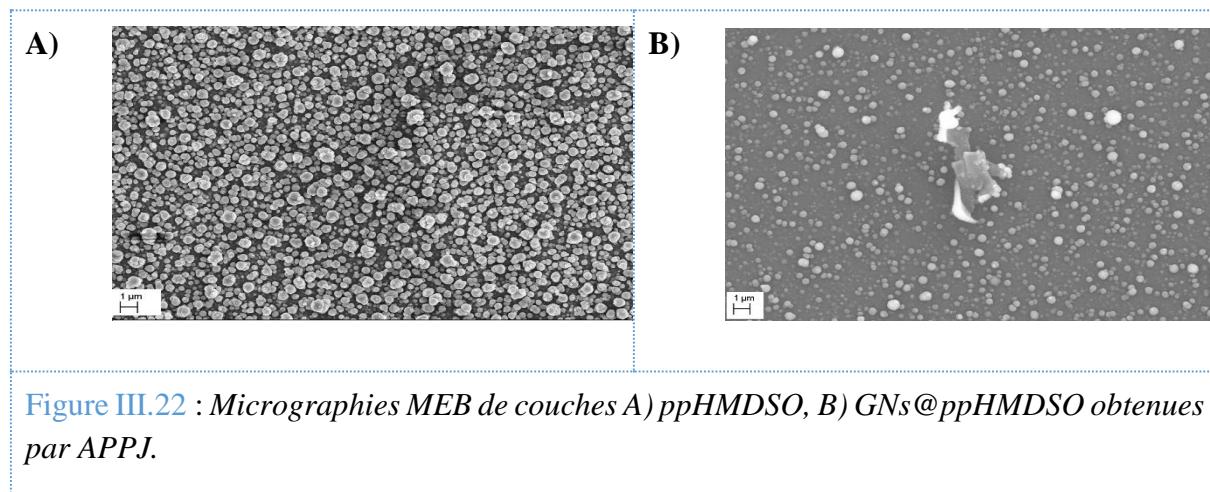


Figure III.22 : Microographies MEB de couches A) ppHMDSO, B) GNs@ppHMDSO obtenues par APPJ.

Quant à la synthèse des couches nanocomposites, la micrographie reportée sur la Figure III.22 B permet de confirmer l'inclusion de feuillets de graphène à la surface de la couche et à la surface de particules formées par la polymérisation plasma de l'HMDSO.

Les échantillons ont été observés en coupe transversale (Figure III.23) pour estimer les épaisseurs des couches pour ainsi remonter à la vitesse moyenne de dépôt du film. Les épaisseurs effectives des couches obtenues par APPJ sont d'environ  $120 \pm 10$  nm pour un temps de 50 secondes.

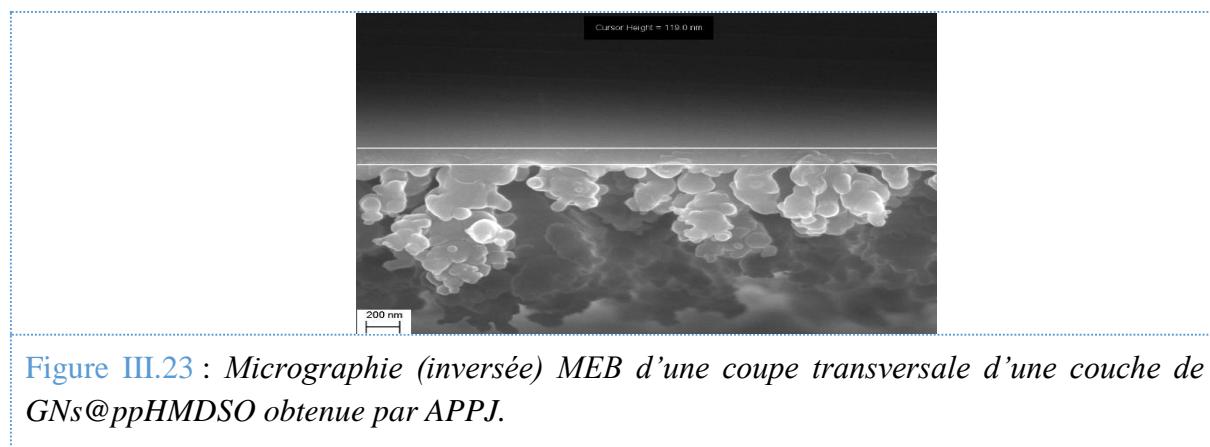


Figure III.23 : Micrographie (inversée) MEB d'une coupe transversale d'une couche de GNs@ppHMDSO obtenue par APPJ.

Il convient de noter que contrairement aux couches développées par DBD, l'analyse de la distribution des feuillets de graphène à l'intérieur des couches obtenues par APPJ demeure très difficile. Ceci est dû à la morphologie irrégulière des couches, ce qui ne permet pas de déterminer le taux surfacique de feuillets de graphène dans la couche en fonction du pourcentage massique de graphène ajouté dans la solution de HMDSO.

## Conclusion

Nous avons pu constater, à l'aide de l'analyse chimique, par deux techniques différentes (FT-IR et XPS), que les deux couches nanocomposites développés par DBD et APPJ présentent les mêmes éléments chimiques de base (carbone, oxygène et silicium), avec un pourcentage élémentaire et structural différent. Les couches obtenues par APPJ présentent un caractère inorganique qui résulte d'une forte fragmentation de monomère de départ ce qui engendre un taux de porosité relativement élevé et des défauts dans la continuité de film. En effet même si nous avons travaillé dans une atmosphère de  $N_2+H_2$  et non pas à l'air, l'atmosphère entourant la torche joue un rôle important dans la fragmentation du monomère. Tandis que les couches obtenues par DBD se caractérisent par une fragmentation moins importante du précurseur et donc une forte rétention du carbone contenu dans le monomère et ainsi par un fort caractère organique. Les couches déposées par DBD sont homogènes et relativement lisses tandis que celles obtenues par la décharge APPJ présentent une structure assez irrégulière et poudreuse.

Nous avons montré et confirmé la synthèse des couches nanocomposites, à base de feuillets de graphène dispersés dans une matrice polymère organosilicié de ppHMDSO, avec deux réacteurs de plasma à la pression atmosphérique différents (DBD et APPJ). Nous avons également mis en évidence les différences chimiques et structurales des couches obtenues avec les deux réacteurs par des techniques d'analyse FT-IR, XPS et MEB. Les mesures par ellipsométrie permettent de montrer que les couches composites et hydrophobes de GNs@ppHMDSO sont plus denses et moins sujet au gonflement en présence d'alcool en comparaison avec les couches simples de ppHMDSO.

De plus l'analyse des modes de phonons dans les revêtements nanocomposites par la spectroscopie Raman nous permet de conclure à l'existence d'interactions et de transfert de charge entre la matrice de polymère et les feuillets de graphène.

En parallèle des tests mécaniques ont été effectués par nano-indentation dans l'objectif d'évaluer le comportement mécanique des revêtements déposés. Comme espéré, la structure nanocomposite montre une amélioration de la dureté normale et le module élastique qui

augmentent avec le pourcentage massique de graphène ajouté dans la matrice polymère dans la gamme étudiée (0,1 à 1%), par rapport aux couches simples de ppHMDSO. De plus l'indice de plasticité montre une diminution, indiquant l'amélioration de la récupération élastique des nanocomposites.



## **CHAPITRE 4**

### **ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DES SUBSTRATS METALLIQUES REVETUS DE FILMS OBTENUS PAR APPJ ET PAR DBD**

## Introduction

Dans ce chapitre, le comportement électrochimique des revêtements développés par APPJ et DBD, sur des substrats d'acier ordinaire E24, vis-à-vis d'agents corrosifs (solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), sera évalué par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). A la fin du chapitre, les résultats obtenus avec la meilleure couche appliquée à la protection de l'alliage 2024 sont également reportés.

La protection contre la corrosion des métaux, par application de revêtements, exige de satisfaire plusieurs propriétés à la fois. Tout d'abord au niveau de l'interface couche-métal, une bonne adhérence permettra d'éviter toute délamination de la couche et augmentera donc la durabilité du film de protection. Une autre caractéristique fondamentale est la continuité du film protecteur sur toute la surface du substrat et son homogénéité avec le moins de défauts possibles afin de limiter ou bloquer le chemin de transfert des charges entre le métal et le milieu corrosif. Enfin la nature inerte du dépôt vis-à-vis du milieu considéré est un critère important qui permettra de mieux protéger le substrat.

## I. PRETRAITEMENT DE SURFACE DE L'ACIER E24

### I.1 Jet plasma à pression atmosphérique (APPJ)

Comme indiqué précédemment, l'un des facteurs importants pour assurer la durabilité des revêtements de protection consiste en l'amélioration de l'adhérence couche-substrat. Cet objectif peut être atteint par un prétraitement de la surface du métal avant le dépôt du revêtement, prétraitement qui permettra également d'éliminer les contaminants organiques de la surface du substrat.

Grundmeier *et al.* [206] ont rapporté dans leurs travaux qu'un prétraitement des substrats d'acier par un plasma d'oxygène à basse pression permet d'éliminer la contamination de carbone en surface et de créer une couche de passivation. Cette dernière permet d'augmenter la concentration en surface d'oxyde de Fe(III). D'autre part, des travaux antérieurs réalisés dans notre laboratoire par Arefi *et al.* [178] ont montré qu'un film de  $\text{SiO}_x$  déposé sur un substrat en acier sans prétraitement préalable dans un plasma d'oxygène présentait une faible adhérence au substrat par rapport à celui prétraité. De plus, les valeurs de la résistance à la corrosion pour ces substrats revêtus n'ayant pas subi de prétraitement étaient similaires à celles de l'acier non revêtu.

A notre connaissance l'ensemble des travaux rencontrés dans la littérature propose un prétraitement de surface par un plasma d'oxygène ou d'air à basse pression [65,178,179,206], ce qui constitue une contrainte pour les applications industrielles en plus du coût et des temps relativement longs requis pour ces prétraitements effectués à basse pression.

Dans ce travail de recherche nous proposons pour la première fois un prétraitement pour activer la surface de l'acier E24 par un jet plasma d'air à la pression atmosphérique. Le système utilisé est celui présenté dans le chapitre II (cf section IV).

L'échantillon est placé sous la torche qui balaye sa surface avec un nombre de passage bien défini. Les paramètres de prétraitement sont fixés et présentés dans le tableau IV.1

**Tableau IV.1:** Paramètres de prétraitement de l'acier E24 par le jet de plasma

Paramètres fixes	Valeurs
Distance substrat/torche (cm)	<b>3</b>
Tension primaire (V)	<b>300</b>
Pression primaire (mbar)	<b>600</b>
Temps de cycle de plasma (PCT %)	<b>30</b>
Fréquence de pulse (kHz)	<b>23</b>
Vitesse de passage de la torche (mm/s)	<b>83,33</b>
Nombre de passages (temps de prétraitement en seconde)	<b>4 (50)</b>

Les échantillons de l'acier E24 utilisés sont de forme rectangulaire et de dimensions  $(L \cdot l \cdot h) = (4 \cdot 2 \cdot 0,1) \text{ cm}^3$ . Le prétraitement des échantillons est précédé par un polissage mécanique par des papiers abrasifs de 600, 1200 et 2400 successivement, pour établir une rugosité homogène et assurer la reproductibilité des revêtements. Les échantillons sont ensuite rincés avec de l'acétone dans un bain ultrason pendant 10 minutes avant d'être placés sous la torche plasma.

## I.2 Analyse XPS de la surface de l'acier E24 prétraité par APPJ

Dans l'objectif d'évaluer la composition chimique de la surface des échantillons d'acier E24 prétraité par APPJ, nous avons réalisé des analyse XPS. La figure IV.1 montre le pic de photoélectron Fe2p d'un échantillon de l'acier E24 prétraité par APPJ avec 4 passages (en rouge), et celui d'un échantillon E24 nu sans prétraitement comme contrôle (en noir).

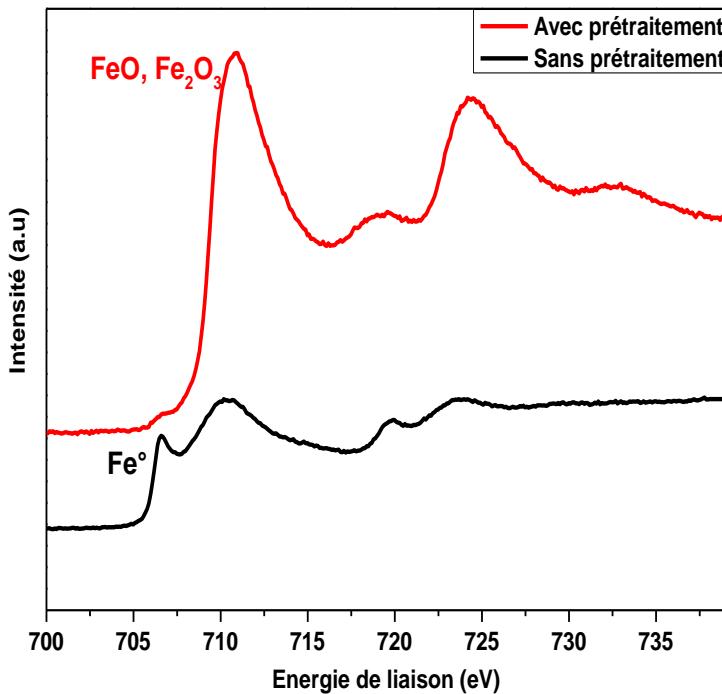


Figure IV.1 : Spectre XPS de Fe2p de l'acier ordinaire E24 sans et avec prétraitement APPJ pendant 50 secondes.

La comparaison des deux spectres Fe2p de la surface du substrat sans et avec prétraitement, montre clairement, qu'avec un prétraitement par un jet plasma d'air, la quantité de Fe (III) est nettement plus importante au niveau de la surface du substrat traité par rapport au substrat non-traité. De plus nous pouvons confirmer la quasi-disparition de Fe° métallique de la surface de substrat prétraité. La formation de cette couche d'oxyde de fer(III) épaisse modifie la chimie mais également la rugosité de la surface ce qui permet de former des sites d'accrochage pour le revêtement et ainsi d'améliorer l'adhésion couche-substrat. La comparaison des modifications de surface après traitement par le jet de plasma d'air révèle plusieurs aspects intéressants, comme l'augmentation de la tension superficielle de la surface ce qui peut être due à la concentration élevée d'hétéroatomes, en particulier l'oxygène, incorporé à la surface du substrat traité par plasma d'air. Pour étudier plus en détail l'origine des modifications constatées au niveau de la surface traitée par APPJ, l'émission optique de la décharge a été mesurée à l'aide d'une fibre optique située à environ 4-5 mm de l'extrémité de la buse et protégée par une plaque de quartz. La figure IV.2 présente le spectre d'émission du jet de plasma de l'air.

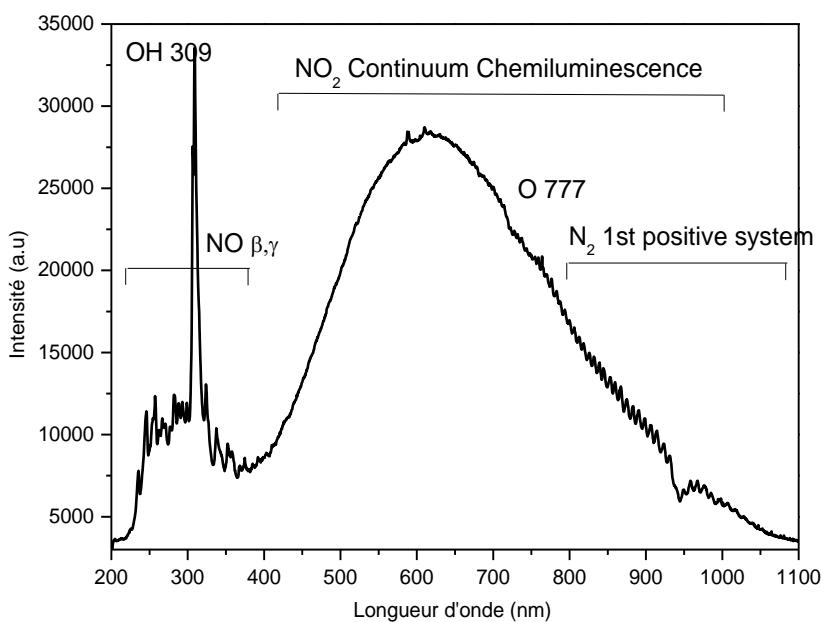


Figure IV.2 : Spectre d'émission optique de jet de plasma d'air.

Le spectre de jet de plasma d'air est dominé par le continuum intense de  $\text{NO}_2$  généré par la réaction de la chimioluminescence ( $\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$ ) et qui s'étend de 450 à environ 1000 nm, des atomes excités d'oxygène peuvent être observés à environ 777 nm. Dans la partie UV du spectre, on peut identifier clairement la présence de radicaux des systèmes NO ( $\alpha, \beta, \delta$ ) et une bande de OH (A-X) qui résulte de la réaction avec l'humidité de l'air pouvant être présente dans le gaz plasmagène ou l'air environnant conduit à l'apparition de bandes OH vers 309 nm [158,207].

La combinaison des résultats de la spectroscopie optique et d'analyse de la surface par XPS, permet de conclure que les mécanismes d'activation de la surface par le jet de plasma d'air, se font probablement par des réactions plasma-surface qui résultent des interactions de la surface avec les espèces très oxydantes comme OH, O, mais également le NO et le  $\text{NO}_2$ . Toutefois les réactions d'oxydation post-plasma au cours desquelles les espèces oxygénées de l'air ambiant réagissent avec la surface ne sont pas à exclure [200, 201].

## II. ÉTUDE DU COMPORTEMENT ANTICORROSION DES FILMS NANOCOMPOSITES DEPOSÉS SUR DES SUBSTRATS D'ACIER E24

Une fois que les substrats d'acier ont été prétraités par la torche plasma d'air à la pression atmosphérique, nous les avons revêtus avec des couches de ppHMDSO ou de GNs@ppHMDSO en utilisant les deux réacteurs APPJ et DBD.

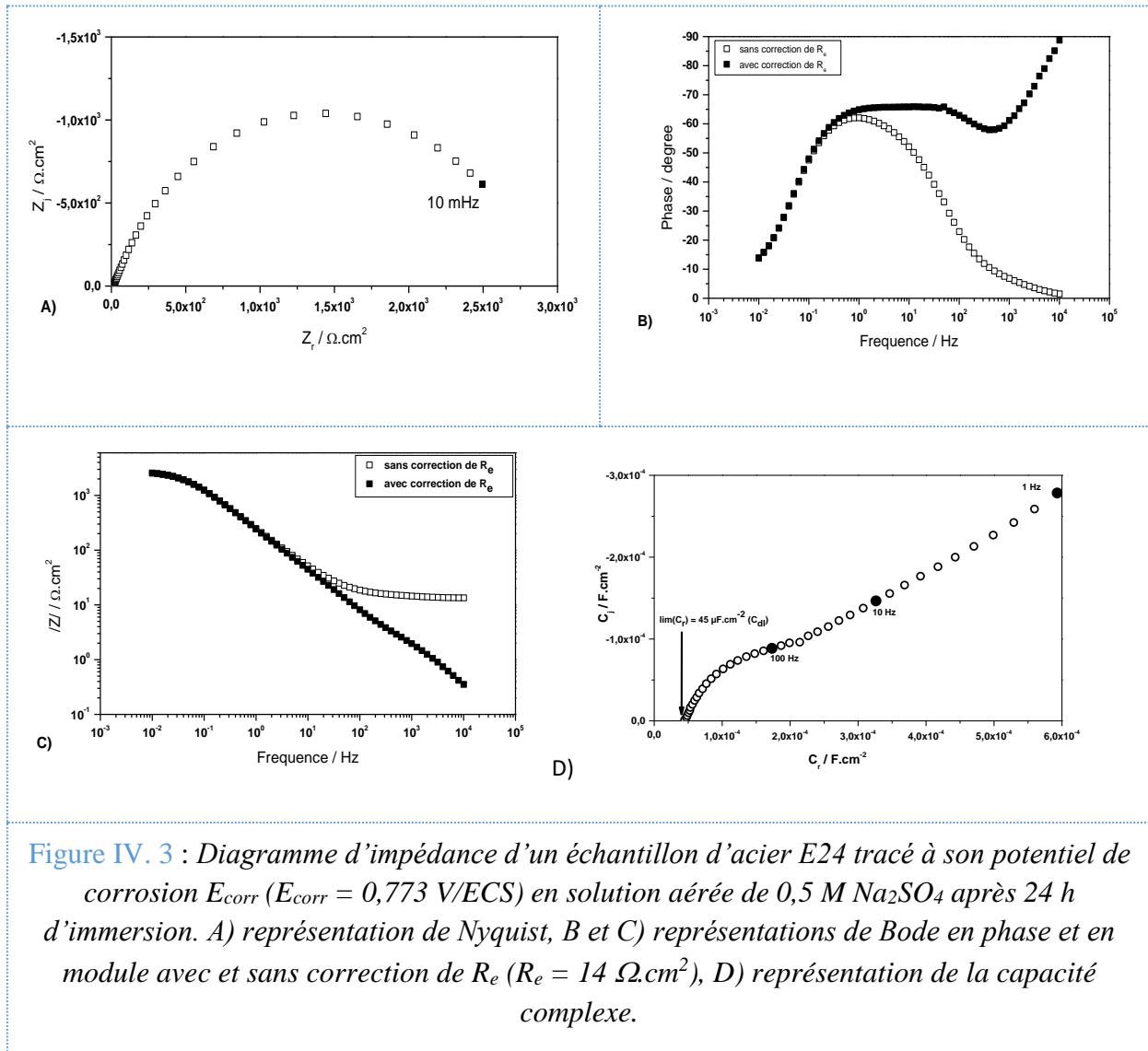
La résistance à la corrosion de l'acier revêtu a été évaluée par spectroscopie d'impédance électrochimique comme décrit dans le chapitre II (cf paragraphe V.2)

### II.1 Corrosion de l'acier E24 nu

Le comportement des échantillons d'acier E24 nu a été étudié en premier lieu comme référence. Pour cela nous avons tracé les diagrammes d'impédance au potentiel libre de corrosion en solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M et de pH neutre après 24 heures d'immersion. Le système est maintenu pendant 24 h avant la mesure pour atteindre une stabilisation suffisante de son potentiel de corrosion ce qui est nécessaire pour des mesures d'impédance.

La réponse SIE des échantillons peut être exploitée à partir de deux types de diagramme, les diagrammes de Bode qui suivent la variation du module de l'impédance  $|Z|$  et de la phase en fonction de la fréquence  $f$  et les diagrammes de Nyquist qui présentent l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance  $Z_j$  en fonction de la partie réelle  $Z_r$  pour différentes valeurs de la fréquence.

La figure IV.3 montre, à titre d'exemple, le diagramme d'impédance d'un échantillon de E24 obtenu en solution 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à son potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}} = -0,773 \text{ V/ECS}$  après 24 h d'immersion, en représentations de Nyquist (A) et de Bode (B et C).



**Figure IV.3 :** Diagramme d'impédance d'un échantillon d'acier E24 tracé à son potentiel de corrosion  $E_{corr}$  ( $E_{corr} = 0,773 \text{ V/ECS}$ ) en solution aérée de  $0,5 \text{ M } \text{Na}_2\text{SO}_4$  après 24 h d'immersion. A) représentation de Nyquist, B et C) représentations de Bode en phase et en module avec et sans correction de  $R_e$  ( $R_e = 14 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), D) représentation de la capacité complexe.

Sur les diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus pour l'acier nu, on constate l'existence d'une seule boucle capacitive de diamètre de  $3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  environ qui n'est pas un demi-cercle parfait. Sur le diagramme de Bode corrigé de la résistance de l'électrolyte  $R_e$  ( $R_e = 14 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), la phase  $\varphi$  est constante ( $\sim -66^\circ$ ) dans le domaine de fréquence allant de 100 à 1 Hz (Fig. IV.3, B). Dans le même domaine de fréquence, la courbe du module de l'impédance corrigé de  $R_e$   $|Z - R_e|$  en fonction de la fréquence dans les coordonnées logarithmiques est une droite de pente (-0,737) différente de -1 (Fig. IV.3, C). Le comportement du système n'est donc pas purement capacitif et peut être représenté par un élément à phase constante CPE (CPE : Constant Phase Element en anglais) dont l'impédance  $Z_{CPE}$  est exprimée selon l'Equation IV.1 :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \text{Equation IV.1}$$

avec  $\alpha$  et  $Q$  (en  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$ ) deux paramètres indépendants de la fréquence.

Les paramètres  $\alpha$  et  $Q$  du CPE peuvent être déterminés graphiquement à partir des données expérimentales selon les équations IV.2 – IV.4.

$$\alpha = -\varphi/90 \quad \text{Equation IV.2}$$

$$\alpha = \left| \frac{d \log |Z(f) - R_e|}{d \log f} \right| \quad \text{Equation IV.3}$$

$$Q = -\frac{1}{Z_j(f)(2\pi f)^\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \quad \text{Equation IV.4}$$

Dans le cas de l'acier E24 nu (Fig. IV.3, B et C), les valeurs de  $\alpha$ , déterminées par la phase ( $\alpha = 66^\circ/90^\circ = 0,733$ ) ou par la pente de la droite  $\log(|Z - R_e|) - \log(f)$  ( $\alpha = 0,737$ ) sont très proches. Une valeur de 0,735 peut être considérée comme valeur moyenne de  $\alpha$ .

La capacité du système peut être évaluée en utilisant une autre présentation des données expérimentales de l'impédance, celle de la capacité complexe. Elle consiste à tracer la partie imaginaire  $C_j$  de la capacité en fonction de sa partie réelle  $C_r$ , à partir des mesures de l'impédance après correction de la résistance ohmique de l'électrolyte  $R_e$ ; la capacité  $C$  à une fréquence donnée étant liée à l'impédance mesurée  $Z$  par l'équation suivante :

$$C(\omega) = C_r + jC_j = \frac{1}{j\omega(Z(\omega) - R_e)} \quad \text{Equation IV.5}$$

La figure IV. 3, D montre la représentation en capacité complexe  $C_j - C_r$  de l'acier E24 nu après 24 heures d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M. La partie rectiligne observée dans le domaine de fréquence 100 – 1 Hz confirme le comportement CPE mis en évidence précédemment dans les représentations de Nyquist (Fig. IV.3, A) et de Bode (Fig. IV.3, B et C). Lorsque la fréquence tend vers l'infini ( $f \rightarrow \infty$ ), la partie réelle de la capacité  $C_r$  tend vers une valeur limite ( $C_{r,HF}$ ) qui correspond à la capacité du système. Dans le cas de l'acier E24 nu, cette valeur, de  $45 \mu\text{F.cm}^{-2}$ , est de l'ordre de celle de la capacité de la double couche  $C_{dl}$ . Ainsi, la boucle capacitive observée dans le diagramme d'impédance de l'acier E24 nu peut être attribuée au CPE de la double couche ( $CPE_{dl}$ ) en parallèle avec la résistance de transfert de charge  $R_t$ . Cette dernière, estimée par extrapolation de la partie réelle de l'impédance à fréquence nulle (limite basse

fréquence de  $Z_r$ , notée  $Z_{r,BF}$ ) étant inversement proportionnelle au courant de corrosion  $i_{corr}$ , donc à la vitesse de corrosion  $v_{corr}$ , peut être utilisée pour comparer la résistance à la corrosion des échantillons étudiés.

### Evaluation de la vitesse de corrosion de l'acier

En présence d'un arc capacitif extrapolable à basse fréquence, la limite basse fréquence de la partie réelle  $Z_{r,BF}$  de l'impédance mesurée au potentiel libre de corrosion  $E_{corr}$  donne la valeur de la résistance de polarisation  $R_p$ . La densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  est alors calculée en utilisant la relation de Stern-Geary [209]:

$$i_{corr} = B/R_p \quad \text{Equation IV.6}$$

où  $B$  est une constante, qui dépend du système étudié, mais généralement considérée égale à 0,026 V dans la pratique [210].

La vitesse instantanée de corrosion  $v_{corr}$  peut être déduite à partir de la masse du fer consommée  $m_{Fe}$  lors de son oxydation donnée par la loi de Faraday :

$$v_{corr} = dm_{Fe}/dt = M_{Fe}i_{corr}/2F \quad \text{Equation IV.7}$$

avec  $M_{Fe}$  masse atomique du fer ( $M_{Fe} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $F$  constante de Faraday ( $F = 96500 \text{ C}$ ).

La vitesse de corrosion  $v_{corr}$  calculée selon l'Equation IV.7 est exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Elle peut être convertie en perte d'épaisseur par la relation :

$$v_{corr} = M_{Fe}i_{corr}/2F\rho_{Fe} \quad \text{Equation IV.8}$$

où  $\rho_{Fe}$  est la masse volumique du fer ( $\rho_{Fe} = 7,85 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

Dans le cas de l'acier E24 nu immergé 24 h dans la solution aérée de 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , la résistance de polarisation  $R_p$ , obtenue par extrapolation de la boucle capacitif à fréquence nulle est de 3  $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ . Le courant de corrosion  $i_{corr}$  calculé selon la relation de Stern-Geary est de  $8,7 \mu\text{A.cm}^{-2}$  ce qui correspond à une vitesse de corrosion de 0,1 mm/an.

## II.2 Comportement électrochimique de l'acier E24 revêtu

### II.2.1 Effet du prétraitement par APPJ

Cette partie est dédiée à l'importance du prétraitement de la surface avant le dépôt de revêtement pour améliorer son adhérence au substrat. La figure IV.4 représente les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel de corrosion dans la solution aérée de 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  après 24 heures d'immersion, de deux échantillons d'acier revêtus par la même couche de ppHMDSO déposée par APPJ avec et sans prétraitement APPJ. Ils y sont comparés à celui de l'acier nu.

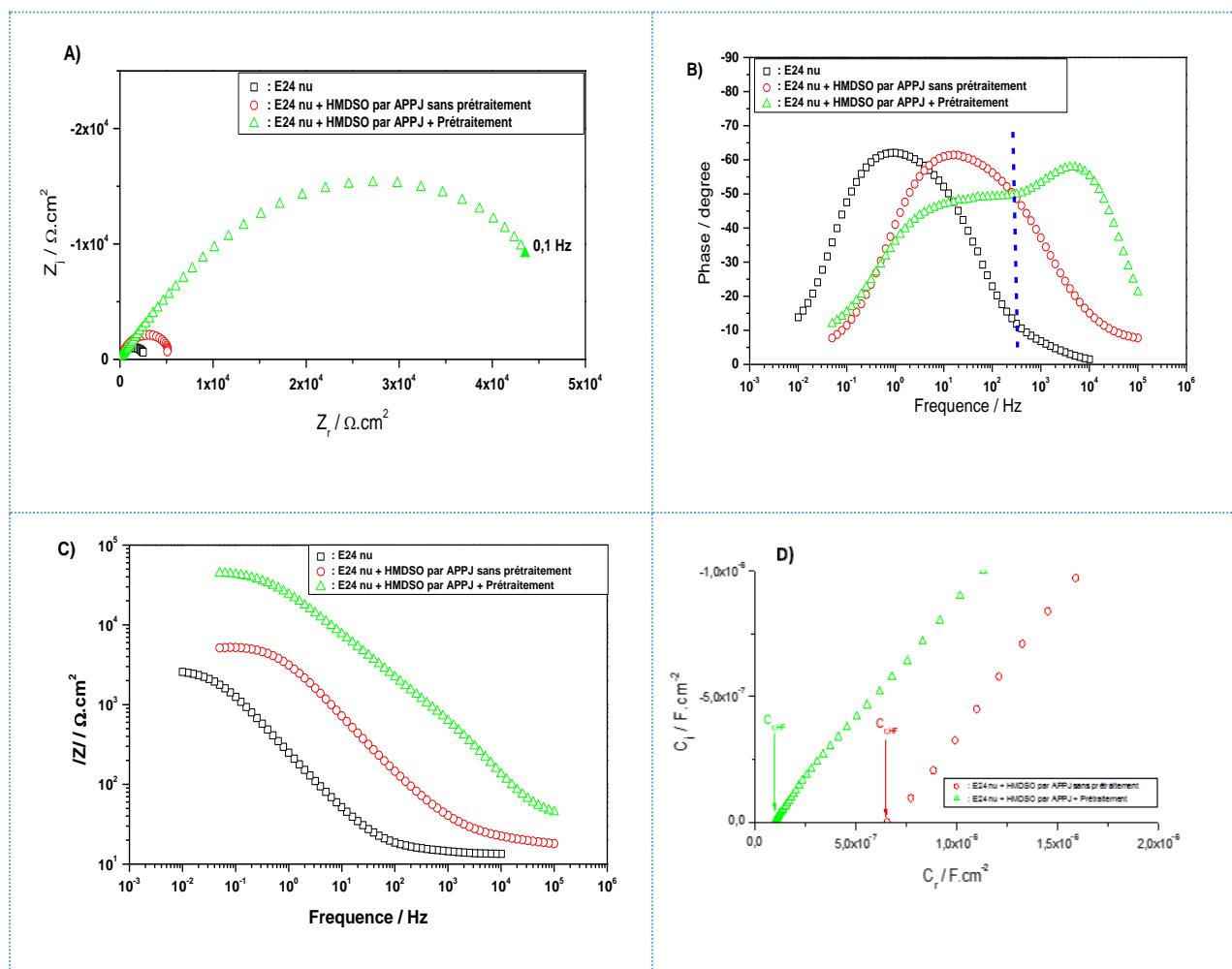


Figure IV.4 : Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion des échantillons E24 revêtus de films de ppHMDSO déposés par APPJ avec et sans prétraitement après 24 h d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M aéré. A) représentation de Nyquist, B et C) représentations de Bode en phase et en module, D) représentation de la capacité complexe.

Les allures des diagrammes d'impédance de l'acier nu et l'acier revêtu d'une simple couche de ppHMDSO sans prétraitement sont similaires (même constante de temps) mais avec un déplacement du diagramme vers la haute fréquence accompagnée d'une faible augmentation de

la taille de la boucle capacitive dans le cas de l'acier revêtu. On note ainsi un léger effet protecteur du film ppHMDSO déposé sans prétraitement.

Lorsque la couche est déposée sur la surface d'acier prétraitée, la dimension du diagramme d'impédance augmente fortement, la limite basse fréquence  $Z_{r,BF}$  passe de  $3.10^3$  (acier nu) à  $5.10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (acier revêtu avec prétraitement). En plus, une deuxième constante de temps, attribuée au film de ppHMDSO, apparaît dans le domaine haute fréquence ( $10^5 - 10^3$  Hz).

L'épaisseur du film de ppHMDSO peut être estimée en analysant son diagramme d'impédance en représentation de la capacité complexe (Figure. IV.4, D). Les valeurs limites haute fréquence de la partie réelle de la capacité  $C_{r,HF}$  sont de  $7.10^{-7}$  et  $9.7.10^{-8} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour respectivement les échantillons sans et avec prétraitement. En assimilant le film à une capacité plane, son épaisseur  $\delta$  peut être déduite de sa capacité selon la relation :

$$C_{r,HF} = \epsilon \epsilon_0 / \delta \quad \text{Equation IV.9}$$

où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du film ppHMDSO ( $\epsilon = 3$  [211]) et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,85418782.10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

L'épaisseur  $\delta$  du film HMDSO déposé sans prétraitement est de 3,8 nm, celle du film obtenu avec prétraitement de 27,3 nm. Ainsi, le film développé avec prétraitement est plus épais et plus protecteur.

Ces résultats montrent le rôle très important du prétraitement de l'acier sur l'effet protecteur de la couche de ppHMDSO obtenue par APPJ. Ainsi l'ensemble des dépôts qui seront réalisés dans la suite de ce travail sur l'acier seront précédé d'un prétraitement par APPJ pendant 50 secondes.

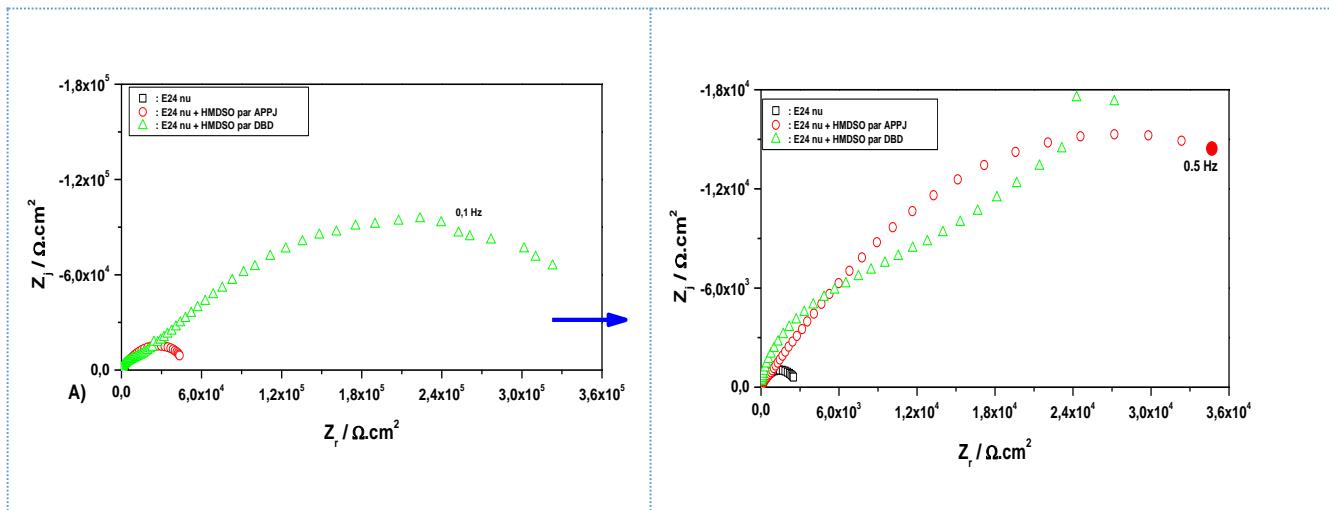
## II.2.2 Comparaison des revêtements ppHMDSO obtenus par DBD et par APPJ

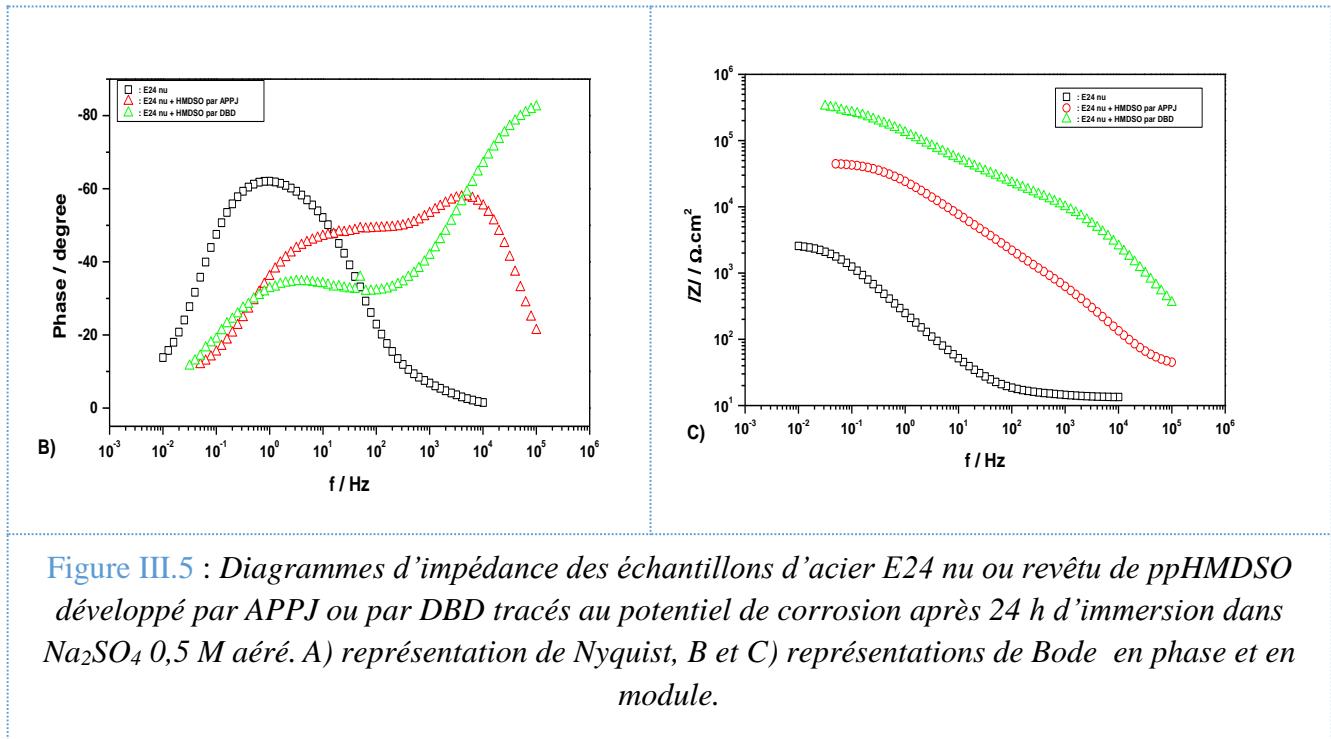
Le diagramme d'impédance d'un échantillon d'acier E24 revêtu de ppHMDSO, déposé par APPJ avec un prétraitement de 50 s, est représenté dans la figure IV.5 et est comparé au même type de revêtement obtenu par DBD ainsi qu'à l'acier nu. La comparaison des diagrammes d'impédance des revêtements montre que, dans le cas du revêtement développé par DBD :

- la boucle capacitive haute fréquence, attribuée au film ppHMDSO, est mieux formée et a plus d'ampleur (Figure. IV.5, A et B),

- la limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance  $Z_{r,BF}$  est d'un ordre de grandeur plus important, passe de  $5.10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour un revêtement APPJ à  $4.10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour un film DBD (Figure IV.5, A et C), suggérant une amélioration du pouvoir protecteur du revêtement obtenu par DBD.

Par rapport à APPJ, le procédé DBD permet de déposer des films beaucoup plus épais. L'épaisseur du revêtement DBD, calculée à partir de la valeur limite haute fréquence  $C_{r,HF}$  de sa capacité ( $4.5.10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) selon l'Equation IV.9, est de 588 nm, contre 27,3 nm pour le film APPJ. Un récapitulatif des épaisseurs obtenues par SIE, ellipsométrie et par MEB est présenté dans le tableau IV.2. Dans le cas des couches déposées par DBD, les valeurs de leur épaisseur estimées par SIE sont proches de celles obtenues par MEB ou par ellipsométrie qui sont du même ordre de grandeur. Cela confirme la pertinence du calcul de l'épaisseur du film par SIE, selon l'équation IV.9, à partir de la valeur limite haute fréquence de la partie réelle de la capacité  $C_{r,HF}$ . L'épaisseur importante de la couche DBD (~600 nm), associée à son caractère carboné, constaté lors des analyse FT-IR et XPS, pourrait expliquer son bon pouvoir protecteur. Pour les couches APPJ, nous constatons que l'épaisseur déterminée par MEB est plus importante que celle évaluée par SIE. Cette surévaluation de l'épaisseur par MEB peut être expliquée par la nature poudreuse des couches au niveau de la surface et qui s'élimine probablement au contact avec l'électrolyte.





**Figure III.5 :** Diagrammes d'impédance des échantillons d'acier E24 nu ou revêtu de ppHMDSO développé par APPJ ou par DBD tracés au potentiel de corrosion après 24 h d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M aéré. A) représentation de Nyquist, B et C) représentations de Bode en phase et en module.

**Tableau IV.2 :** Comparaison des épaisseurs  $\delta$  obtenues par différentes techniques des revêtements déposés par APPJ ou par DBD.

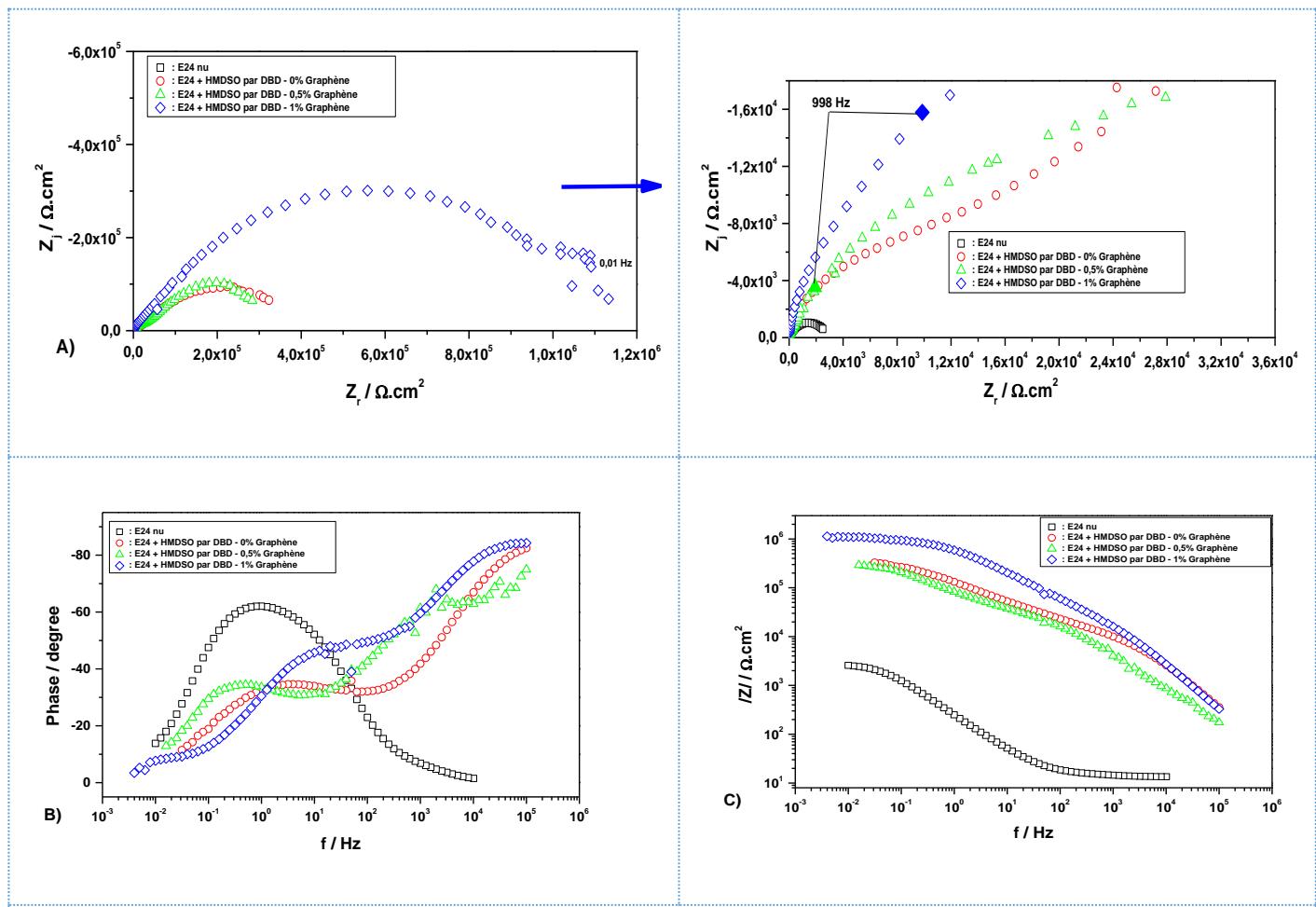
	$\delta$ déterminée par MEB	$\delta$ (nm) déterminée par SIE	$\delta$ déterminée par ellipsométrie
APPJ	120-150 nm	25-40 nm	-----
DBD	480-530 nm	520-590 nm	410-495 nm

### II.2.3 Comportement de l'acier revêtu de films nanocomposites déposés par DBD

Le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier E24 revêtu de couches nanocomposites a été évalué pour des revêtements obtenus par DBD avec un prétraitement d'une durée de 50 s à deux pourcentages de graphène différents, de 0,5% et 1% en masse. La figure IV.6 montre les diagrammes d'impédance des échantillons d'acier nu et revêtu qui ont été tracés à leur potentiel de corrosion après 24 heures d'immersion en solution aérée de 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La comparaison des diagrammes d'impédance des échantillons revêtus montre qu'à 0,5 % en masse, la présence du graphène dans la couche de polymère ppHMDSO ne modifie pas son comportement. Par

contre, l'augmentation de sa teneur dans la couche à 1% conduit à un accroissement d'un facteur 3 de la limite basse fréquence de l'impédance  $Z_{r,BF}$ , elle passe de  $4.10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour une couche ppHMDSO à  $1,2.10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour une couche avec 1% de graphène (Figure IV.6, A) indiquant ainsi une amélioration du comportement anticorrosion de la couche contenant 1% de graphène.

L'épaisseur  $\delta$  du revêtement contenant 1% de graphène, estimée à partir de sa valeur limite haute fréquence de la capacité  $C_{r,HF}$  ( $C_{r,HF} = 4,8.10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) selon l'Equation IV.9, est de 552 nm, une valeur très proche de l'épaisseur de la couche sans graphène ( $\delta = 588 \text{ nm}$ ). L'amélioration des propriétés anticorrosion constatée dans le cas du revêtement GNs@ppHMDSO à 1% de graphène n'est donc pas due à une différence d'épaisseur du film mais plutôt à la présence du graphène dans la couche.



**Figure IV.6 :** Diagrammes d'impédance des échantillons d'acier E24 revêtus de ppHMDSO et GNs@ppHMDSO, développés par DBD avec différents pourcentage de graphène (0,5% et 1%), tracés au potentiel de corrosion après 24 h d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M aéré. A) représentation de Nyquist, B et C) représentations de Bode en phase et en module.

## II.2.4 Comportement de l'acier revêtu de couche sandwich

Nous avons montré dans le chapitre III (cf paragraphe I.3) qui porte sur la caractérisation morphologique des couches nanocomposites obtenues par DBD, que les feuillets de graphène sont dispersés dans la matrice polymère avec une orientation aléatoire et qu'ils sont complètement ou partiellement recouverts par la matrice polymère. Cela laisse penser qu'une quantité de ces feuillets serait en contact avec le substrat métallique, ce qui peut accélérer le processus de la corrosion du substrat étant donné la bonne conductivité électrique des feuillets de graphène. Dans l'objectif de limiter ce contact, un nouveau système de couche sous forme d'un sandwich a été déposé par DBD. Il est constitué d'un revêtement hybride de GNs@ppHMDSO à 1% de graphène inséré entre deux couches simples de ppHMDSO ([figure IV.7](#)). L'épaisseur totale de ces revêtements sandwich a été maintenue constante à environ 500 nm (mesurée par MEB) en conservant le même nombre de passage, autrement dit, le même temps de traitement qui est de l'ordre de 6 minutes.

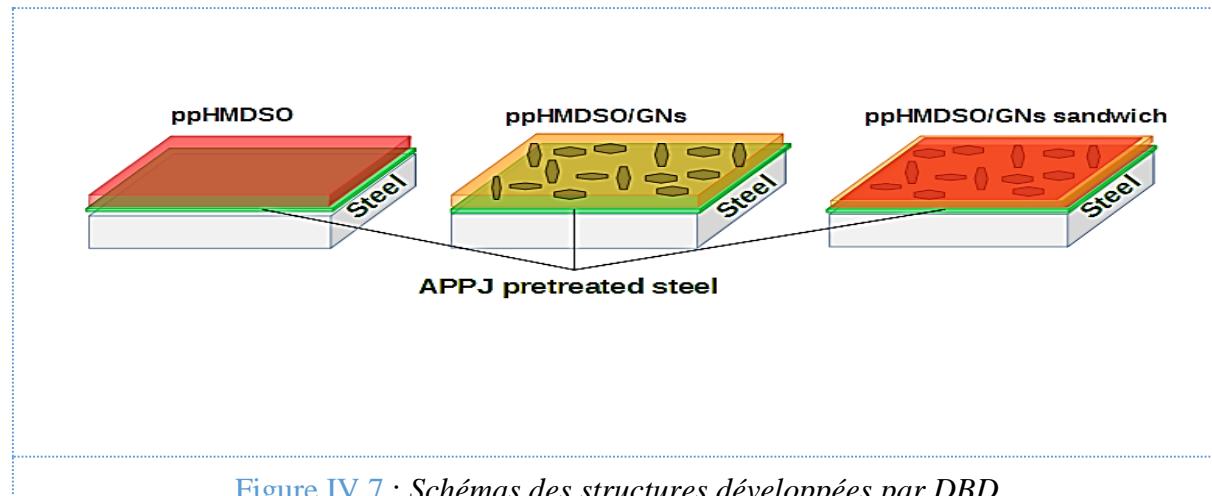


Figure IV.7 : Schémas des structures développées par DBD

De la même façon que pour les revêtements simples, les diagrammes d'impédance pour l'acier revêtu de couche sandwich ont été enregistrés après 24 h d'immersion dans la solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ . La figure IV.8 en montre un diagramme ainsi que pour comparaison les diagrammes obtenus pour l'acier nu et recouvert d'un film simple. La couche sandwich a une épaisseur totale, estimée à partir de sa valeur limite haute fréquence de capacité  $C_{\text{r},\text{HF}}$  ( $C_{\text{r},\text{HF}} = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ F.cm}^{-2}$ ), de 563 nm, épaisseur proche de celle envisagée par le procédé de dépôt (500 nm). Par rapport à des films simples sans graphène (ppHMDSO) ou avec 1% de graphène (GNs@ppHMDSO), à l'épaisseur similaire (552 – 588 nm), la structure sandwich a un pouvoir protecteur plus élevé. La limite basse fréquence de l'impédance  $Z_{\text{r},\text{BF}}$

atteint  $6 - 7 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (Fig. IV.8), valeur 5 fois plus importante que celle de la structure simple GNs@ppHMDSO contenant 1% de graphène.

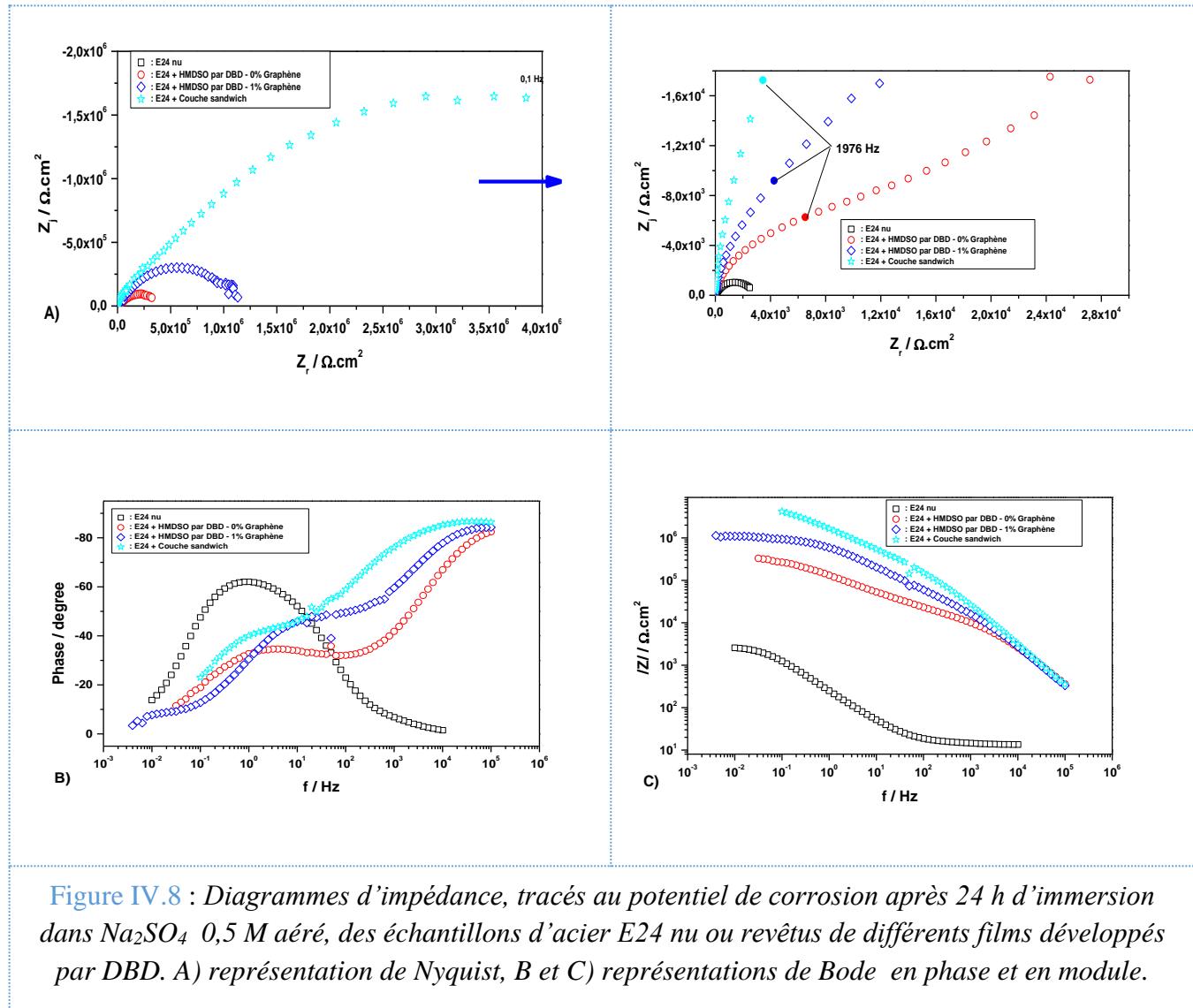


Figure IV.8 : Diagrammes d'impédance, tracés au potentiel de corrosion après 24 h d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M aéré, des échantillons d'acier E24 nu ou revêtus de différents films développés par DBD. A) représentation de Nyquist, B et C) représentations de Bode en phase et en module.

## II.3 Simulation de diagrammes d'impédance de l'acier revêtu

### II.3.1 Proposition du circuit électrique équivalent

L'objectif de cette partie repose sur l'analyse de l'ensemble des diagrammes d'impédance de l'acier nu ou revêtu présentés précédemment pour proposer un circuit électrique équivalent qui permette de simuler l'interface électrolyte/électrode dans le cas de l'acier nu et les deux interfaces électrolyte/revêtement/électrode dans le cas de l'acier revêtu.

Dans la partie précédente nous avons montré que les diagrammes d'impédance de l'acier nu (Figure IV.3) présentaient une seule boucle capacitive aplatie attribuée à la résistance de

transfert de charge  $R_t$  en parallèle avec le CPE de la capacité de la double couche (CPE<sub>dl</sub>). Le circuit comprend également la résistance de l'électrolyte  $R_e$  qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Une impédance  $Z_d$  de Warburg, dont la formule est donnée par l'équation IV.10, est ajoutée au circuit électrique équivalent pour tenir compte de la diffusion de l'oxygène dissous. La figure IV.9 représente le circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les spectres d'impédance de l'acier nu.

$$Z_d = R_D \frac{1}{\sqrt{j\omega}} \quad \text{Equation IV.10}$$

avec  $R_D$  résistance de diffusion.

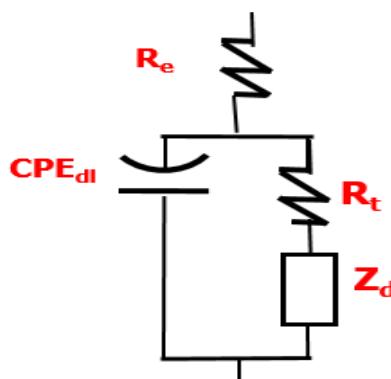


Figure IV.9 : Circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les spectres d'impédance obtenus avec l'acier nu.

Quant à l'acier revêtu, à l'exception des diagrammes obtenus pour l'acier recouvert de ppHMDSO sans prétraitement, tous les diagrammes d'impédance de l'acier revêtu présentent la même allure que ce soit dans le cas des couches obtenues par APPJ ou par DBD, mais également pour de simples couches de ppHMDSO ou pour des couches nanocomposites de GNs@ppHMDSO, un même circuit équivalent peut être utilisé pour ces différents types de film. Ce circuit équivalent fait apparaître les mêmes composantes que dans le cas de l'interface électrolyte/électrode (acier nu), avec en plus la résistance du film  $R_f$ , qui correspond à la résistance de l'électrolyte dans les pores du film, en parallèle avec l'élément à phase constante du revêtement (CPE<sub>f</sub>). Il s'agit d'un circuit électrique équivalent similaire à celui proposé par

Beaunier *et al.* [212] et souvent utilisé pour l'analyse des résultats d'impédance électrochimique obtenus pour des couches inertes et poreuses comme les peintures. La figure IV.10 présente le circuit équivalent de l'acier revêtu par une simple couche de ppHMDSO ou une couche nanocomposites GNs@ppHMDSO.

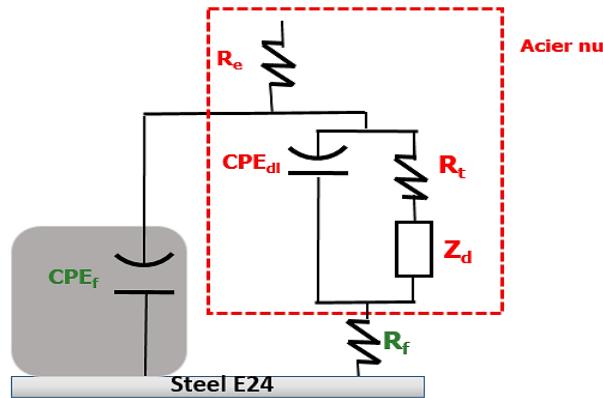


Figure IV.10 : Circuit électrique équivalent de l'acier revêtu au potentiel de corrosion  $E_{corr}$

### II.3.2 Ajustement des diagrammes d'impédance

Les circuits électriques équivalents présentés dans les figure IV.9 et figure IV.10, ont été utilisés pour ajuster les spectres d'impédance expérimentaux obtenus respectivement pour l'acier nu et l'acier revêtu. La figure IV.11 montre les diagrammes expérimentaux et ajustés pour les différents échantillons revêtus de différents types de couche. Dans tous les cas, l'ajustement avec les deux circuits électriques équivalents proposés pour l'acier nu ou revêtu est très satisfaisant confirmant ainsi la pertinence du choix des circuits représentant les interfaces étudiées.

L'ajustement des spectres d'impédance permet d'accéder aux caractéristiques du film ( $CPE_f$  ( $\alpha_f$  et  $Q_f$ ) et  $R_f$ ) ainsi que des processus faradique et diffusionnel ( $C_{dl}$  ( $\alpha_{dl}$  et  $Q_{dl}$ ),  $R_t$  et  $R_D$ ). Le tableau IV.3 regroupe les valeurs obtenues de ces paramètres pour l'acier nu ou revêtu de différentes couches.

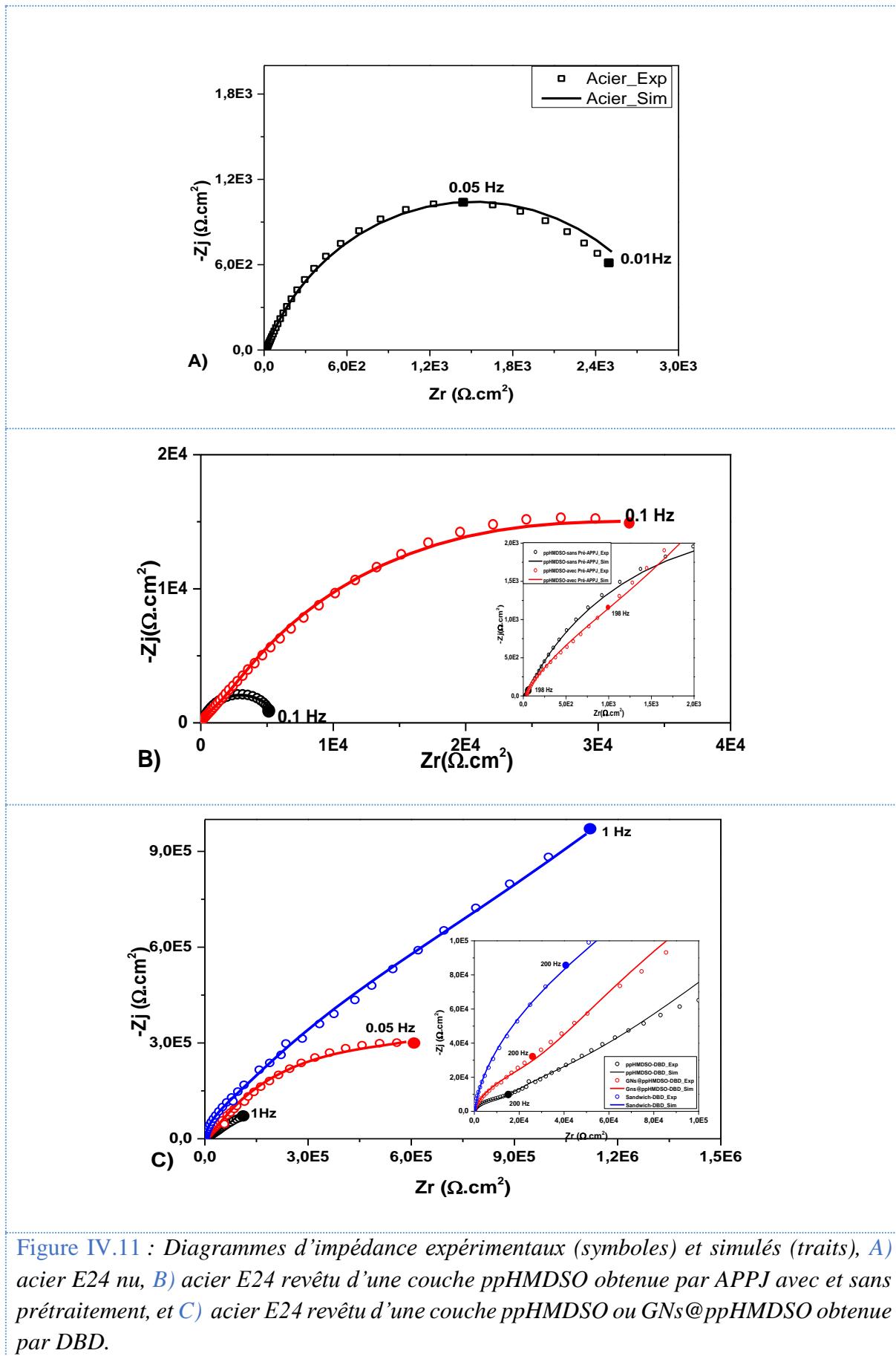


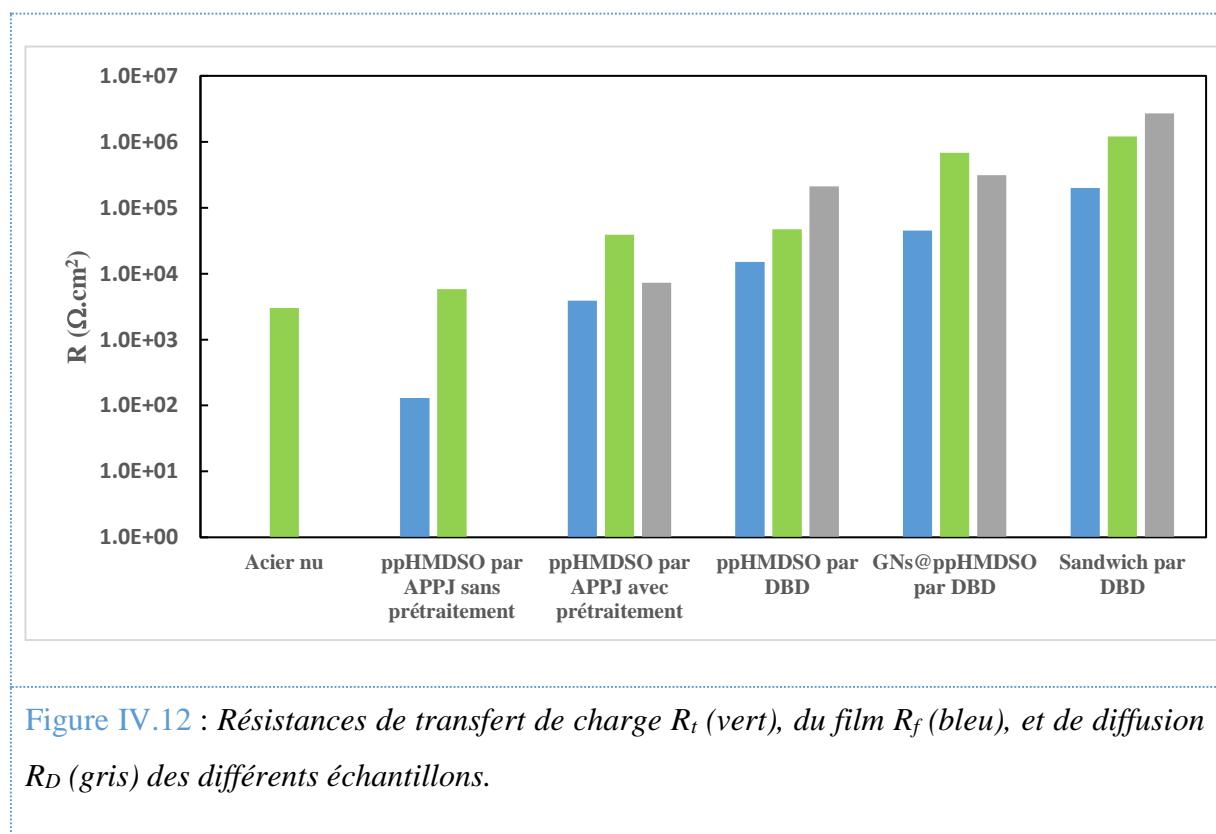
Figure IV.11 : Diagrammes d'impédance expérimentaux (symboles) et simulés (traits), A) acier E24 nu, B) acier E24 revêtu d'une couche ppHMDSO obtenue par APPJ avec et sans prétraitement, et C) acier E24 revêtu d'une couche ppHMDSO ou GNs@ppHMDSO obtenue par DBD.

**Tableau IV.3** : Paramètres obtenus à partir de l'analyse graphique des diagrammes d'impédance et de l'ajustement avec les circuits équivalents proposés.

Echantillon	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\delta_f$ (nm)	CPE <sub>f</sub>		$R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE <sub>dl</sub>		$R_t$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_D$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
			$\alpha_f$	$Q_f (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha)$		$\alpha_{dl}$	$Q_{dl} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha)$		
Acier nu	<b>14,7</b>	----	-	---	---	<b>0,77</b>	<b><math>9,2 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>3 \cdot 10^3</math></b>	<b>0</b>
APPJ ppHMDSO sans prétraitement	<b>19,8</b>	<b>4</b>	<b>0,77</b>	<b><math>3,5 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b><math>1,3 \cdot 10^2</math></b>	<b>0,76</b>	<b><math>2,0 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b><math>5,8 \cdot 10^3</math></b>	<b>0</b>
APPJ ppHMDSO avec prétraitement	<b>11,4</b>	<b>27,3</b>	<b>0,69</b>	<b><math>3,4 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>3,9 \cdot 10^3</math></b>	<b>0,70</b>	<b><math>4,3 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>3,9 \cdot 10^4</math></b>	<b><math>7,3 \cdot 10^3</math></b>
DBD ppHMDSO	<b>47</b>	<b>588</b>	<b>0,81</b>	<b><math>4,4 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>1,5 \cdot 10^4</math></b>	<b>0,70</b>	<b><math>6,3 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b><math>4,7 \cdot 10^4</math></b>	<b><math>2,1 \cdot 10^5</math></b>
DBD GNs@ppHMDSO	<b>32,8</b>	<b>552</b>	<b>0,86</b>	<b><math>2,5 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>4,5 \cdot 10^4</math></b>	<b>0,70</b>	<b><math>2,0 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b><math>6,8 \cdot 10^5</math></b>	<b><math>3,1 \cdot 10^5</math></b>
DBD sandwich	<b>22</b>	<b>563</b>	<b>0,93</b>	<b><math>1,0 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>2,0 \cdot 10^5</math></b>	<b>0,70</b>	<b><math>7,4 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>1,2 \cdot 10^6</math></b>	<b><math>2,7 \cdot 10^6</math></b>

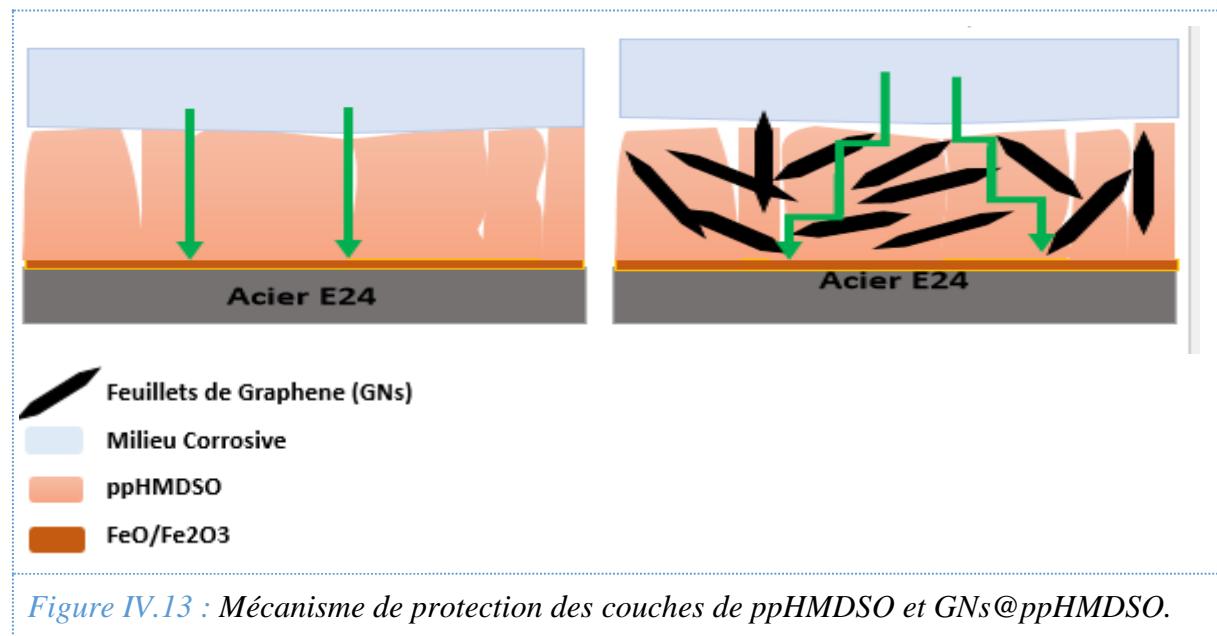
L'analyse des résultats obtenus lors de la simulation (Tab. IV.3, Fig. IV.12) montre que, comme attendu, la résistance du film  $R_f$  et la résistance de transfert de charge  $R_t$  augmentent avec l'amélioration du procédé de dépôt (prétraitement de surface, APPJ, DBD, couche sandwich) conduisant à des films plus adhérents et épais.

Dans les cas de l'acier nu ou revêtu d'une couche ppHMDSO déposée par APPJ sans prétraitement, la valeur obtenue pour la résistance de diffusion  $R_D$  est pratiquement nulle (de l'ordre de  $10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), suggérant que l'influence de la diffusion est négligeable dans les circuits électriques équivalents proposés. Lorsque la couche est déposée après un prétraitement, elle agit comme une barrière diffusionnelle, la résistance de diffusion  $R_D$  atteint des valeurs importantes et augmente avec l'amélioration du procédé de dépôt : de  $7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  dans le cas du film ppHMDSO développé par APPJ à  $1,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  pour la couche sandwich (Tab. IV.3 et Fig. IV.12).



L'ajout de graphène dans la structure ppHMDSO déposée par DBD à hauteur de 1% en masse, tout en gardant la même épaisseur estimée par SIE et par MEB de l'ordre de 570 nm, augmente la résistance du film  $R_f$  (de  $1,5 \cdot 10^4$  à  $4,5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), celle de la diffusion  $R_D$  (de  $2,1 \cdot 10^5$  à

$3,1.10^5 \Omega.cm^2$ ) et par conséquent la résistance de transfert de charge  $R_t$  (de  $4,7.10^4$  à  $6,8.10^5 \Omega.cm^2$ ). Cette évolution des résistances  $R_f$ ,  $R_D$  et  $R_t$  observée dans le cas du graphène pourrait donner des explications de la bonne efficacité de protection contre la corrosion des couches hybrides GNs@ppHMDSO. Comme le montre le schéma de la figure IV.13, les feuilles de graphène présents dans la couche ppHMDSO pourraient former une barrière supplémentaire à la diffusion des espèces du milieu corrosif vers la surface métallique et renforcent ainsi les performances anticorrosion du revêtement [127].



## Conclusion

L'analyse des données d'impédance obtenues pour l'acier nu et pour l'acier revêtu de différentes couches déposées par APPJ et DBD a démontré le rôle important du prétraitement par APPJ. Une simple couche de ppHMDSO déposée par DBD présente un comportement anticorrosion meilleur qu'une couche obtenue par APPJ grâce à son épaisseur importante et à sa capacité d'agir comme une barrière diffusionnelle. L'inclusion de graphène à hauteur de 1% en masse dans la couche polymère augmente l'effet barrière de la couche nanocomposite. Le dépôt de la couche nanocomposite entre deux couches polymère sous forme d'un sandwich, tout en gardant la même épaisseur, augmente d'avantage l'effet barrière du revêtement et assure une meilleure protection contre la corrosion de l'acier.

### III. COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE DE L'ALUMINIUM 2024 REVETU D'UNE COUCHE NANOCOMPOSITE SANDWICH

Cette partie du travail de thèse provient du fait que nous avons été encouragés, par les résultats obtenus en termes de la protection contre la corrosion de l'acier par les couches sandwich. Nous avons donc testé les mêmes revêtements sur un autre substrat à savoir l'alliage d'aluminium 2024 (AA2024), un test a été mené pendant 28 jours d'immersion dans la solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M.

De nos jours, de part de ses caractéristiques physiques, sa faible masse volumique ou ses propriétés mécaniques, l'alliage d'aluminium 2024 est l'un des alliages les plus utilisés comme matériau de structure dans plusieurs domaines, particulièrement dans celui de l'aéronautique [213,214]. Cependant, la composition chimique élémentaire de l'alliage d'aluminium 2024 qui contient plusieurs éléments comme le cuivre, le magnésium etc., rend sa microstructure hétérogène et très sensible aux phénomènes de corrosion, notamment la corrosion localisée, lors de son contact avec un milieu agressif.

Une des solutions proposées et qui fait l'objet de plusieurs études dans la littérature est la protection de cet alliage AA2024 par des revêtements polymères ou hybrides nanocomposites [12–15]. Différents procédés comme le sol-gel ou par polymérisation plasma basse pression ou à pression atmosphérique sont utilisés. Notamment les travaux de Mascagni *et al.* [219] qui portent sur la polymérisation plasma RF à basse pression de polymère HMDSO en présence de 50% d'oxygène, dont les résultats d'impédance électrochimique montrent que la résistance à la corrosion des alliages revêtus par une couche d'HMDSO, est deux fois supérieure à celle d'une barre de AA2024 nu.

Nous avons déposé les mêmes types de couches sandwich sur des barres de l'alliage d'aluminium 2024 par DBD plasma précédé par un prétraitement par jet de plasma d'air à pression atmosphérique. La figure VI.14 présente les diagrammes d'impédance, en deux représentations de Nyquist et de Bode, obtenus après exposition pendant 14 jours en solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M d'un échantillon AA2024 nu.

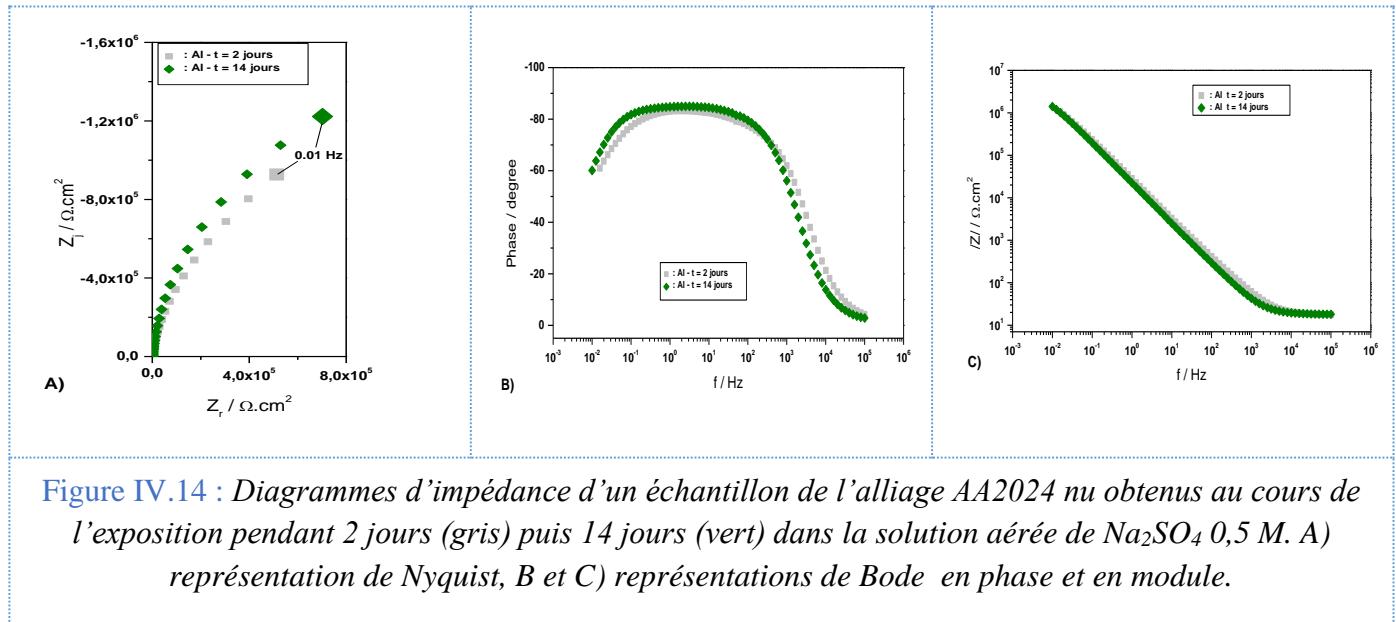
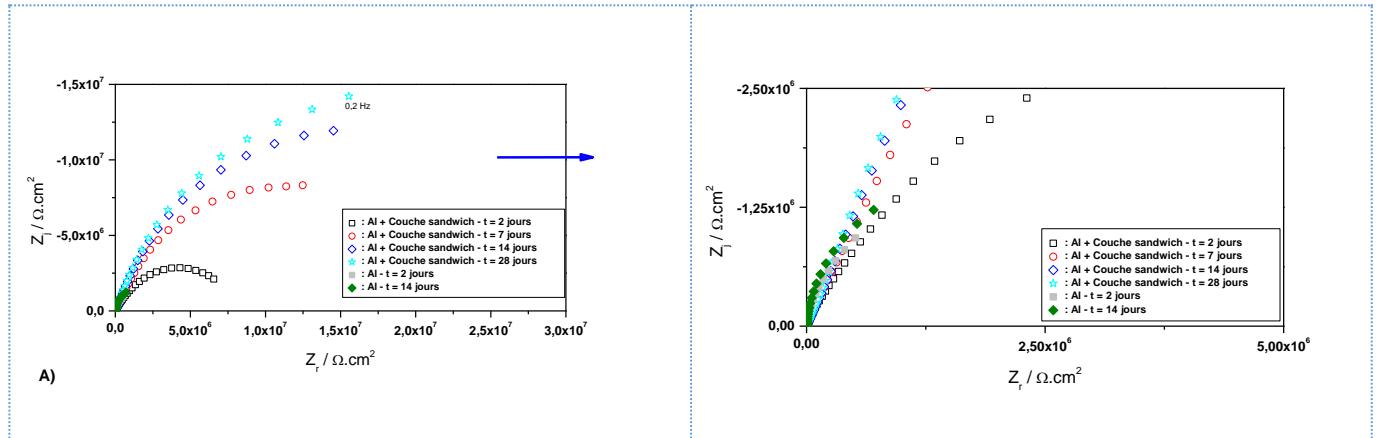
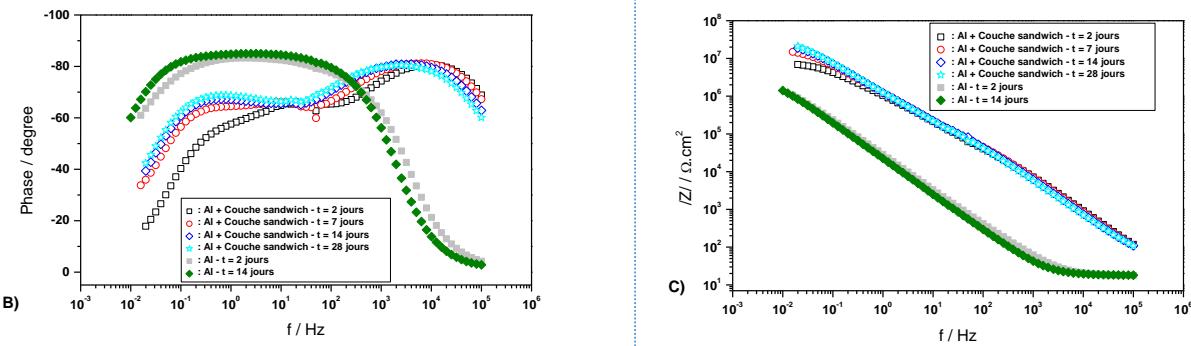


Figure IV.14 : Diagrammes d'impédance d'un échantillon de l'alliage AA2024 nu obtenus au cours de l'exposition pendant 2 jours (gris) puis 14 jours (vert) dans la solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. A) représentation de Nyquist, B et C) représentations de Bode en phase et en module.

Les diagrammes d'impédance de l'alliage AA2024 nu sont constitués d'une seule boucle capacitive (attribuée à la résistance de transfert de charge  $R_t$  en parallèle avec le  $\text{CPE}_{dl}$  de la capacité de la double couche) correspondant à une constante de temps qui ne varie pratiquement pas avec le temps.

La figure VI.15 présente les diagrammes d'impédance, en deux représentations de Nyquist et de Bode, obtenus après l'immersion pendant 28 jours en solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M d'un échantillon de l'alliage d'aluminium 2024 revêtu par une couche nanocomposite sous forme sandwich.





**Figure IV.15 :** Diagrammes d'impédance d'un échantillon de l'alliage AA2024 revêtu de couche sandwich développée par DBD obtenus au cours de l'immersion pendant 28 jours dans la solution aérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. A) représentation de Nyquist, B et C) représentations de Bode en phase et en module.

En ce qui concerne l'allure des diagrammes de l'échantillon AA2024 revêtu d'une couche nanocomposite sous forme sandwich, elle est similaire à celle d'un échantillon d'acier E24 revêtu décrite plus haut (cf., section II.2). En plus de la constante de temps liée au processus faradique, une deuxième constante de temps, apparue en haute fréquence dans le domaine de  $10^5 - 10^2$  Hz (figure IV.15, B), est la signature du revêtement (attribuée à la résistance du film  $R_f$  en parallèle avec le CPE<sub>f</sub> du film). Le module basse fréquence de l'échantillon revêtu ( $2.10^7 \Omega\text{.cm}^2$ , figure IV.15 C) est un ordre de grandeur plus important que celui de l'échantillon nu ( $2.10^6 \Omega\text{.cm}^2$ , figure IV.14 C) indiquant une bonne protection anticorrosion du revêtement sandwich qui reste intacte au cours de l'essai.

## Conclusion

Dans ce chapitre, l'analyse des diagrammes d'impédance des échantillons d'acier E24 revêtus de films polymères de ppHMDSO ou de couches nanocomposites de GNs@ppHMDSO déposés grâce à deux réacteurs de plasma à pression atmosphérique différents a été présentée. Le rôle important de l'activation de surface de l'acier par un prétraitement par jet de plasma a été mis en évidence par la comparaison d'échantillons revêtus de la même couche avec et sans prétraitement. Cette activation, qui est probablement due à l'interaction des espèces à caractère très oxydant du plasma, identifiées par SEO, avec la surface de l'acier, nettoie la surface et génère une couche d'oxyde épaisse et stable qui favoriserait des sites d'accrochage et améliore l'adhérence à l'interface revêtements/substrat. L'analyse des résultats obtenus par SIE montre l'amélioration de la résistance à la corrosion enregistrée pour les couches nanocomposites à base de graphène à hauteur de 1% en masse en comparaison avec des simples couches de

polymère. Un modèle de circuit électrique équivalent représentant l'interface métal/revêtement/électrolyte a été proposé et la simulation des diagrammes d'impédance expérimentaux avec ce modèle est satisfaisante.

En conclusion, les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique ont mis en évidence l'augmentation de l'effet protecteur contre la corrosion avec l'incorporation de graphène dans les revêtements et avec un prétraitement. Pour améliorer davantage la protection, nous avons également développé des couches « sandwich » en déposant nos revêtements composites entre deux couches de siloxane sans graphène ; augmentant au final la résistance au transfert de charge de 3 ordres de grandeur par rapport à l'acier E24 nu et d'un ordre de grandeur par rapport à l'aluminium 2024 nu.

En perspectives et suite aux résultats prometteurs de la protection anticorrosion obtenue pour les couches sandwich, nous avons montré que ces revêtements déposés sur l'alliage d'aluminium 2024 présentent toutes les qualités barrière anticorrosion d'un candidat pour remplacer les revêtements à base de chromate.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif général de ce travail de thèse a été de développer de nouveaux revêtements nanocomposites à base de siloxane et de graphène par procédés plasmas à pression atmosphérique pour la protection de métaux contre la corrosion. Une stratégie spécifique a été mise en œuvre dans le cadre de ces travaux, et consiste à atomiser une suspension colloïdale polymérisable via un nébuliseur vers la zone de décharge plasma. Nous avons d'abord étudié les conditions régissant l'obtention d'une suspension colloïdale stable permettant une bonne dispersion des nanofeUILLETS de graphène dans le précurseur (Hexamethyldisiloxane, HMDSO). Puis, nous avons optimisé les paramètres expérimentaux de dépôt dans les deux réacteurs plasmas (DBD et APPJ) utilisés pour obtenir ces revêtements. Enfin, nous avons caractérisé les propriétés physico-chimiques et morphologiques des revêtements composites obtenus ainsi que leur propriété de protection contre la corrosion sur des substrats d'acier E24 et d'alliage d'aluminium 2024.

La première difficulté rencontrée au cours de ce travail a été d'introduire les feUILLETS de graphène, ainsi que le siloxane d'une manière homogène dans la décharge. Pour y parvenir, nous avons préparé des suspensions colloïdales en dispersant les feUILLETS de graphène dans le précurseur HMDSO par ultrason, en ajoutant 10% d'éthanol pour obtenir une suspension stable pendant plusieurs heures. Nous avons également travaillé sur l'injection de cette solution en étudiant l'hydrodynamique par simulation et en imprimant en 3D une buse d'injection spécifique pour le réacteur DBD.

Deux réacteurs plasmas, DBD et APPJ, ainsi que différents gaz (Ar, N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) ont été utilisés dans ce travail, afin de balayer largement les conditions opératoires de dépôt et obtenir les meilleurs revêtements. Nous avons d'abord étudié la formation des films par spray de siloxane sans graphène dans les décharges. Les paramètres optimisés permettent d'obtenir des couches à caractère hydrophobe avec une morphologie et une épaisseur homogène (de 150 nm à 500 nm) sur toute la surface des échantillons traités. Les spectres d'analyse infrarouge et XPS montrent que les revêtements obtenus avec DBD contiennent plus de carbone que ceux déposés par APPJ, car ces plasmas possèdent des propriétés très différentes.

Ensuite pour la croissance des couches nanocomposites, le graphène a été ajouté et dispersé dans les solutions. Les clichés obtenus par MEB montrent clairement l'élaboration de couches

nanocomposites à base de feuillets de graphène incorporés dans une matrice de polymère ppHMDSO. Compte tenu du faible pourcentage massique de graphène introduit (0,1 à 1%) avec le précurseur, nous avons pu constater, que la graphène n'affecte pas la composition des couches de siloxane, et donc la chimie de plasma ne semble pas modifiée.

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées sur les revêtements nanocomposites. L'analyse des modes de phonons démontre bien l'existence de graphène dans les couches nanocomposites avec l'apparition des trois modes de phonon caractéristiques du graphène. Les analyses Raman permettent également de mettre en évidence l'existence d'interactions et de transfert de charge entre la matrice de polymère ppHMDSO et les feuillets de graphène. De plus, les analyses par ellipsométrie montrent que les feuillets de graphène ont pour effet de diminuer la porosité des couches, ce qui est bénéfique pour les propriétés anticorrosion.

Avant d'appliquer les revêtements nanocomposites sur des substrats d'acier E24, un prétraitement par plasma d'air (APPJ) est nécessaire pour éliminer finement la couche de contamination de surface, créer des sites d'accroche et ainsi améliorer l'adhérence des dépôts. De plus, nous avons constaté que ce prétraitement augmente l'état d'oxydation du fer en surface.

Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique ont mis en évidence l'augmentation de l'effet protecteur contre la corrosion avec l'incorporation de graphène dans les revêtements et avec un prétraitement. Pour améliorer davantage la protection, nous avons également développé des couches « sandwich » en déposant nos revêtements composites entre deux couches de siloxane sans graphène ; augmentant au final la résistance au transfert de charge de 3 ordres de grandeur par rapport à l'acier E24 nu et d'un ordre de grandeur par rapport à l'aluminium 2024 nu.

En parallèle de ces mesures de protection contre la corrosion, des tests mécaniques ont été effectués par nano-indentation dans l'objectif d'évaluer le comportement mécanique des revêtements déposés. Comme nous l'avions supposé, la structure nanocomposite montre une amélioration de la dureté et du module élastique en fonction du pourcentage massique de graphène ajouté dans la matrice polymère.

Les perspectives de ce travail s'étendent sur l'ensemble des volets traités. Dans un premier temps il serait intéressant de comparer les résultats avec de l'oxyde de graphène, non conducteur, pour d'une part améliorer la stabilité de la suspension colloïdale sans ajout d'éthanol, et d'autre part de mieux comprendre le rôle protecteur du graphène contre la

corrosion, notamment déterminer si la conductivité joue un rôle. Le graphène introduit par la nébulisation à partir de la solution colloïdale dans cette étude conduit à une répartition aléatoire du graphène dans la couche de ppHMDSO. Il serait donc très intéressant de mesurer l'anisotropie optique des couches de GNs@ppHMDSO par ellipsométrie pour qualifier l'orientation moyenne des feuillets de graphène afin de confirmer le rôle barrière diffusionnelle des feuillets de graphène. Par ailleurs, d'autres matrices polymères peuvent être également déposés par plasma à partir d'autres précurseurs pour augmenter l'hydrophobicité des dépôts et éventuellement réduire encore davantage la porosité. Le procédé APPJ est particulièrement adapté pour les applications industrielles qui consistent à traiter des objets en 3D, il serait donc très intéressant de pouvoir optimiser davantage les couches obtenues avec cette technique pour les applications de la protection contre la corrosion. Enfin, le suivi de corrosion pourrait être effectué sur des durées plus longues (durée de deux à trois mois) et des observations morphologiques et chimiques des surfaces après corrosion permettraient d'avoir une meilleure image des mécanismes de protection contre la corrosion de ces revêtements. Il serait également intéressant de réaliser des essais de nano-indentation cyclique pour tester la fatigue des revêtements et approfondir l'étude de leurs propriétés mécaniques.

## REFERENCES

- [1] Lee J-Y, Zhang Q, Emrick T, Crosby AJ. 2-lee et al. *Macromolecules* 2006;39:7392–7396.
- [2] Crosby AJ, Lee J. *Polymer Nanocomposites: The “Nano” Effect on Mechanical Properties*. *Polymer Reviews* 2007;47:217–29. <https://doi.org/10.1080/15583720701271278>.
- [3] Niihara K, Nakahira A, Sekino T. 3-Niihara et al. *MRS Online Proceedings Library Archive* 1992;286.
- [4] Veprek S, Argon AS. 5- S. Veprek. *Surface and Coatings Technology* 2001;146:175–182.
- [5] Provenzano V, Holtz RL. 4-Provenzano V. *Materials Science and Engineering: A* 1995;204:125–134.
- [6] Cantor B, Allen CM, Dunin-Borkowski R, Green MH, Hutchinson JL, O'Reilly KAQ, et al. 6- B. Cantor,. *Scripta Materialia* 2001;44:2055–2059.
- [7] Gusev AI. 7- A.I. Gusev,. *Physics-Uspekhi* 1998;41:49.
- [8] Maya L, Allen WR, Glover AL, Mabon JC. 8- Maya L. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 1995;13:361–365.
- [9] Onishi T, Iwamura E, Takagi K, Yoshikawa K. 9- Onishi Takashi. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 1996;14:2728–2735.
- [10] Zhao G, Zhang Q, Zheng Z, Zhang Y, Yan B. 10-Zhao Guannan. *Physica B: Condensed Matter* 2016;484:48–52.
- [11] Li YS, Shimada S, Kiyono H, Hirose A. 11- Y.S. Li stability ther. *Acta Materialia* 2006;54:2041–2048.
- [12] Li YS, Shimada S. 12- Y.S. Li corrosion. *Surface and Coatings Technology* 2006;201:1160–1165.
- [13] Li YS, Shimada S. 13- Y.S. Li corrosion. *Journal of the American Ceramic Society* 2005;88:2966–2969.
- [14] Stathopoulos V, Sadykov V, Pavlova S, Bespalko Y, Fedorova Y, Bobrova L, et al. 14- V. Sadykov et al. *Surface and Coatings Technology* 2016;295:20–28.
- [15] Grigoriev SN, Fominski VY, Romanov RI, Volosova MA, Shelyakov AV. 14- Fominski et al. *Thin Solid Films* 2015;592:175–181.
- [16] Kiesler D, Bastuck T, Kennedy MK, Kruis FE. 15- F.E Kruis et al. *Aerosol Science and Technology* 2019;1–17.
- [17] Del Frari D, Bour J, Bardon J, Buchheit O, Arnoult C, Ruch D. Hybrid layers deposited by an atmospheric pressure plasma process for corrosion protection of galvanized steel. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2010;10:2611–2619.
- [18] Chou TP, Chandrasekaran C, Cao GZ. 18- Chou et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2003;26:321–327.
- [19] Brinker CJ, Hurd AJ, Schunk PR, Frye GC, Ashley CS. Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1992;147:424–436.

- [20] Dislich H. Dislich, H. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1983;57:371–388.
- [21] Segal DL. Segal, D, L. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1984;63:183–191.
- [22] Brinker CJ, Scherer GW. *Brinker*. Academic press; 2013.
- [23] Pierre AC. Pierre Alain C. vol. 1. Springer Science & Business Media; 2013.
- [24] Hench LL, West JK. hENCH LARRY. *Chemical Reviews* 1990;90:33–72.
- [25] Wojcik AB, Klein LC. Wojcik Anna B. *Applied Organometallic Chemistry* 1997;11:129–135.
- [26] Sanchez C, Soler-Illia G de A, Ribot F, Lalot T, Mayer CR, Cabuil V. SAnchez. *Chemistry of Materials* 2001;13:3061–3083.
- [27] Wright JD, Sommerdijk NA. *Sol-gel materials: chemistry and applications*. CRC press; 2018.
- [28] Peng S, Zhao W, Li H, Zeng Z, Xue Q, Wu X. Peng spin coating. *Applied Surface Science* 2013;276:284–290.
- [29] Figueira RB, Silva CJ, Pereira EV, Salta MM. Figueira dip coating. *Journal of The Electrochemical Society* 2013;160:C467–C479.
- [30] Osborne JH. Osborne, JH,. *Progress in Organic Coatings* 2001;41:280–286.
- [31] Chou TP, Chandrasekaran C, Limmer SJ, Seraji S, Wu Y, Forbess MJ, et al. CHOU ET AL. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001;290:153–162.
- [32] Kumar SA, Alagar M, Mohan V. kUMAR. S. *Journal of Materials Engineering and Performance* 2002;11:123–129.
- [33] Mascia L, Prezzi L, Wilcox GD, Lavorgna M. Molybdate doping of networks in epoxy–silica hybrids: Domain structuring and corrosion inhibition. *Progress in Organic Coatings* 2006;56:13–22.
- [34] Wang H, Akid R. Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anti-corrosion sol–gel coatings on mild steel. *Corrosion Science* 2008;50:1142–1148.
- [35] Metroke TL, Gandhi JS, Apblett A. Corrosion resistance properties of Ormosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy. *Progress in Organic Coatings* 2004;50:231–246.
- [36] Khramov AN, Balbyshev VN, Kasten LS, Mantz RA. Sol–gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys. *Thin Solid Films* 2006;514:174–181.
- [37] Figueira R, Fontinha I, Silva C, Pereira E. Hybrid sol–gel coatings: smart and green materials for corrosion mitigation. *Coatings* 2016;6:12.
- [38] Tiringer U, Durán A, Castro Y, Milošev I. Self-Healing Effect of Hybrid Sol-Gel Coatings Based on GPTMS, TEOS, SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Ce (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Applied on Aluminum Alloy 7075-T6. *Journal of The Electrochemical Society* 2018;165:C213–C225.
- [39] Powell CF, Oxley JH, Blocher JM, Klerer J. Vapor deposition. *Journal of The Electrochemical Society* 1966;113:266C–269C.
- [40] Westwood WD. Sputter deposition processes. *MRS Bulletin* 1988;13:46–51.
- [41] Kluth O, Schöpe G, Hüpkes J, Agashe C, Müller J, Rech B. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour. *Thin Solid Films* 2003;442:80–85.

- [42] Droles SR, Kodas TT, Hampden-Smith MJ. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, Springer; 1997, p. 579–603.
- [43] Patscheider J. Nanocomposite hard coatings for wear protection. *MRS Bulletin* 2003;28:180–183.
- [44] Zhang X, Jiang J, Yuqiao Z, Lin J, Wang F, Moore JJ. Effect of carbon on TiAlCN coatings deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 2008;203:594–597.
- [45] Zehnder T, Patscheider J. Nanocomposite TiC/a-C: H hard coatings deposited by reactive PVD. *Surface and Coatings Technology* 2000;133:138–144.
- [46] Zhang S, Bui XL, Fu Y. Magnetron-sputtered nc-TiC/aC (Al) tough nanocomposite coatings. *Thin Solid Films* 2004;467:261–266.
- [47] Veprek S, Argon AS, Zhang RF. Origin of the hardness enhancement in superhard nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ultrahard nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiSi<sub>2</sub> nanocomposites. *Philosophical Magazine Letters* 2007;87:955–966.
- [48] Joseph MC, Tsotsos C, Baker MA, Kench PJ, Rehholz C, Matthews A, et al. Characterisation and tribological evaluation of nitrogen-containing molybdenum–copper PVD metallic nanocomposite films. *Surface and Coatings Technology* 2005;190:345–356.
- [49] Audronis M, Leyland A, Kelly PJ, Matthews A. Audronis et al., 2008. *Applied Physics A* 2008;91:77–86.
- [50] Ahmed MS, Munroe P, Jiang Z-T, Zhao X, Rickard W, Zhou Z, et al. Corrosion behaviour of nanocomposite TiSiN coatings on steel substrates. *Corrosion Science* 2011;53:3678–3687.
- [51] Lukaszkowicz K, Dobrzański LA, Sondor J. Microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of nanocomposite coatings deposited by PVD technology. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, IntechOpen; 2011.
- [52] Barshilia HC, Deepthi B, Rajam KS. Deposition and characterization of TiAlN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> superhard nanocomposite coatings prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering. *Vacuum* 2006;81:479–88. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.07.003>.
- [53] Yu L, Zhao H, Xu J. Mechanical, tribological and corrosion performance of WBN composite films deposited by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science* 2014;315:380–6. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.170>.
- [54] Boufendi L, Bouchoule A, Hbid T. Electrical characterization and modeling of a dust forming plasma in a radio frequency discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 1996;14:572–576.
- [55] Bouchoule A, Plain A, Boufendi L, Blondeau JP, Laure C. Particle generation and behavior in a silane-argon low-pressure discharge under continuous or pulsed radio-frequency excitation. *Journal of Applied Physics* 1991;70:1991–2000.
- [56] Cabarrocas PR, Morral AF, Lebib S, Poissant Y. Plasma production of nanocrystalline silicon particles and polymorphous silicon thin films for large-area electronic devices. *Pure and Applied Chemistry* 2002;74:359–367.

- [57] Yang WJ, Choa Y-H, Sekino T, Shim KB, Niihara K, Auh KH. Structural characteristics of diamond-like nanocomposite films grown by PECVD. *Materials Letters* 2003;57:3305–10. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00053-3).
- [58] Santra TS, Liu CH, Bhattacharyya TK, Patel P, Barik TK. Characterization of diamond-like nanocomposite thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* 2010;107:124320.
- [59] Cloutier M, Turgeon S, Busby Y, Tatoulian M, Pireaux J-J, Mantovani D. Controlled Distribution and Clustering of Silver in Ag-DLC Nanocomposite Coatings Using a Hybrid Plasma Approach. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016;8:21020–7. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06614>.
- [60] Venkatesh M, Taktak S, Meletis EI. Synthesis of Ag-doped hydrogenated carbon thin films by a hybrid PVD–PECVD deposition process. *Bulletin of Materials Science* 2014;37:1669–1676.
- [61] Jo YJ, Zhang TF, Son MJ, Kim KH. Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped DLC films by a hybrid PVD/PECVD process. *Applied Surface Science* 2018;433:1184–91. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.151>.
- [62] Hao S, Delley B, Veprek S, Stampfl C. Veprek et al., 2006. *Physical Review Letters* 2006;97:086102.
- [63] Vaz F, Rebouta L, Goudeau P, Pacaud J, Garem H, Riviere JP, et al. Vaz et al., 2000. *Surface and Coatings Technology* 2000;133:307–313.
- [64] Cheng YH, Browne T, Heckerman B, Meletis EI. Cheng et al., 2010. *Surface and Coatings Technology* 2010;204:2123–2129.
- [65] Bardon J, Bour J, Del Frari D, Arnoult C, Ruch D. Dispersion of Cerium-Based Nanoparticles in an Organosilicon Plasma Polymerized Coating: Effect on Corrosion Protection. *Plasma Processes and Polymers* 2009;6:S655–S659.
- [66] Fanelli F, Mastrangelo AM, Fracassi F. Aerosol-assisted atmospheric cold plasma deposition and characterization of superhydrophobic organic–inorganic nanocomposite thin films. *Langmuir* 2014;30:857–865.
- [67] Siemens W. Ozonisator Poggendorffs. *Ann Phys Chem* 1857;102:66.
- [68] Massines F, Gouda G. A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1998;31:3411.
- [69] Massines F, Gouda G, Gherardi N, Duran M, Croquesel E. The role of dielectric barrier discharge atmosphere and physics on polypropylene surface treatment. *Plasmas and Polymers* 2001;6:35–49.
- [70] Gherardi N, Martin S, Massines F. A new approach to SiO<sub>2</sub> deposit using a N<sub>2</sub>-SiH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>O glow dielectric barrier-controlled discharge at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2000;33:L104.
- [71] Martin S, Massines F, Gherardi N, Jimenez C. Atmospheric pressure PE-CVD of silicon based coatings using a glow dielectric barrier discharge. *Surface and Coatings Technology* 2004;177:693–698.
- [72] Massines F, Gherardi N, Fornelli A, Martin S. Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge. *Surface and Coatings Technology* 2005;200:1855–1861.

- [73] Kogelschatz U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 2003;23:1–46.
- [74] Fridman A, Chirokov A, Gutsol A. Non-thermal atmospheric pressure discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2005;38:R1.
- [75] Chirokov A, Gutsol A, Fridman A. Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges. *Pure and Applied Chemistry* 2005;77:487–495.
- [76] Wagner H-E, Brandenburg R, Kozlov KV, Sonnenfeld A, Michel P, Behnke JF. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment. *Vacuum* 2003;71:417–436.
- [77] Becker KH, Kogelschatz U, Schoenbach KH, Barker RJ. Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure. CRC press; 2004.
- [78] Bartnikas R. Note on ac Discharges between Metallic-Dielectric Electrodes in Helium. *Journal of Applied Physics* 1969;40:1974–1976.
- [79] Kanazawa S, Kogoma M, Moriwaki T, Okazaki S. Stable glow plasma at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1988;21:838.
- [80] Massines F, Rabehi A, Decomps P, Gadri RB, Séguir P, Mayoux C. Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier. *Journal of Applied Physics* 1998;83:2950–2957.
- [81] Trunec D, Brablec A, Št'astný F. Experimental study of atmospheric pressure glow discharge. *Contributions to Plasma Physics* 1998;38:435–445.
- [82] Okazaki S, Kogoma M, Uehara M, Kimura Y. Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1993;26:889.
- [83] Buss K. Die elektrodenlose Entladung nach Messung mit dem Kathodenoszillographen. *Electrical Engineering (Archiv Fur Elektrotechnik)* 1932;26:261–265.
- [84] Yokoyama T, Kogoma M, Moriwaki T, Okazaki S. The mechanism of the stabilisation of glow plasma at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1990;23:1125.
- [85] Gherardi N, Gouda G, Gat E, Ricard A, Massines F. Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas. *Plasma Sources Science and Technology* 2000;9:340.
- [86] Israelachvili JN, Wennerstroem H. Entropic forces between amphiphilic surfaces in liquids. *The Journal of Physical Chemistry* 1992;96:520–531.
- [87] Russel WB, Russel WB, Saville DA, Schowalter WR. *Colloidal dispersions*. Cambridge university press; 1991.
- [88] Wiese GR, Healy TW. Effect of particle size on colloid stability. *Transactions of the Faraday Society* 1970;66:490–499.
- [89] Hunter RJ. *Foundations of colloid science*. Oxford university press; 2001.
- [90] Israelachvili JN. *Intermolecular and surface forces*. Academic press; 2011.
- [91] Lee YS, Wagner NJ. Dynamic properties of shear thickening colloidal suspensions. *Rheologica Acta* 2003;42:199–208.

- [92] Maranzano BJ, Wagner NJ. The effects of particle size on reversible shear thickening of concentrated colloidal dispersions. *The Journal of Chemical Physics* 2001;114:10514–10527.
- [93] Hansen CM. Hansen solubility parameters: a user's handbook. CRC press; 2002.
- [94] Abbott S, Hansen CM. Hansen solubility parameters in practice. Hansen-Solubility; 2008.
- [95] Crosson RC, Abrahams HJ. Colloidal metals in nonaqueous solvents—By the Bredig method. *Journal of Chemical Education* 1946;23:289.
- [96] Higashitani K, Yoshida K, Tanise N, Murata H. Dispersion of coagulated colloids by ultrasonication. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1993;81:167–175.
- [97] Dembele A, Rahman M, Reid I, Twomey B, MacElroy JM, Dowling DP. Deposition of hybrid organic–inorganic composite coatings using an atmospheric plasma jet system. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2011;11:8730–8737.
- [98] Boscher ND, Choquet P, Duday D, Kerbellec N, Lambrechts J-C, Maurau R. Luminescent lanthanide-based hybrid coatings deposited by atmospheric pressure plasma assisted chemical vapour deposition. *Journal of Materials Chemistry* 2011;21:18959–18961.
- [99] Uygun A, Oksuz L, Yavuz AG, Guleç A, Sen S. Characteristics of nanocomposite films deposited by atmospheric pressure uniform RF glow plasma. *Current Applied Physics* 2011;11:250–254.
- [100] Profili J, Levasseur O, Blaisot J-B, Koronai A, Stafford L, Gherardi N. Nebulization of nanocolloidal suspensions for the growth of nanocomposite coatings in dielectric barrier discharges. *Plasma Processes and Polymers* 2016;13:981–989.
- [101] Profili J, Levasseur O, Naudé N, Chaneac C, Stafford L, Gherardi N. Influence of the voltage waveform during nanocomposite layer deposition by aerosol-assisted atmospheric pressure Townsend discharge. *Journal of Applied Physics* 2016;120:053302.
- [102] Schutze A, Jeong JY, Babayan SE, Park J, Selwyn GS, Hicks RF. The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. *IEEE Transactions on Plasma Science* 1998;26:1685–1694.
- [103] Herrmann HW, Henins I, Park J, Selwyn GS. Decontamination of chemical and biological warfare (CBW) agents using an atmospheric pressure plasma jet (APPJ). *Physics of Plasmas* 1999;6:2284–2289.
- [104] Selwyn GS, Herrmann HW, Park J, Henins I. Materials Processing Using an Atmospheric Pressure, RF-Generated Plasma Source. *Contributions to Plasma Physics* 2001;41:610–619.
- [105] Humud HR, Abass AK, Wheeb Z. Characteristic of Silver\$\backslash\$backslash\$polyaniline nanocomposite thin films prepared by aerosol assisted dielectric barrier discharge plasma jet polymerization. *Asian Journal of Applied Science and Engineering* 2014;3:287–294.
- [106] Liguori A, Traldi E, Toccaceli E, Laurita R, Pollicino A, Focarete ML, et al. Co-Deposition of Plasma-Polymerized Polyacrylic Acid and Silver Nanoparticles for the Production of Nanocomposite Coatings Using a Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jet. *Plasma Processes and Polymers* 2016;13:623–632.

- [107] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2004;306:666–669.
- [108] Novoselov KS, Geim AK, Morozov Sv, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva Iv, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 2005;438:197.
- [109] Gao L, Guest JR, Guisinger NP. Epitaxial graphene on Cu (111). *Nano Letters* 2010;10:3512–3516.
- [110] Sutter PW, Flege J-I, Sutter EA. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials* 2008;7:406–411.
- [111] Salvatat J-P, Bonard J-M, Thomson NH, Kulik AJ, Forro L, Benoit W, et al. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A* 1999;69:255–260.
- [112] Ruoff RS, Lorents DC. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon* 1995;33:925–930.
- [113] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008;321:385–388.
- [114] Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters* 2008;8:902–907.
- [115] Prasher R. Graphene spreads the heat. *Science* 2010;328:185–186.
- [116] Cresti A, Nemec N, Biel B, Niebler G, Triozon F, Cuniberti G, et al. Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials. *Nano Research* 2008;1:361–394.
- [117] Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials* 2010;22:3906–3924.
- [118] Aneja KS, Bohm S, Khanna AS, Bohm HM. Graphene based anticorrosive coatings for Cr (VI) replacement. *Nanoscale* 2015;7:17879–17888.
- [119] Chen S, Brown L, Levendorf M, Cai W, Ju S-Y, Edgeworth J, et al. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy. *ACS Nano* 2011;5:1321–1327.
- [120] Hsieh Y-P, Hofmann M, Chang K-W, Jhu JG, Li Y-Y, Chen KY, et al. Complete corrosion inhibition through graphene defect passivation. *ACS Nano* 2013;8:443–448.
- [121] Park JH, Park JM. Electrophoretic deposition of graphene oxide on mild carbon steel for anti-corrosion application. *Surface and Coatings Technology* 2014;254:167–174.
- [122] Jiang K, Li J, Liu J. Electrochemical codeposition of graphene platelets and nickel for improved corrosion resistant properties. *RSC Advances* 2014;4:36245–36252.
- [123] Liu J, Hua L, Li S, Yu M. Graphene dip coatings: An effective anticorrosion barrier on aluminum. *Applied Surface Science* 2015;327:241–245.
- [124] Li X, Zhu Y, Cai W, Borysiak M, Han B, Chen D, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Letters* 2009;9:4359–4363.
- [125] Raman RS, Banerjee PC, Lobo DE, Gullapalli H, Sumandasa M, Kumar A, et al. Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating. *Carbon* 2012;50:4040–4045.
- [126] Prasai D, Tuberquia JC, Harl RR, Jennings GK, Bolotin KI. Graphene: corrosion-inhibiting coating. *ACS Nano* 2012;6:1102–1108.

- [127] Ding R, Li W, Wang X, Gui T, Li B, Han P, et al. A brief review of corrosion protective films and coatings based on graphene and graphene oxide. *Journal of Alloys and Compounds* 2018;764:1039–55. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.133>.
- [128] Chang C-H, Huang T-C, Peng C-W, Yeh T-C, Lu H-I, Hung W-I, et al. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites. *Carbon* 2012;50:5044–5051.
- [129] Qi K, Sun Y, Duan H, Guo X. A corrosion-protective coating based on a solution-processable polymer-grafted graphene oxide nanocomposite. *Corrosion Science* 2015;98:500–506.
- [130] Xia W, Xue H, Wang J, Wang T, Song L, Guo H, et al. Functionized graphene serving as free radical scavenger and corrosion protection in gamma-irradiated epoxy composites. *Carbon* 2016;101:315–323.
- [131] Sun W, Wang L, Wu T, Pan Y, Liu G. Inhibited corrosion-promotion activity of graphene encapsulated in nanosized silicon oxide. *Journal of Materials Chemistry A* 2015;3:16843–16848.
- [132] Yu K, Wang M, Qian K, Lu X, Sun J. The synergy effect of Graphene/SiO<sub>2</sub> hybrid materials on reinforcing and toughening epoxy resin. *Fibers and Polymers* 2016;17:453–459.
- [133] Li Y, Yang Z, Qiu H, Dai Y, Zheng Q, Li J, et al. Self-aligned graphene as anticorrosive barrier in waterborne polyurethane composite coatings. *Journal of Materials Chemistry A* 2014;2:14139–14145.
- [134] Hayatgheib Y, Ramezanadeh B, Kardar P, Mahdavian M. A comparative study on fabrication of a highly effective corrosion protective system based on graphene oxide-polyaniline nanofibers/epoxy composite. *Corrosion Science* 2018;133:358–373.
- [135] A37.pdf n.d.
- [136] Fundimol - Observations and applications.pdf n.d.
- [137] Graham T. X. Liquid diffusion applied to analysis. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 1861;183–224.
- [138] Koch CC. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities. *Nanostructured Materials* 1997;9:13–22.
- [139] Olhero SM, Ferreira JMF. Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions. *Powder Technology* 2004;139:69–75.
- [140] Arbain R, Othman M, Palaniandy S. Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling. *Minerals Engineering* 2011;24:1–9.
- [141] Mandzy N, Grulke E, Druffel T. Breakage of TiO<sub>2</sub> agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions. *Powder Technology* 2005;160:121–126.
- [142] Liang J, Huang Y, Zhang L, Wang Y, Ma Y, Guo T, et al. Molecular-level dispersion of graphene into poly (vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites. *Advanced Functional Materials* 2009;19:2297–2302.
- [143] Yuan GD, Zhang WJ, Yang Y, Tang YB, Li YQ, Wang JX, et al. Graphene sheets via microwave chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters* 2009;467:361–364.
- [144] Chen L-Y, Konishi H, Fehrenbacher A, Ma C, Xu J-Q, Choi H, et al. Novel nanoprocessing route for bulk graphene nanoplatelets reinforced metal matrix nanocomposites. *Scripta Materialia* 2012;67:29–32.

- [145] Yotsumoto H, Yoon R-H. Application of extended DLVO theory: II. Stability of silica suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 1993;157:434–441.
- [146] Behrens SH, Christl DI, Emmerzael R, Schurtenberger P, Borkovec M. Charging and aggregation properties of carboxyl latex particles: Experiments versus DLVO theory. *Langmuir* 2000;16:2566–2575.
- [147] Hernandez Y, Lotya M, Rickard D, Bergin SD, Coleman JN. Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery. *Langmuir* 2009;26:3208–3213.
- [148] Dembele A, Rahman M, Reid I, Twomey B, MacElroy JM, Dowling DP. Deposition of hybrid organic–inorganic composite coatings using an atmospheric plasma jet system. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2011;11:8730–8737.
- [149] Kuzmin D. Introduction to computational fluid dynamics. University of Dortmund, Dortmund 2004.
- [150] Chen G, Chen S, Feng W, Chen W, Yang S. Surface modification of the nanoparticles by an atmospheric room-temperature plasma fluidized bed. *Applied Surface Science* 2008;254:3915–3920.
- [151] Shimozuma M, Tochitani G, Tagashira H. Optical emission diagnostics of H<sub>2</sub>+ CH<sub>4</sub> 50-Hz–13.56-MHz plasmas for chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* 1991;70:645–648.
- [152] National Institute of Standards and Technology. NIST n.d. <https://www.nist.gov/> (accessed December 11, 2019).
- [153] Wang Y, Zhang J, Shen X. Surface structures tailoring of hexamethyldisiloxane films by pulse rf plasma polymerization. *Materials Chemistry and Physics* 2006;96:498–505.
- [154] Leveille V, Coulombe S. Design and preliminary characterization of a miniature pulsed RF APGD torch with downstream injection of the source of reactive species. *Plasma Sources Science and Technology* 2005;14:467.
- [155] Chen Q, Zhang Y, Han E, Ge Y. Si O<sub>2</sub>-like film deposition by dielectric barrier discharge plasma gun at ambient temperature under an atmospheric pressure. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2006;24:2082–2086.
- [156] Babayan SE, Jeong JY, Tu VJ, Park J, Selwyn GS, Hicks RF. Deposition of silicon dioxide films with an atmospheric-pressure plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology* 1998;7:286.
- [157] Babayan SE, Jeong JY, Schütze A, Tu VJ, Moravej M, Selwyn GS, et al. Deposition of silicon dioxide films with a non-equilibrium atmospheric-pressure plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology* 2001;10:573.
- [158] Ben Said S, Arefi-Khonsari F, Pulpytel J. Plasma Polymerization of 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) by Open-Air Atmospheric Arc Plasma Jet for In-Line Treatments. *Plasma Processes and Polymers* 2016;13:1025–1035.
- [159] Pulpytel J, Kumar V, Peng P, Micheli V, Laidani N, Arefi-Khonsari F. Deposition of Organosilicon Coatings by a Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jet: Design, Analysis and Macroscopic Scaling Law of the Process. *Plasma Processes and Polymers* 2011;8:664–675.
- [160] Ben Salem D, Carton O, Fakhouri H, Pulpytel J, Arefi-Khonsari F. Deposition of water stable plasma polymerized acrylic acid/MBA organic coatings by atmospheric pressure air plasma jet. *Plasma Processes and Polymers* 2014;11:269–278.

- [161] Ben Salem D, Pulpytel J, Pillier F, Pailleret A, Arefi-Khonsari F. Amorphization and Polymorphism Modification of Polyamide-6 Films via Open-Air Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment. *Plasma Processes and Polymers* 2014;11:961–973.
- [162] Dowling DP, O'Neill FT, Langlais SJ, Law VJ. Influence of dc pulsed atmospheric pressure plasma jet processing conditions on polymer activation. *Plasma Processes and Polymers* 2011;8:718–727.
- [163] Hertz H. On the contact of elastic solids. *Z Reine Angew Mathematik* 1881;92:156–171.
- [164] Sneddon IN. The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *International Journal of Engineering Science* 1965;3:47–57.
- [165] Doerner MF, Nix WD. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research* 1986;1:601–609.
- [166] Field JS, Swain MV. A simple predictive model for spherical indentation. *Journal of Materials Research* 1993;8:297–306.
- [167] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 1992;7:1564–1583.
- [168] Rar A, Sohn S, Oliver WC, Goldsby DL, Tullis TE, Pharr GM. On the measurement of creep by nanoindentation with continuous stiffness techniques. *MRS Online Proceedings Library Archive* 2004;841.
- [169] King RB. Elastic analysis of some punch problems for a layered medium. *International Journal of Solids and Structures* 1987;23:1657–1664.
- [170] Murray JN, Hack HP. Long-term testing of epoxy-coated steel in ASTM seawater using electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion* 1991;47:480–489.
- [171] Mansfeld F, Kendig MW, Tsai S. Evaluation of corrosion behavior of coated metals with AC impedance measurements. *Corrosion* 1982;38:478–485.
- [172] Mansfeld F, Tsai CH. Determination of coating deterioration with EIS: I. Basic relationships. *Corrosion* 1991;47:958–963.
- [173] Zelinka SL, Ortiz-Candelaria L, Stone DS, Rammer DR. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a tool for measuring corrosion of polymer-coated fasteners used in treated wood. *Forest Products Journal* Vol 59, Nos 1/2 (Jan/Feb 2009): Pages 77-82 2009.
- [174] Ribeiro DV, Souza CAC, Abrantes JCC. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais* 2015;8:529–546.
- [175] Cesiulis H, Tsyntsaru N, Ramanavicius A, Ragoisha G. The study of thin films by electrochemical impedance spectroscopy. *Nanostructures and thin films for multifunctional applications*, Springer; 2016, p. 3–42.
- [176] Loveday D, Peterson P, Rodgers B. Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy. *JCT Coatings Tech* 2004;8:46–52.

- [177] Morent R, De Geyter N, Van Vlierberghe S, Dubruel P, Leys C, Schacht E. Organic–inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology* 2009;203:1366–1372.
- [178] Petit-Etienne C, Tatoulian M, Mabille I, Sutter E, Arefi-Khonsari F. Deposition of  $\text{SiO}_x$ -Like Thin Films from a Mixture of HMDSO and Oxygen by Low Pressure and DBD Discharges to Improve the Corrosion Behaviour of Steel. *Plasma Processes and Polymers* 2007;4:S562–S567.
- [179] Bour J, Bardon J, Aubriet H, Del Frari D, Verheyde B, Dams R, et al. Different Ways to Plasma-Polymerize HMDSO in DBD Configuration at Atmospheric Pressure for Corrosion Protection. *Plasma Processes and Polymers* 2008;5:788–796.
- [180] Jiang J-W, Tang H, Wang B-S, Su Z-B. Raman and infrared properties and layer dependence of the phonon dispersions in multilayered graphene. *Physical Review B* 2008;77:235421.
- [181] Nemanich RJ, Lucovsky G, Solin SA. Infrared active optical vibrations of graphite. *Solid State Communications* 1977;23:117–120.
- [182] Underhill C, Leung SY, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Infrared and Raman spectroscopy of graphite-ferric chloride. *Solid State Communications* 1979;29:769–774.
- [183] O’Hare L-A, Parbhoo B, Leadley SR. Development of a methodology for XPS curve-fitting of the Si 2p core level of siloxane materials. *Surface and Interface Analysis: An International Journal Devoted to the Development and Application of Techniques for the Analysis of Surfaces, Interfaces and Thin Films* 2004;36:1427–1434.
- [184] O’Hare L-A, Hynes A, Alexander MR. A methodology for curve-fitting of the XPS Si 2p core level from thin siloxane coatings. *Surface and Interface Analysis: An International Journal Devoted to the Development and Application of Techniques for the Analysis of Surfaces, Interfaces and Thin Films* 2007;39:926–936.
- [185] Walton WH. Feret’s statistical diameter as a measure of particle size. *Nature* 1948;162:329.
- [186] Baranov AV, Bekhterev AN, Bobovich YS, Petrov VI. Interpretation of some singularities in raman-spectra of graphite and glass carbon. *Optika I Spektroskopiya* 1987;62:1036–1042.
- [187] Thomsen C, Reich S. Double resonant Raman scattering in graphite. *Physical Review Letters* 2000;85:5214.
- [188] Sun G, Grundmeier G. Surface-enhanced Raman spectroscopy of the growth of ultra-thin organosilicon plasma polymers on nanoporous Ag/SiO<sub>2</sub>-bilayer films. *Thin Solid Films* 2006;515:1266–74. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.03.027>.
- [189] Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters* 2006;97. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [190] Ghosh A, Rao KV, George SJ, Rao CNR. Noncovalent Functionalization, Exfoliation, and Solubilization of Graphene in Water by Employing a Fluorescent Coronene Carboxylate. *Chemistry - A European Journal* 2010;16:2700–4. <https://doi.org/10.1002/chem.200902828>.
- [191] Benissad N, Aumaille K, Granier A, Goulet A. Structure and properties of silicon oxide films deposited in a dual microwave-rf plasma reactor. *Thin Solid Films* 2001;384:230–235.

- [192] Kim HJ, Shao Q, Kim Y-H. Characterization of low-dielectric-constant SiOC thin films deposited by PECVD for interlayer dielectrics of multilevel interconnection. *Surface and Coatings Technology* 2003;171:39–45.
- [193] Wurstbauer U, Röling C, Wurstbauer U, Wegscheider W, Vaupel M, Thiesen PH, et al. Imaging ellipsometry of graphene. *Applied Physics Letters* 2010;97:231901.
- [194] Kravets VG, Grigorenko AN, Nair RR, Blake P, Anissimova S, Novoselov KS, et al. Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption. *Physical Review B* 2010;81:155413.
- [195] Cakmak UD, Schöberl T, Major Z. Nanoindentation of polymers. *Meccanica* 2012;47:707–718.
- [196] VanLandingham MR, Villarrubia JS, Guthrie WF, Meyers GF. Nanoindentation of polymers: an overview. *Macromolecular symposia*, vol. 167, Wiley Online Library; 2001, p. 15–44.
- [197] Briscoe BJ, Fiori L, Pelillo E. Nano-indentation of polymeric surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1998;31:2395.
- [198] Aldousiri B, Dhakal HN, Onuh S, Zhang ZY, Bennett N. Nanoindentation behaviour of layered silicate filled spent polyamide-12 nanocomposites. *Polymer Testing* 2011;30:688–692.
- [199] Alian AR, Dewapriya MAN, Meguid SA. Molecular dynamics study of the reinforcement effect of graphene in multilayered polymer nanocomposites. *Materials & Design* 2017;124:47–57.
- [200] Zhu Y, Wang H, Zhu J, Chang L, Ye L. Nanoindentation and thermal study of polyvinylalcohol/graphene oxide nanocomposite film through organic/inorganic assembly. *Applied Surface Science* 2015;349:27–34.
- [201] Shen L, Phang IY, Chen L, Liu T, Zeng K. Nanoindentation and morphological studies on nylon 66 nanocomposites. I. Effect of clay loading. *Polymer* 2004;45:3341–3349.
- [202] Shokrieh MM, Hosseinkhani MR, Naimi-Jamal MR, Tourani H. Nanoindentation and nanoscratch investigations on graphene-based nanocomposites. *Polymer Testing* 2013;32:45–51.
- [203] Grill A, Neumayer DA. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. *Journal of Applied Physics* 2003;94:6697–6707.
- [204] Kim CY, Kim SH, Kim HS, Navamathavan R, Choi CK. Formation mechanism and structural characteristics of low-dielectric-constant SiOC (-H) films deposited by using plasma-enhanced chemical-vapor deposition with DMDMS and O<sub>2</sub> Precursors. *Journal of Korean Physical Society* 2007;50:1119.
- [205] Oh T, Choi CK. Comparison between SiOC thin films fabricated by using plasma enhance chemical vapor deposition and SiO<sub>2</sub> thin films by using fourier transform infrared spectroscopy. *J Korean Phys Soc* 2010;56:1150–1155.
- [206] Grundmeier G, Stratmann M. Influence of oxygen and argon plasma treatments on the chemical structure and redox state of oxide covered iron. *Applied Surface Science* 1999;141:43–56.

- [207] Lommatsch U, Pasedag D, Baalmann A, Ellinghorst G, Wagner H-E. Atmospheric pressure plasma jet treatment of polyethylene surfaces for adhesion improvement. *Plasma Processes and Polymers* 2007;4:S1041–S1045.
- [208] Liston EM, Martinu L, Wertheimer MR. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. *Journal of Adhesion Science and Technology* 1993;7:1091–1127.
- [209] Stern M, Geary AL. Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the Electrochemical Society* 1957;104:56–63.
- [210] Audisio S, Béranger G. Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels. PPUR Presses polytechniques; 2010.
- [211] Volksen W, Miller RD, Dubois G. Low dielectric constant materials. *Chemical Reviews* 2010;110:56–110.
- [212] Beaunier L, Epelboin I, Lestrade JC, Takenouti H. Etude electrochimique, et par microscopie electronique a balayage, du fer recouvert de peinture. *Surface Technology* 1976;4:237–254.
- [213] Twite RL, Bierwagen GP. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. *Progress in Organic Coatings* 1998;33:91–100.
- [214] Kakde V, Mannari V. Advanced chrome-free organic–inorganic hybrid pretreatments for aerospace aluminum alloy 2024-T3—application of novel bis-ureasil sol–gel precursors. *Journal of Coatings Technology and Research* 2009;6:201–211.
- [215] Zhu D, van Ooij WJ. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Science* 2003;45:2177–2197.
- [216] Epstein AJ, Smallfield JAO, Guan H, Fahlman M. Corrosion protection of aluminum and aluminum alloys by polyanilines: A potentiodynamic and photoelectron spectroscopy study. *Synthetic Metals* 1999;102:1374–1376.
- [217] Jalili M, Rostami M, Ramezanzadeh B. An investigation of the electrochemical action of the epoxy zinc-rich coatings containing surface modified aluminum nanoparticle. *Applied Surface Science* 2015;328:95–108.
- [218] Maia F, Yasakau KA, Carneiro J, Kallip S, Tedim J, Henriques T, et al. Corrosion protection of AA2024 by sol–gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules. *Chemical Engineering Journal* 2016;283:1108–1117.
- [219] Mascagni DBT, Souza MEP de, Freire CM de A, Silva SL, Rangel R de CC, Cruz NC da, et al. Corrosion resistance of 2024 aluminum alloy coated with plasma deposited aC: H: Si: O films. *Materials Research* 2014;17:1449–1465.

## **ANNEXES**

## ANNEXE I

### Mesure d'angle de contact

L'influence des paramètres opératoire de dépôt sur l'énergie de surface de simples couches de ppHMDSO ou des couches nanocomposites GNs@ppHMDSO, a été évalué à l'aide de la technique de mesure de la mouillabilité des surfaces par angle de contact. Cette technique de caractérisation de l'extrême surface d'un matériau est couramment utilisée pour remonter aux propriétés de mouillabilité de la surface. Le principe de la technique consiste à mesurer le travail réversible d'adhésion des forces d'interaction mises en jeu lors de la formation d'une interface entre un liquide et un solide. La mesure de l'angle de contact peut s'effectuer de deux manières, à l'équilibre (mouillage statique), ou par la variation du volume de la goutte ou son déplacement sur la surface (mouillage dynamique : hystérésis).

La figure A1.1 présente le schéma de principe de la mesure des angles de contact.

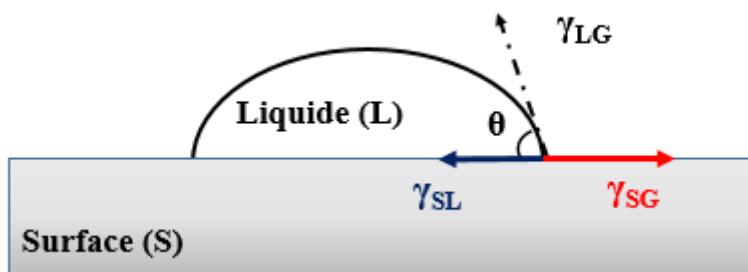


Figure A1.1 : Schéma de principe de la mesure d'angle de contact

$\gamma_{LG}$  : énergie libre de surface du liquide,  $\gamma_{SG}$  : énergie libre de surface du solide et  $\gamma_{SL}$  énergie libre interfaciale solide-liquide

L'équilibre du système est défini par la relation de Young :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (\text{Équation A.1.1})$$

L'équation combinée de Young-Dupré donne l'expression directe du travail total entre la surfaces solide-liquide en fonction de l'angle de contact de la goutte de liquide déposée à la surface du solide (Équation A1.2)

$$W_{\text{total}} = \gamma_{LG} (1 + \cos \theta) \quad (\text{Équation A.1.2})$$

L'ensemble des mesures de l'angle de contact ont été réalisées dans ce travail en mode statique, le dispositif expérimental est présenté à la figure A1.2.

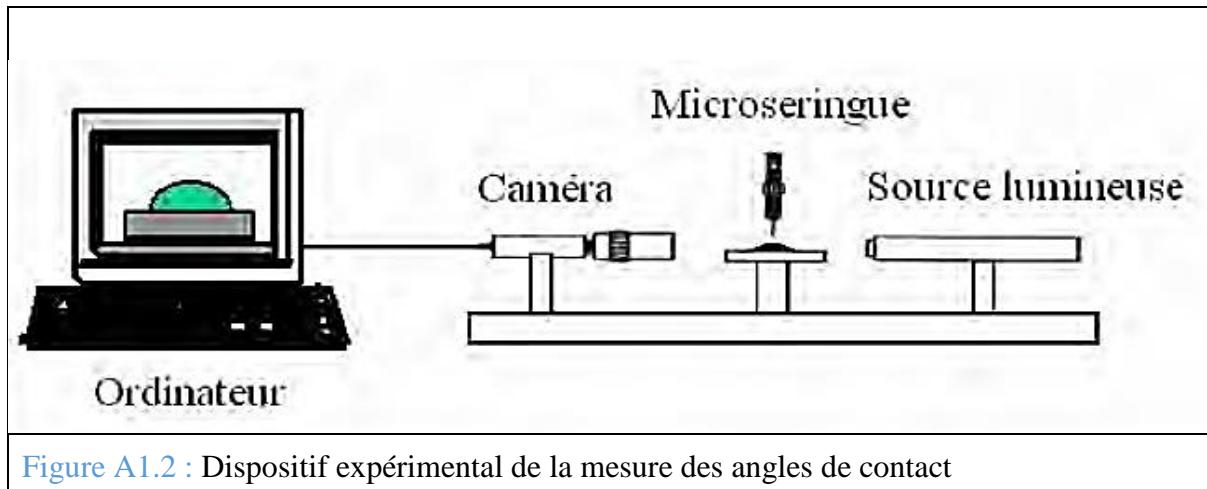


Figure A1.2 : Dispositif expérimental de la mesure des angles de contact

Une goutte de l'eau distillée est déposée à l'aide d'une microseringue avec un volume entre (6-7  $\mu$ l), une caméra placée en face et reliée à un ordinateur permet de visualiser la goutte. Les valeurs de l'angle de contact sont données à  $\pm 4^\circ$  compte tenu des incertitudes de lecture.

## ANNEXE II

### Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Principe de la technique d'analyse :

Le principe de la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (en anglais : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy FTIR), est basé sur la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques existantes à la surface du matériau analysé, suite à l'absorption d'un rayonnement infrarouge. Lorsque la longueur d'onde (énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. L'énergie de vibration des molécules ( $2.5\text{-}25\mu\text{m}$ ) correspond au domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  respectivement.

La géométrie de la molécule et en particulier sa symétrie condition l'absorption des vibrations, pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. En ce qui concerne la position des bandes d'absorption il dépend fortement de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Ainsi pour chaque matériau on obtient une série de bandes d'absorption caractéristique à la composition et la structure chimique de ce matériau.

Dans ce travail les analyses par FTIR ont été effectuées sur un appareil de (Bruker VERTEX 70 FTIR spectrometer) pour la caractérisation de la structure chimique des revêtements de ppHMDSO et de GNs@ppHMDSO, les mesures ont été réalisées à la température ambiante en mode transmission entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et un total de 100 scans pour chaque spectre.

## ANNEXE III

### Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La technique de référence utilisée pour l'analyse de la composition chimique de l'extrême surface d'un matériau est la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. L'XPS ou ESCA est une analyse semi quantitative. La composition chimique de la surface du matériau est estimée à partir de la forme d'un spectre d'émission représentant l'intensité du signal en fonction de l'énergie de liaison. Cette énergie de liaison est caractéristique de la nature de l'atome émetteur dans son environnement chimique. La profondeur d'analyse dans le cas des matériaux polymères est de l'ordre de 5nm. La quantification de la composition chimique en pourcentage atomique s'effectue en calculant les aires des enveloppes spectrales grâce à l'intensité relative de chaque pic caractéristique pour chaque groupement fonctionnel identifié. L'erreur expérimentale sur les intensités est estimée à  $\pm 1\%$ .

Les analyse XPS pour étudier la composition chimique des couches de ppHMDSO et des couches nanocomposites à base de graphène GNs@ppHMDSO, développées au cours de ce travail ont été réalisées au laboratoire l'ITODYS de l'université Paris 7. L'appareil utilisé était Thermo Fischer Scientific K-Alpha+ avec une source monochromatique Al K $\alpha$  X-ray ( $h\nu = 1486.6$  eV) selon un angle d'émergence de  $90^\circ$ . La pression dans la chambre d'analyse était de 10-10 mbar. Des spectres de haute résolution et basse résolution ont été enregistrés à une énergie de passe de 40 eV et 150 eV respectivement. L'ensemble des énergies de liaison ont été référencée par rapport à l'énergie de liaison de C-H à environ 285 eV.

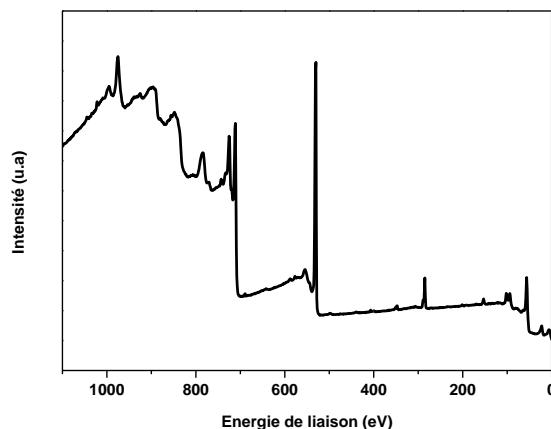


Figure A.III.1 : Spectre général XPS de la surface de l'acier avec prétraitement APPJ Air.

## ANNEXE IV

### Spectroscopie Raman

Contrairement à FTIR qui une spectroscopie d'absorption, la spectroscopie Raman est une spectroscopie de **DIFFUSION**. Les photons Raman sont émis lors de l'illumination d'un échantillon par une source laser (UV-VISIBLE-IR) par le biais d'un phénomène de **DIFFUSION INELASTIQUE DE LA LUMIERE**. Le gain ou la perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents est traduit sur les spectres Raman par un déplacement en fréquence. Les bandes Raman observées à un déplacement en fréquence donné ( $v_0 - v_{inelast}$ ) correspond à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels de la molécule analysée. Figure A.V.1.

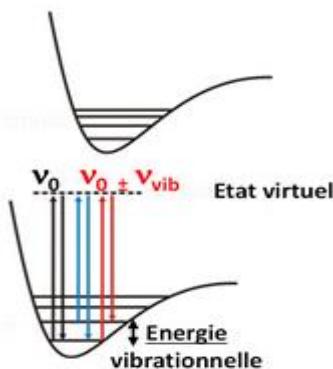


Figure A.V.1 : Principe de la spectroscopie Raman

Dans le but de caractériser les vibrations et la présence du graphène dans les couches nanocomposites, la spectroscopie Raman se présente comme technique efficace, non destructive qui permet de caractériser la composition moléculaire et la structure externe du matériau. Son principe repose sur l'analyse d'un faisceau de lumière monochromatique traversant le matériau. Ce faisceau est recueilli par une lentille et envoyée dans un monochromateur permettant de mesurer son intensité grâce à un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou CPM, multicanal type CCD).

Dans cette thèse, l'analyse des revêtements hybrides GN @ ppHMDSO dans le silicium a été enregistrée avec une évolution Labram HR800 microRaman spectrometer (Horiba, Japan) utilisant une source laser à raison de 532 nm. Ces mesures ont été enregistrées à température ambiante (20°C).

## ANNEXE V

### La microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin d'étudier la morphologie des revêtements hybrides, des analyses au MEB (SEM-FEG ULTRA 55 ZEISS) ont été effectuées sur les revêtements hybrides GN @ ppHMDSO sur des substrats de silicium. Les images SEM ont été acquises dans un détecteur d'électrons secondaires à haute résolution dans la lentille à une distance de travail de 2 mm et avec une tension d'accélération d'électrons de 15 kV (extra haute tension EHT). Avant l'observation, les échantillons avec les revêtements plasma ont été recouverts d'une couche de graphite d'une épaisseur de 5 nm.

La technique MEB repose essentiellement sur l'utilisation d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.

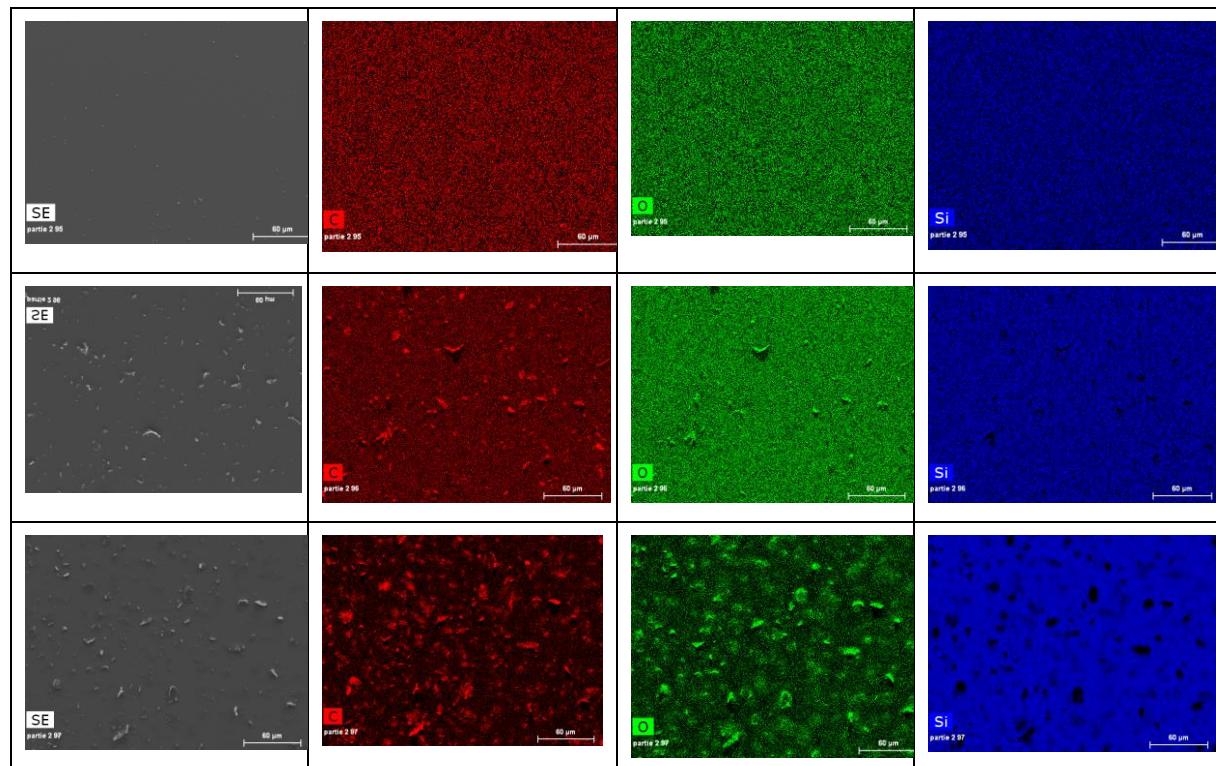


Figure A.VI.1 : Cartographie en carbone, oxygène et silicium d'une couche de ppHMDSO, couche de ppHMDSO@GNs (0.5%) et (1%) en masse (de haut en bas respectivement)

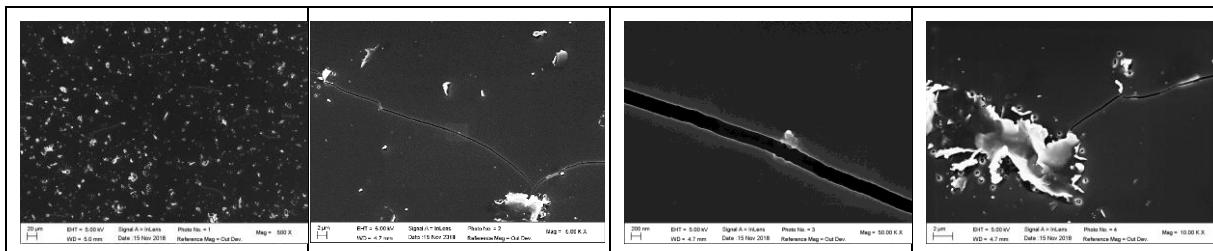


Figure A.VI.2 : Images MEB de l'apparition des fissures sur une couche nanocomposites ppHMDSO@GNs chargé à hauteur de 2% en masse de graphène

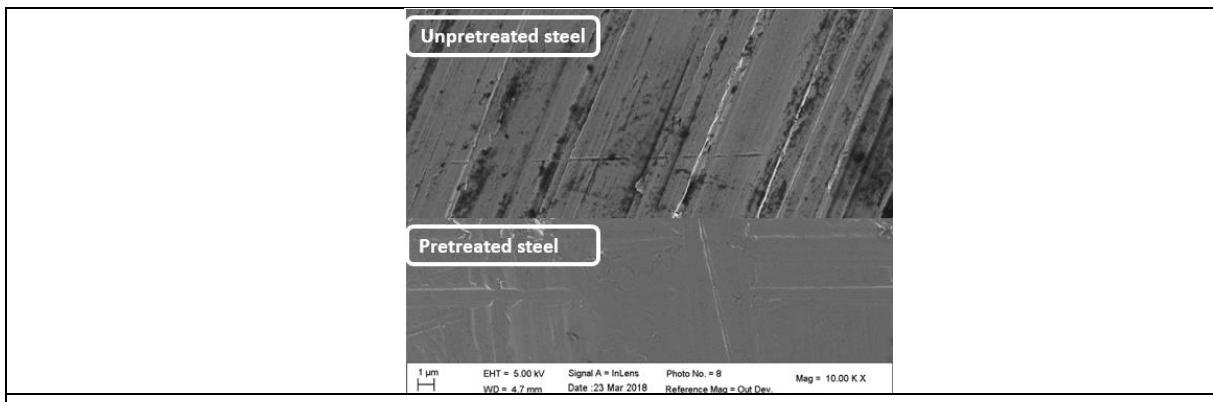


Figure A.VI.3 : Images MEB de la surface de l'acier avec et sans prétraitement APPJ air.



## Résumé

Dans cette thèse, des couches minces nanocomposites à base de graphène ont été élaborées pour la première fois par plasma atmosphérique hors équilibre pour améliorer les propriétés de résistance à la corrosion de l'acier au carbone E24 et de l'aluminium 2024. Une stratégie spécifique a été mise en œuvre et consiste à atomiser une suspension colloïdale polymérisable via un nébuliseur dans la zone de décharge plasma pour obtenir en une seule étape des couches nanocomposites. Deux types de décharge plasma ont été étudiées, une décharge à barrière diélectrique (DBD) et un jet de plasma (APPJ), pour la croissance de couche nanocomposites à matrice organosilicié à partir d'une solution colloïdale obtenue par dispersion de feuillets de graphène dans une solution d'hexaméthyldisiloxane (HMDSO). Les revêtements ont été caractérisés par MEB, FTIR, XPS et Raman en fonction des paramètres de la décharge plasma tels que la puissance, les débits de gaz plasmagène et de monomère et le temps de traitement. Les analyses montrent une dispersion homogène des feuillets de graphène dans la matrice polymère, et les dépôts obtenus par DBD sont moins poreux et ont un caractère plus organique que ceux obtenus par APPJ. Les propriétés anticorrosion des nanocomposites ont été évaluées par spectroscopie d'impédance électrochimique et mettent en évidence l'augmentation de l'effet protecteur contre la corrosion, avec une augmentation jusqu'à 3 ordres de grandeur de la résistance au transfert de charge sur l'acier traité. Les résultats obtenu dans cette thèse permettent de démontrer que l'incorporation de feuillets de graphène dans la matrice de polymère plasma a pour effet de diminuer la porosité des couches, d'augmenter la résistance à la corrosion, et d'améliorer également la dureté et le module élastique des nanocomposites ce qui constitue un aspect important pour les applications industrielles.

**Mots clés :** Couche mince nanocomposite, plasma atmosphérique, DBD, APPJ, spectroscopie d'impédance électrochimique, suspension colloïdale, corrosion, acier au carbone.

## Abstract

In this thesis, graphene-based nanocomposite thin films were developed for the first time by non-equilibrium atmospheric plasma to improve the corrosion resistance properties of E24 carbon steel and 2024 aluminum. A specific strategy was proposed and consists in atomizing a polymerizable colloidal suspension via a nebulizer into the discharge zone to obtain nanocomposite layers in a single step. Two types of plasma discharge have been studied, a dielectric barrier discharge (DBD) and a plasma jet (APPJ), for the growth of nanocomposite layers with an organosilicon matrix from a colloidal solution obtained by dispersing graphene nanosheets in a hexamethyldisiloxane solution (HMDSO). The coatings were characterized by SEM, FTIR, XPS and Raman as a function of the plasma discharge parameters such as power, plasma gas and monomer flow rates and treatment time. The analyses show a homogeneous dispersion of the graphene sheets in the polymer matrix, and the coatings obtained by DBD are less porous and have a more organic character than those obtained by APPJ. The anti-corrosion properties of the nanocomposites were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy and show an improvement of the corrosion protection effect, with an increase under optimal conditions of up to 3 orders of magnitude in the resistance to charge transfer on treated steel. The results obtained in this thesis demonstrate that the incorporation of graphene nanosheets in the plasma polymer matrix has the effect of reducing the porosity of the layers, increasing the corrosion resistance, and also improving the hardness and elastic modulus of the nanocomposites which are important points for industrial applications.

**Keywords:** nanocomposite thin film, atmospheric plasma, DBD, APPJ, electrochemical impedance spectroscopy, colloidal suspension, corrosion, carbon steel.