

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la
recherche scientifique

Université M'hamed Bougara de Boumerdes



Faculté des Sciences

Département de Physique

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de :

Master en Physique

Spécialité :

Sciences des matériaux /couches minces

Présenté par :

BELAMRI OUSSAMA

Intitulé :

ELABORATION DE CARBONE NANO-STRUCTURE PAR METHODE ELECTROCHIMIQUE

Soutenu publiquement le 21/06/2017, devant le jury composé de :

M. CHALAL Mohand	Maître de conférences A (UMBB)	Président
M. BENSOUICI Faycel	Maître de conférences A (UMBB)	Examineur
Mme.DOKHAN Nahed	Maître de conférences A (UMBB)	Encadreur
Mme.BLIZAK Djanette	Maître de conférences B (UMBB)	Invité

REMERCIEMENTS

Après avoir rendu grâce à Allah le tout puissant et le miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir mes études .

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe « Semi-conducteurs & Nanomatériaux » à l'Unité de Recherche : Matériaux, Procédés & Environnement (URMPE).

*Je tiens tout d'abord à remercier **Dr.NAHED DOKHAN**. Maître de conférences a la faculté des Sciences de l'Université M'Hamed bougara de boumerdés et chef de l'équipe « Semi-conducteurs & Nanomatériaux » qui m'a fait l'honneur d'être mon encadreur. Pour sa disponibilité .la confiance et l'intérêt qu'elle m'a témoignés tout au long de l'élaboration de ce travail, pour sa aide et ses conseils pertinents.*

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury pour la confiance qu'ils m'ont accordée et l'honneur qu'ils m'ont fait de juger ce travail :

***Dr.M.CHALAL** Maitre de conférences à l'UMBB pour avoir présidé mon jury et pour ses remarques et son aide.**Mme.D.BLIZAK** et **Dr.F.BENSOUICI**, Maitres de conférences à l'UMBB pour bien vouloir m'accorder de leur temps précieux pour commenter, discuter et juger mon travail.*

Je tiens à remercier également l'équipe « Semi-conducteurs & Nanomatériaux » ,pour leurs encouragements pendant ces mois et son aides.

*Je remercie également **Mme MEZALI SAMIRA**, ingénieur de laboratoire RDC de master chimie du département de chimie de l'UMBB, pour sa contribution à ce travail à travers la réalisation de caractérisation FTIR.*

*Je souhaite également remercier Monsieur **N. ZAZI** Prof à l'université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour m'a pris sous ses ailes pour m'introduire dans l'univers de la corrosion. Son aide et surtout ses judicieux conseils et sa disponibilité.*

*Je ne saurais terminer sans exprimer mes remerciements les plus sincères et ma gratitude à mes professeurs (**Mr A.Abaidia, Mr Tecembel, Mr Mezhoud, Mr Guerfi, et Mr Kadi, Mr Zabat. Mr Blizak ,Mme Hamza**) de la faculté des science (département de physique) qui m'a supporté pendant ces deux ans.*

Belamri Oussama

DEDICACE

Je dédie ce mémoire à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail

Mes parents avec mon grand amour et mon respect

Mes sœurs et frères : Nouzha , Djohra, Hadjer et Rabah,

Abd Ennour,

Mr Ahmed Kaabech pour son aide et qui m'a supporté pendant ces deux ans.

A mes amis intimes, qui ont été plus que des frères , Farouk , Mouadh , Hakim

, Islam , Fatch , Ali et Sadek ,

Mlle M. Meymouna qui m'a beaucoup aidé et pour sa présence à mes côtés,

A mes collègues de la promotion et tous ceux qui m'a aidé pendant ces deux ans,

A ceux qui m'ont appris que pour pouvoir il suffit de vouloir

DEDICACE	
REMERCIEMENT	
SOMMAIRE	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE	

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

I.1- INTRODUCTION	1
I.2- ETAT DE L'ART DES DLC	1
I.3-BREF RAPPEL SUR LE CARBONE ET SES DIFFERENTES FORMES	1
I.3.1-Les hybridations du carbone	1
I.3.2-Carbone hybridé sp^3 : diamant	3
I.3.3- Carbone hybridé sp^2 : graphite	3
I.3.4-Couches minces de DLC	4
I.3.5- Propriétés fondamentales des DLC	6
I.3.6-Applications des DLC	7
I.5- L'ACIER INOXYDABLE dans le Biomédical	9
I.5.1-Introduction	9
I.5.2-L'acier inox 304L (1.4307 EN)	10
I.5.3-La corrosion des aciers inoxydables	11
I.5.4-Formes de corrosion de l'acier inoxydable en milieu biologique	13
I.6.CONCLUSION	15
I.6- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	16

CHAPITRE II : PROCEDURES EXPERIMENTALES ET METHODES DE CARACTERISATION DES DLC

II.1- INTRODUCTION	18
II.2-LA TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION	18
II.2.1- La source de carbone (l'électrolyte)	19
II.2.2- L'électrode de travail	19
II.2.3- La contre-électrode	20
II.2.4- conditions expérimentales	20
II.3- PROCEDURE EXPERIMENTALE	21
II.3.1- Préparation et nettoyage du substrat	21
II.3.2-Dispositif expérimental pour l'élaboration des dépôts	21
II.3.3-Les echantillons après dépôts	23
II.4- TECHNIQUES DE MESURES ELECTROCHIMIQUES (TEST CORROSION)	24
II.4.1- Test de corrosion	24
II.4.2-Cellule électrochimique de corrosion	25
II.4.3. Les électrodes	25
II.4.4- Solution corrosive	25
II.4.5-Dispositif de mesure	25
II.4.6- Méthodes d'études	26
II.4.7- Courbe de polarisation potentiodynamique	26
II.4.8-Chronopotentiometrie	27
II.5- METHODES DE CARACTERISATION DES DLC	28
II.5.1- Introduction	28
II.5.2- Diffraction des rayons X (DRX)	28
II.5.3-La spectrométrie infrarouge par transformée de fourier(FTIR)	30
II.5.4-RAMAN	31
II.5.5-Mouillage	32
II.6-CONCLUSION	33
II.7- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	34

CHAPITRE III : RESULTATS ET DESCUSSION

III.1-LES CHRONOS-AMPEROMETRIQUE	37
III.2-CARACTERISATION DES FILMS	40
III.2.1-Diffraction des rayons X	40
III.2.2-la spectrométrie infrarouge par transformée de fourier (FTIR)	42
III.3-LES RESULTATS DE CORROSION	44
III.3.1-La résistance de polarisation Rp	44
III.3.2-Le potentielle de piquuration	46
III.3.3.Courant de corrosion	46
III.3.4-la porosité	48
III.3.5-Résultats	48
III.3.6-Photographie des echantillon avant est apres test de corrosion	49
III.3.7-Chronopotentiometrie	50
III.4-MOILLAGE	51
III.4.1-Résultas de la test mouillage	52
III.5-PROCESSUS D'ELECTRODEPOSITION DE DLC A PARTIR DE METHANOL	53
III.6-CONCLUSION	58
III.7- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	59

CHAPITRE I

Figure I.1: Représentation des différentes hybridations des orbitales de l'atome de carbone..	2
Figure I.2 : carbone hybridé sp^3	2
Figure I.3 : carbone hybridé sp^2	2
Figure I.4 : Le diamant.....	3
Figure I.5 : La Structure du diamant.....	3
Figure I.6 : Le graphite.....	3
Figure I.7 : La Structure du graphite.....	3
Figure I.8 : Diamond-like carbon.....	4
Figure I.9 : La structure des DLC.....	4
Figure I.10 : Schéma représentatif des deux grandes familles des DLC.....	4
Figure I.11 : Diagramme ternaire de la composition des différents films DLC [2].....	5
Figure I.12 : Les applications des DLC dans les différents domaines.....	8
Figure I.13 : Les applications des DLC Dans le domaine biomédical.....	8
Figure I.14 : Une hanche artificielle à base d'acier inoxydable.....	11
Figure I.15 : Composition de la couche passive d'un acier inoxydable [17].....	12
Figure I.16 : Corrosion par piqûration : amorçage (a) et propagation d'une piqûre (b) [22]...13	13

CHAPITRE II

Figure II.1 : Exemple de cellule électrochimique à 3 électrodes.....	19
Figure II.2 : Exemple de cellule électrochimique à 2 électrodes.....	19
Figure II.3 : l'électrode de travail.....	20
Figure II.4 : la contre électrode en graphite.....	20
Figure II.5 : Bain ultrasonique pour le nettoyage des substrats.....	21
Figure II.6 : Schéma représentatif du dispositif expérimental pour élaborer les couches minces de DLC.....	22

Figure II.7 : Photographie du dispositif expérimental pour élaborer les couches minces des DLC.....	22
Figure II.8 : Exemple d'évolution du potentiel libre en fonction du temps. Electrodes en acier doux dans un électrolyte de corrosion (a) aéré et (b) désaéré [13].....	24
Figure II.9 : Exemple de courbe potentiodynamique [14].....	24
Figure II.10 : Processus de base se produisant lors de la corrosion [15].....	25
Figure II.11 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques de corrosion.....	26
Figure II.12 : schéma représentatif du dispositif de mesures électrochimiques de corrosion.....	26
Figure II.13 : Schéma représentatif du dispositif de Chronopotentiométrie pour le suivi du potentiel libre.....	27
Figure II.14 : Photographie du dispositif de Chronopotentiométrie pour le suivi du potentiel...27	
Figure II.15 :Principe de la diffraction des rayon X.....	28
Figure II.16 :Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	29
Figure II.17 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.....	30
Figure II.18 : Principe de la spectroscopie Raman : création d'un photon diffusé et d'un phonon (processus Stokes) dans l'échantillon étudié.....	31
Figure II.19 : Mesure de l'angle de contact au point "C"	32

CHAPITRE III

Figure III.1 : Courbe chrono-ampérométrique pour ECHAN-01 (40°C 1h30min)	37
Figure III.2 : Courbe chrono-ampérométrique pour ECHAN-02 (45°C 1h30min).	38
Figure III.3 : Courbe chrono-ampérométrique pour ECHAN-03 (50°C 1h30min)	38
Figure III.4 : Courbe chrono-ampérométrique pour ECHAN-04 (55°C 1h30min)	38
Figure III.5 : Spectre de diffraction des rayons X de ECHAN-02 (45°C-1h30 min).....	40
Figure III.6 : Spectre de diffraction des rayons X de ECHAN-04 (55°C-1h30 min)	41
Figure III.7 : Spectre de diffraction des rayons X du Substrat.....	42
Figure III.8 : Spectre de transmission infrarouge de l'échantillon préparé à 45°C pendant 4h 30 min.....	43

Figure III.9 : Répartition des atomes dans l'espace sur un carbone sp ² [12].....	44
Figure III.10 : Répartition des atomes dans l'espace sur un carbone sp ² [12].....	44
Figure III.11 : les courbes de polarisation potentiodynamique de Substrat .ECHAN-02 et ECHAN 04.....	45
Figure III.12 : Courbes de polarisation de Tafel de (noir) Acier inoxydable, (bleu) ECHAN-02 – 45°C 1h30min et (rouge) ECHAN 04 – 55°C 1h30min.....	46
Figure III.13 : Tracé des droites de Tafel pour l'acier inoxydable.....	47.
Figure III.14 : Tracé des droites de Tafel pour ECHAN-04 – 55°C 1h30min.....	47
Figure III.15 : Tracé des droites de Tafel pour ECHAN-02 – 45°C 1h30min.....	47
Figure III.16 : photographie de substrat avant et après test de corrosion.....	49
Figure III.17 : photographie de ECHAN-02 avant et après test de corrosion.....	49.
Figure III.18 : : photographie de ECHAN-04 avant et après test de corrosion.....	49.
Figure III.19 : Chronopotentiometrie de ECHAN-02 45°C dans une solution de 9.8 g/l de NaCl (noire) et ECHAN-02 45°C dans une solution de 9.8g/l de NaCl et 1.5 g/l de glucose(rouge.....	50
Figure III.20 : photographie de dispositif de test mouillage.....	51
Figure III.21 : l'angle de contact du Substrat.....	52
Figure III.22 : l'angle de contact pour ECHAN-01.....	52
Figure III.23 : l'angle de contact pour ECHAN-02	52
Figure III.24 : l'angle de contact pour ECHAN-03.....	52
Figure III.25 : l'angle de contact pour ECHAN-04.....	53
Figure III.26 : l'angle de contact pour ECHAN-05.....	53
Figure III.27 : Déroulement du processus d'électrodéposition des couches de DLC.....	54
Figure III.28 :les différents réactions au niveau du cathode.....	55
Figure III.29 : Evolutions du potentiel libre de l'acier inoxydable 304L dans du méthanol porté à 45°C (courbe en noir) et à 55°C (courbe en rouge).....	56
Figure III.30 : Schéma illustrant le dépôt DLC obtenus.....	57

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Structure et composition des quatres principales familles de DLC.....	5
Tableau I.2 :Résumé des principales propriétés des DLC et du diamant.[2,5,6].....	6
Tableau I.3 : Propriétés générales des matériaux carbonés [2,9,10].....	7
Tableau I.4 : Désignation et composition des acier inoxydables 304 et 304L.....	10

CHAPITRE II

Tableau II.1 : constante diélectrique et moment dipolaire de quelques substances organiques.....	19
Tableau II.2 : Les différents protocoles expérimentaux.....	22
Tableau II.3 : Photographie des couches minces des DLC élaborées sur acier inoxydable.....	23
Tableau II.4 : Les échantillons utilisés dans le test de corrosion.....	25
Tableau II.5 : Différents pics Raman du carbone.....	32

CHAPITRE III

Tableau III.1 :la variation du constante diélectrique et le coefficient de viscosité en fonction de La température	39
Tableau III.2 : les résultats obtenue a partir de la test de corrosion.....	48
Tableau III.3 : Tableau récapitulatif des angles de contact de l'ensemble des échantillon.....	53

Les couches minces de carbone, sous l'appellation générique **DLC** (Diamond Like Carbon), englobent une grande variété de combinaisons ; leurs propriétés étant dues à la proportion des éléments qui les composent (carbone, hydrogène) et à leur structure (carbone hybridés sp^2 ou hybridés sp^3). Ces propriétés particulières sont souvent proches de celles du diamant naturel (inertie chimique, dureté, propriétés électriques et optiques).

Les films de DLC sont devenus un enjeu industriel et économique important. Leurs domaines d'application sont très larges en électronique et en optique (revêtements optiques, émission électronique par effet de champ pour des applications aux écrans plats, têtes de lecture et disques durs, etc.), mais également en mécanique pour des applications technologiques exigeantes, comme par exemple l'automobile et les machines industrielles.

D'autre part, les DLC trouvent aussi une importante application dans le domaine de biomatériaux implantables à base d'aciers inoxydables ou de titane. L'intérêt des DLC dans ce domaine réside dans leur bonne résistance à la corrosion et leur faible coefficient de frottement, ceux-ci couplés à une biocompatibilité et une activité antibactérienne (ils neutralisent les risques de relargage d'ions métalliques dans le corps et préviennent la contamination microbienne et les risques allergiques).

Dans ce travail nous nous intéressons à l'élaboration électrochimique de couches DLC sur de l'acier inoxydable et à l'étude de leur résistance à la corrosion dans une solution comparable au fluide physiologique. Ainsi pourra être estimée la capacité des couches obtenues à satisfaire les exigences spécifiques du domaine biomédical, en premier lieu : la résistance à la corrosion.

Beaucoup de méthodes ont été adoptées pour la déposition de couche minces de DLC. Ceux-ci incluent, par exemple, l'ablation laser, le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ces dernières années, la technique d'électrodéposition a suscité un intérêt appréciable en raison des faibles températures de dépôt, du prix de revient réduit, de la possibilité d'effectuer des dépôts sur des substrats avec des formes complexes, et enfin en raison de la simplicité des installations utilisées. La première réalisation de couches minces à base de carbone par l'électrodéposition a été publiée par Yoshikatsu Namba en 1992.

INTRODUCTION GENERALE

Dans le premier chapitre de ce mémoire, après avoir brièvement présenté le carbone et ses différentes formes, nous abordons l'état de l'art des DLC et nous présenterons alors les différentes classes et structures existantes ainsi que leurs propriétés. Nous aborderons ensuite les applications des DLC dans divers domaines (mécanique, optique, microélectronique et biomédicale) ainsi qu'une brève présentation des différentes techniques d'élaboration. Nous décrirons après cela l'acier inoxydable, ses différentes nuances et ses propriétés et compositions chimiques (en relation avec les utilisations biomédicales). Enfin une brève description de la corrosion des aciers inoxydables dans un milieu physiologique est présentée.

Dans le deuxième chapitre de ce mémoire, seront abordées les procédures expérimentales pour l'élaboration des dépôts par électrodéposition, ainsi que les conditions expérimentales adoptées ; ensuite seront présentées les techniques de mesures électrochimiques (test corrosion et potentiel libre) ainsi que les méthodes de caractérisation de surface mises en œuvre.

L'ensemble des résultats expérimentaux seront regroupés dans le troisième chapitre.

Une conclusion générale clôturera ce manuscrit.



CHAPITRE I

ETAT DE

L'ART

I.1-INTRODUCTION

Au cours des deux dernières décennies, les couches minces à base de nanostructures de carbone, souvent appelées DLC (Diamond-Like Carbon), ont fait l'objet d'une attention particulière de la part de la communauté industrielle et scientifique à cause de leurs propriétés physiques, mécaniques, biomédicales et tribologiques exceptionnelles. Ces couches ont une dureté mécanique très élevée pouvant aller jusqu'à 90 GPa, elles sont résistantes aux attaques chimiques, ont une excellente inertie chimique et transparence optique, et tribologiquement, elles fournissent les plus bas coefficients de frottement et d'usure jusque-là relevés. La combinaison de toutes ces propriétés exceptionnelles dans un seul matériau est plutôt rare, ce qui permet aux DLC de répondre aux exigences d'un vaste domaine d'applications et d'attirer une grande curiosité scientifique à leur égard.

L'objectif de ce chapitre est d'expliquer ce que sont les couches minces à base de carbone nanostructuré (DLC), après avoir brièvement présenté le carbone et ses différentes formes, quelles sont les différentes classes existantes et quelle sont leurs propriétés les plus connues sous différents environnements. Enfin une brève description de la corrosion des aciers inoxydables dans un milieu physiologique.

I.2-ETAT DE L'ART DES DLC

Le carbone est l'élément le plus répandu sur notre planète. Il est le principal constituant de la structure moléculaire des organismes vivants, des produits chimiques, des médicaments et de nombreux produits nutritionnels sur lesquelles dépendent notre bien-être et notre style de vie moderne. Le carbone est aussi le principal ingrédient de plusieurs matériaux intelligents possédant des propriétés exceptionnelles comme les DLC.

I.3-BREF RAPPEL SUR LE CARBONE ET SES DIFFERENTES FORMES

I.3.1. LES HYBRIDATIONS DU CARBONE

Le carbone est l'élément le plus léger de la colonne IV du tableau périodique. Il se distingue des autres éléments de cette colonne par la variété de ses formes cristallines. Ceci est directement lié à la configuration électronique du carbone. L'atome de carbone possède six électrons et sa configuration électronique à l'état

libre est : $1s^2.2s^2.2p^2$. La couche la plus externe entourant le noyau a donc quatre électrons répartis sur les orbitales 2s et 2p. Il existe trois états d'hybridation de ses orbitales de valence : sp , sp^2 et sp^3 [1]. La figure I.1 présente les différentes hybridations possibles des orbitales de l'atome de carbone.

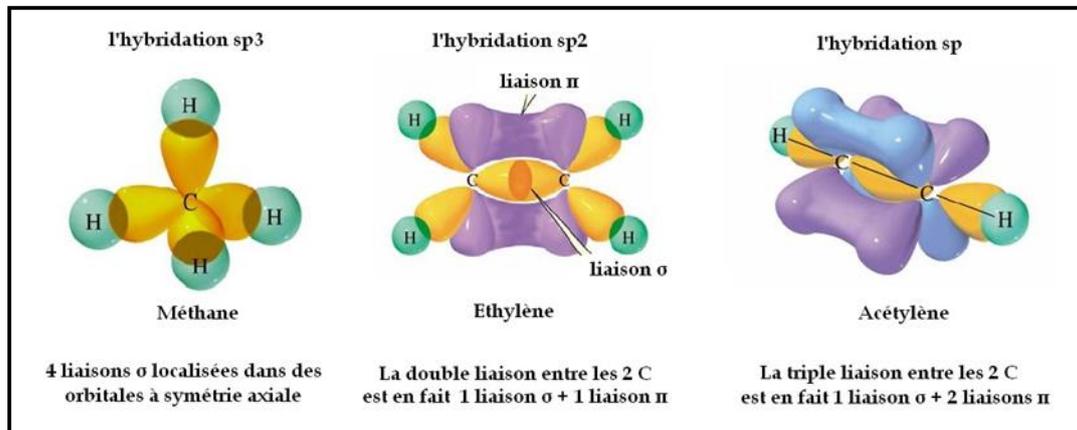


Figure I.1: Représentation des différentes hybridations des orbitales de l'atome de carbone

Cette propriété de former différents types de liaisons covalentes σ ou π lui permet de générer des structures différentes ayant une grande variété de propriétés physiques et chimiques [2]. Dans la configuration sp^3 , chacun des quatre électrons de valence du carbone est engagé dans une orbitale hybride sp^3 dirigée selon les axes d'un tétraèdre et peut former une liaison σ forte avec un atome voisin. Dans le cas des atomes de carbone hybridés sp^2 , trois électrons de valence occupent les orbitales sp^2 de symétrie trigonale alors que le dernier électron de valence reste dans une orbitale p. Cette orbitale est perpendiculaire au plan des liaisons σ et peut être engagée dans des liaisons π . Le carbone hybridé sp^1 n'engage que deux électrons de valence dans les liaisons σ . Les deux autres restent dans deux orbitales p orthogonales pour former des liaisons π .

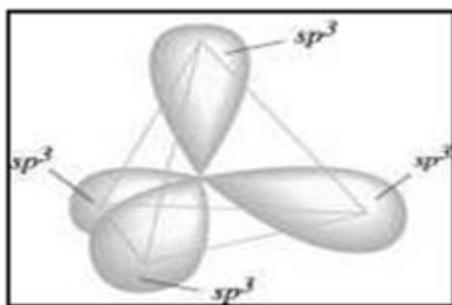


Figure I.2 : carbone hybride sp^3

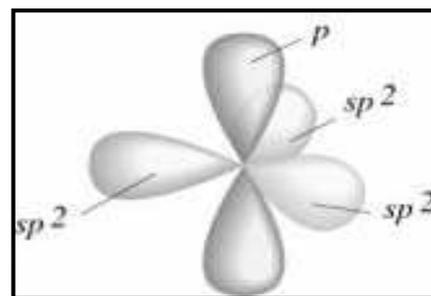


Figure I.3 : carbone hybride sp^2

I.3.2. CARBONE HYBRIDE SP³ : DIAMANT

Le diamant est un réseau cristallin cubique à faces centrées qui comporte seulement des atomes de carbone hybridés sp³ (Figure I.2). Sa dureté et sa résistance mécanique sont le fruit de liaisons fortes σ conférant à l'édifice cristallin une solidité et une stabilité exceptionnelles. C'est également un très bon conducteur de chaleur et un très mauvais conducteur d'électricité du fait de la mobilité réduite des électrons localisés dans les liaisons. Ses propriétés optiques sont aussi intéressantes car c'est un semi-conducteur à large bande interdite (5,5 eV).



Figure I.4 : Le diamant.

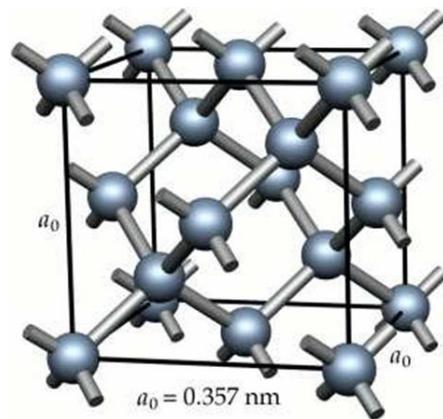


Figure I.5 : La Structure du diamant.

I.3.3- CARBONE HYBRIDE SP² : GRAPHITE

Le graphite est l'autre forme cristalline du carbone solide, hybridé sp² (Figure I.3), c'est un matériau très conducteur électriquement. Le graphite cristallin est de structure hexagonale, disposé en feuillets appelés graphènes. Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont fortement liés par des liaisons covalentes de type σ , tandis que les liaisons entre les feuillets sont faibles, de type π , ce qui explique le clivage et la faible dureté.



Figure I.6 : Le graphite

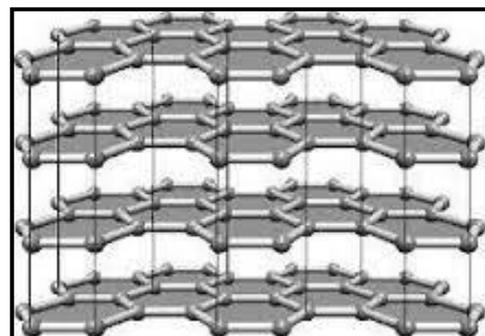


Figure I.7 : La Structure du graphite

En plus des formes cristallines décrites ci-dessus, le carbone existe sous forme amorphe (hautement désordonnée). Ces formes amorphes du carbone sont un mélange de sites à trois liaisons de type graphite et à quatre liaisons de type diamant. Les DLC sont une forme métastable du carbone amorphe.

I.3.4-COUCHES MINCES DE DLC

Les Diamond-Like Carbon, appelés DLC ou encore carbone adamantin, sont des formes métastables de carbone amorphe contenant une majorité d'atomes de carbone hybridés sp³. Rappelons que le terme générique de DLC est utilisé pour désigner les couches minces de carbone mais que pour chaque type, une terminologie plus précise sera employée. Les DLC sont des semi-conducteurs avec, entre autres, une grande dureté mécanique, une inertie chimique et une bonne transparence optique.

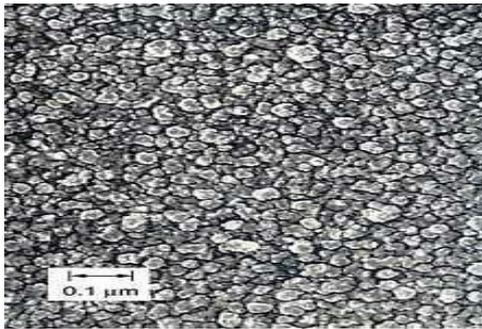


Figure I.8 : Diamond-like carbon

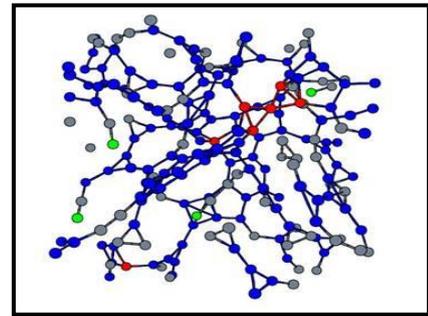


Figure I.9 :La structure des DLC

Les DLC sont classés en deux grandes familles selon qu'ils contiennent ou pas de l'hydrogène : la famille des carbones amorphes hydrogénés et la famille des carbones amorphes non hydrogénés. Les différents types de DLC sont présentés par la figure I.10.

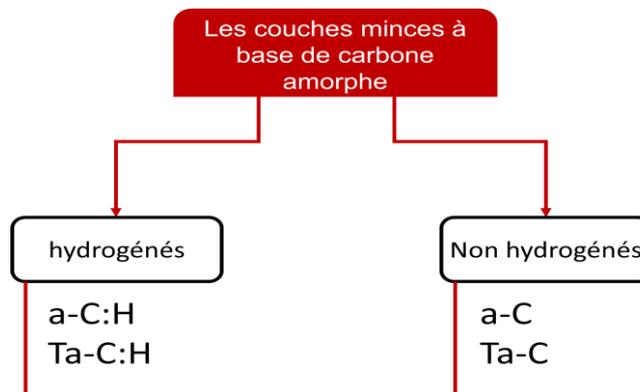


Figure I.10 : Schéma représentatif des deux grandes familles des DLC

Dans la famille des hydrogénés on distingue les a-C:H et ta-C:H et dans la famille des non hydrogéné on distingue aussi les a-C et ta-C. Les amorphous-Carbon, hydrogénées ou non (a-C:H ou a-C respectivement), correspondent à des couches de carbone amorphe contenant une forte proportion de carbone graphitique tandis que les amorphous-Carbon (ta-C), dénommés ainsi par McKenzie [3] afin de les différencier des a-C, comportent tetrahedral quant à eux une majorité de liaisons sp³ (proportion supérieure à 70 %) [3, 4]. Leurs caractéristiques sont résumées dans le **Tableau I.1**.

	a-C	ta-C	a-C:H	ta-C:H
Hydrogène (% at.)	< 5		20 à 60	
Hybridation Csp ³ (%)	40 à 80	80 à 90	20 à 65	70
Densité (g.cm ⁻³)	1,3 à 3	1,9 à 3	1,2 à 2,2	2 à 2,5

Tableau I.1 : Structure et composition des quatre principales familles de DLC

Un diagramme ternaire est présenté à la figure I.11 afin de mieux visualiser les différents matériaux possibles à partir du carbone et le cas échéant de l'hydrogène [2]. Ce diagramme s'apparente à un diagramme de phase, les zones spécifiées correspondent à des matériaux connus mais l'existence de matériaux en dehors de ces zones n'est pas prohibée. Ce diagramme a été proposé par Jacob et Möller [7], puis repris et développé par Robertson [8].

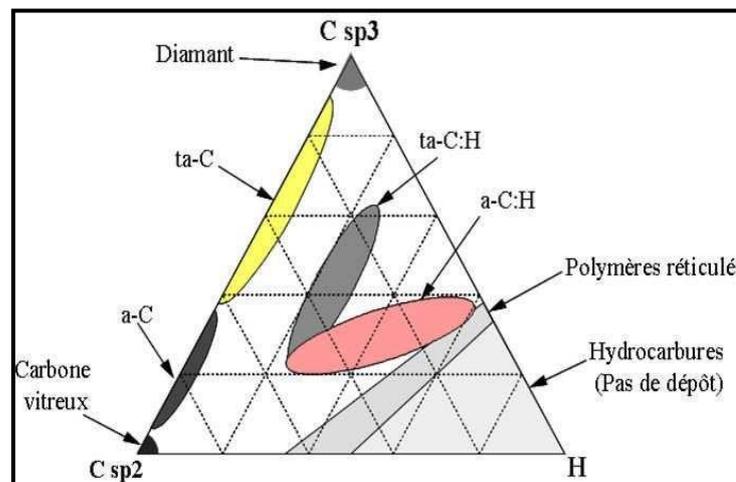


Figure I.11 : Diagramme ternaire de la composition des différents films DLC. [2].

Les DLC possèdent ainsi une grande diversité de compositions chimiques donnant lieu à des propriétés différentes se rapprochant plus ou moins de celles du diamant.

Propriétés	DLC[2]	Diamant [5,6]
Structure	Amorphe	cubique
Stabilité Chimique	Inerte	Inerte
Dureté (GPa)	5-80	90-116
Coefficient de Frottement	0.001-0.7	0.1-1
Optique	Transparence (IR-Visible)	Transparence (IR-Visible-UV-X)
Résistivité électrique (Ω/cm)	10^2-10^{16}	10^{13}
Constante diélectrique	< 4	5.5
Largeur de bande interdite	1.0-4.0 eV	5.45 eV

Tableau I.2 :Résumé des principales propriétés des DLC et du diamant.[2,5,6].

I.3.5- PROPRIETES FONDAMENTALES DES DLC

La structure et les propriétés des DLC sont définies. En comparaison avec le diamant qui a le module de Young et la dureté les plus élevés de tous les matériaux, dû à sa grande densité volumique de masse, les ta-C possèdent des propriétés mécaniques élevées qui se rapprochent de celle du diamant. Pour les a-C:H, leurs propriétés dépendent de leur quantité d'hydrogène et atteignent seulement environ 15% de celle du diamant. Le tableau I.3 résume les principales propriétés de chaque type de DLC en comparaison avec les matériaux carbonés standards.

	Densité (g/cm ³)	Dureté (GPa)	Module de Young (GPa)	sp ³ (%)	H (at.%)	Gap (eV)
Diamant	3.515	100	1100	100	0	5.5
Graphite	2.267		20	0	0	- 0.04
ta-C:H	2.4	50		70	30	2.0-2.5
ta-C	3.1	55-80	< 900	80-88	<1	2.5
a-C (sputtering)	2.2	11-15		5	0	0.5
a-C (évaporation)	1.9	3		0	0	0.4-0.7
a-C:H dur	1.6-2.2	10-20	< 300	40	30-40	1.1-1.7
a-C:H mou	1.2-1.6	<10	< 300	60	40-50	1.7-4
Carbone vitreux	1.3-1.55	3		0	0	0.01
Polyéthylène	0.92	0.01		100	67	6

Tableau I.3 : Propriétés générales des matériaux carbonés [2,9,10].

I.3.6-APPLICATIONS DES DLC

De nos jours, les revêtements DLC connaissent un grand engouement dans le monde industriel, dû à leurs propriétés exceptionnelles qui combinent faible frottement et très grande résistance à l'usure. Ces propriétés permettent une augmentation de la durée de vie des pièces mécaniques revêtues et une économie d'énergie, ce qui répond aux besoins d'un grand nombre d'applications industrielles et permet de mieux préserver notre planète.

Ainsi les DLC sont utilisés comme revêtements dans le domaine du transport, où de nombreuses pièces de moteurs (poussoir, piston, pompe à injection diesel surtout HDi, ...) sont revêtues de DLC. Les premières applications de cette technologie étaient dans les voitures et motos de course, puis elles se sont étendues pour couvrir les moteurs des voitures de la vie quotidienne (Volkswagen Lupo, Nissan Skyline et Infiniti G35) Pour la même vitesse de rotation du moteur, les frottements diminuent de près de 40 %... donc pour la même puissance, moins de perte d'énergie et de consommation de carburant, moins de pollution, moins d'usure des pièces.



Figure I.12 : Les applications des DLC dans les différents domaines.

Pour les applications la plus courante des DLC on peut citer le revêtement pour les disques durs et leur tête de lecture afin de les protéger contre l'usure et la corrosion ; aussi ils sont utilisés dans les rasoirs à multi-lames revêtus de DLC non hydrogénés pour réduire l'abrasion des peaux sensibles (Gillette Mach3®) [4]. De plus, certaines formes de DLC ont été certifiées par les services alimentaires de l'union européenne et sont utilisées dans les machines de fabrication des produits alimentaires comme les "chips". Cette application bénéficie de la nature inerte, non toxique et anti-usure des DLC.

Dans le domaine biomédical, les DLC sont utilisés pour leur biocompatibilité et servent comme revêtement anti-usure pour les articulations artificielles comme les prothèses de hanches et de genoux, et pour certains implants en contact direct avec le sang comme les endoprothèses vasculaires et les valves du cœur [9,10].



Figure I.13 : Les applications des DLC Dans le domaine biomédical.

Beaucoup d'autres applications (coupe de métaux, lunette solaire, lentilles de contact, microélectronique, etc.) dont le nombre ne cesse d'augmenter d'une année à l'autre, dû à la grande capacité des DLC à se métamorphoser d'une façon continue pour s'adapter aux exigences de l'application souhaitée. Ainsi les DLC sont qualifiés de revêtements "caméléon" ou "revêtements intelligents" (smart coatings)[2,4,11].

I.5- L'ACIER INOXYDABLE dans le Biomédical

I.5.1. INTRODUCTION

L'utilisation de biomatériaux n'a été rendue possible qu'une fois la mise au point de techniques de stérilisation et de désinfection efficaces lors des opérations chirurgicales. Car les problèmes d'infection sont exacerbés par la présence de biomatériaux. Dans les années 1850, les médecins tentèrent de remplacer l'os fémoral par du bois ou de l'ivoire, ces tentatives ont pratiquement toutes entraîné la mort des patients opérés [12].

Le tout premier acier employé dans le domaine biomédical fut le "Sherman Vanadium Steel", utilisé comme vis dans le cas de fractures osseuses en 1926. Sa faible résistance à la corrosion en milieu vivant stoppa son utilisation, s'ensuivra l'introduction de l'acier inoxydable à la fin des années 1930 qui a permis de réussir la première implantation de prothèse de hanche avec la nuance 18-8 Mo (18 indique le pourcentage de chrome et 8 celui du nickel). Cet alliage, mieux connu désormais sous l'appellation 316, contient environ 2 % de molybdène, qui en améliore la résistance à la corrosion en milieu salin. Dans les années 50, le taux de carbone dans l'acier 316 est passé de 0.08 % poids à 0.03 % poids pour augmenter sa résistance à la corrosion en milieu chloré en limitant la présence de carbures métalliques. Cet alliage est désormais utilisé sous l'appellation d'acier AISI 316L. Les aciers inoxydables 316 et 316L font partie de la famille des aciers austénitiques de structure cubique faces centrées et sont non magnétiques. Outre le fer, l'autre élément principal est le chrome, qui confère à l'acier son caractère résistant à la corrosion via la formation en surface d'une couche d'oxyde de chrome (majoritairement sous forme Cr₂O₃). Le nickel sert à stabiliser la phase austénitique à température ambiante et à

augmenter la résistance à la corrosion. La présence de molybdène et d'azote est utilisée pour augmenter la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses [13].

Actuellement, dans le domaine de la chirurgie, les aciers inoxydables les plus utilisés sont : **AISI 316L** (1.4435 NE1) (instruments et implants), **AISI 316LVM** (1.4441 NE) (implants) et **AISI M30NW** (1.4472 NE) (implants).

1.5.2. L'ACIER INOX 304L (1.4307 EN)

C'est l'acier inoxydable AISI 304L qui a été utilisé dans ce travail. La raison de son utilisation n'est pas seulement due à sa disponibilité, à son prix abordable, et à sa composition qui est proche du 316L utilisé dans le biomédical ; mais aussi parce que nous avons trouvé cette procédure courante dans ce secteur de recherche : c'est-à-dire que quand les chercheurs veulent essayer un traitement nouveau à un acier inoxydable utilisé dans le biomédicale, ils commencent par étudier cela sur un acier de caractéristiques proches et peu coûteux, puis par la suite transposer les résultats optimisés vers l'acier réellement utilisé pour les implants (qui est naturellement coûteux et peu disponible).

Le 304L est un acier de grade alimentaire, austénitique et de composition proche de celle du AISI 316L (L pour Low-carbon). Les aciers inoxydables austénitiques, sont les plus employés parmi les aciers inoxydables. Ils contiennent, outre une teneur en chrome de l'ordre de 17%, du nickel et des additions éventuelles de molybdène, titane, niobium. C'est l'adjonction de nickel qui permet de stabiliser la structure austénitique, qui favorise la résistance à la corrosion.

EN 10027 (européenne)	Afnor NF A 35573 (France)	AISI (États-Unis)	Composition								
			% C	% Cr	% Ni	% Mo	% Si	% Mn	% P	% S	Autres
X5CrNi18-10 1.4301	Z7CN18-09	304	0,05	17 à 19	8 à 10	—	1	2	0,04	0,03	—
X2CrNi18-09 1.4307	Z3CN18-10	304 L	0,02	17 à 19	9 à 11	—	1	2	0,04	0,03	—

Tableau I.4 :Désignation et composition des acier inoxydables 304 et 304L.

¹ NE pour Norme Européenne.

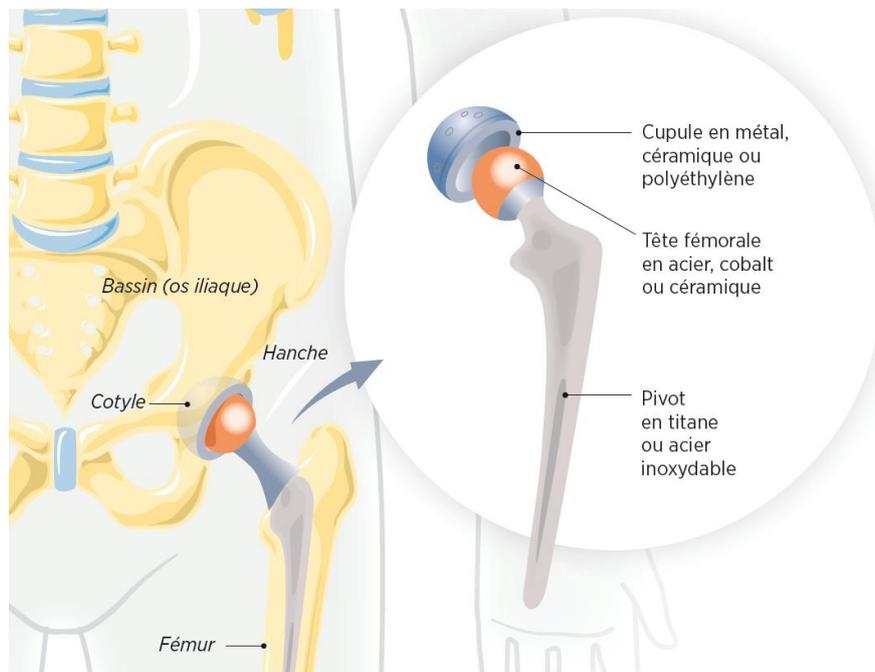


Figure I.14 : Une hanche artificielle à base d'acier inoxydable

I.5.3-LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

En milieu aqueux ou humide, à l'exception des métaux nobles (or, platine par exemple), Les métaux et les alliages métalliques ne sont pas stables chimiquement et subissent des phénomènes de corrosion, liés dans la majorité des cas à un processus électrochimique (réactions d'oxydo-réduction).

Les aciers qui sont dits inoxydables possèdent en surface une couche passive très adhérente qui les protège de l'environnement extérieur. Elle est principalement composée d'oxydes et d'oxyhydroxydes de chrome et de fer, avec prédominance de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 ; elle est en général de 2 à 4 nm d'épaisseur (pouvant aller jusqu'à 10 nm) et présente une très faible perméabilité ionique. En général, la couche passive de l'acier inoxydable présente une structure en « bicouches » : une couche interne constituée principalement d'oxydes de chrome anhydres et une couche externe comprenant des oxydes et hydroxydes de fer.

Cette couche passive se forme après que le chrome présent dans l'alliage diffuse vers la surface et réagit avec le dioxygène. Les oxydes et hydroxydes de chrome ainsi formés (Cr_2O_3 et $Cr(OH)_3$) constituent une couche dense et non poreuse, qui gêne la diffusion de l'oxygène et le transfert d'électrons nécessaires à

l'oxydation. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la formation de la couche passive et ils démontrent qu'elle est en fait un milieu dynamique, dont l'équilibre peut être rompu par la présence de contraintes chimiques, thermiques et mécaniques [13].

Lorsque cette couche passive est endommagée, il est possible qu'elle se renouveler spontanément en présence d'oxygène ou d'humidité.

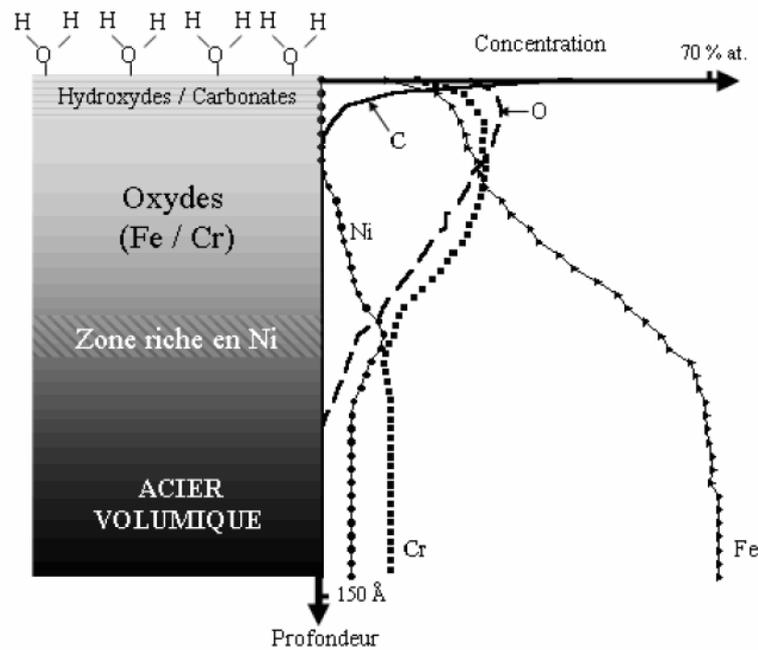


Figure I.15 :Composition de la couche passive d'un acier inoxydable [13].

Les films d'oxyde formant la couche passive ne sont donc pas des milieux inertes. Ils sont le siège permanent de réactions dont l'équilibre dynamique engendre un caractère protecteur au métal. Cet équilibre pourra être rompu selon les conditions auxquelles est exposé le métal: ce sont les phénomènes de corrosion [13].

Le corps humain est un milieu agressif et corrosif du fait des concentrations en ions chlorure et en oxygène dissous ; les biomatériaux doivent être soigneusement adaptés à ce milieu. La caractérisation de la biocompatibilité chimique d'un matériau consiste à évaluer sa tenue en corrosion ainsi que la toxicité des produits relargués en conditions d'utilisation [14].

I.5.4-FORMES DE CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE EN MILIEU BIOLOGIQUE

Les aciers inoxydables, comme la plupart des métaux passivables sont plutôt sensibles aux phénomènes de corrosion localisée. Celle-ci est rendue possible par une rupture locale de l'intégrité de la couche passive sous l'action de contraintes mécaniques et/ou chimiques. Trois types de corrosions localisées sont répertoriés [13].

1- La corrosion par piqûres se produit lorsque la couche d'oxyde est endommagée localement en certains points isolés. La vitesse de corrosion après l'apparition des premiers points de piqûres augmente, car la différence de potentiel entre l'environnement passif autour du point et son centre augmente de plus en plus. Les sites privilégiés pour l'initialisation et le développement des points de corrosion sont les zones chimiquement inhomogènes comme les inclusions riches en MnS^2 , non protégées par la couche d'oxyde. Ce phénomène est accentué en présence de solutions salines (en particulier d'ions chlorure) qui augmentent le nombre et la taille des points de corrosion. En effet, la plupart des cations métalliques montrent une forte solubilité dans des solutions chlorées et les anions Cl^- de faible dimension ont un fort pouvoir de diffusion. Pour éviter ce type de corrosion, la surface la plus lisse et la moins sujette aux défauts locaux est privilégiée.

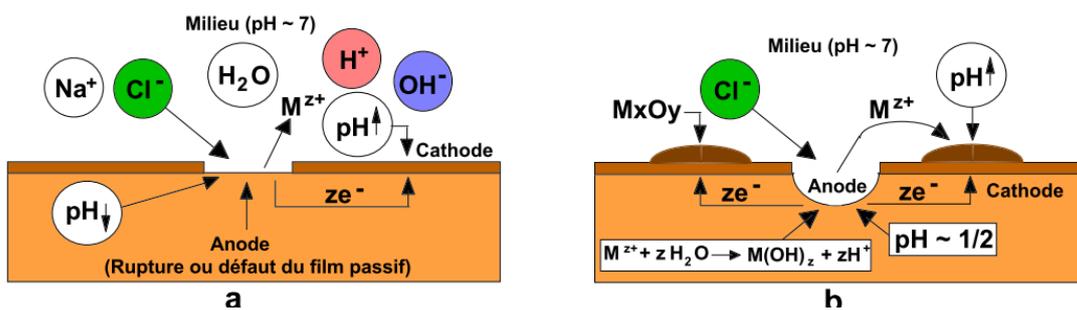


Figure I.16 :Corrosion par piqûration : amorçage (a) et propagation d'une piqûre (b)

² Les aciers inoxydables contiennent pour la plupart une faible quantité de soufre, qui forme avec le manganèse, inclus lui aussi dans la composition de l'alliage, des inclusions de sulfure de manganèse MnS . Ces inclusions sont réputées pour améliorer considérablement l'usinabilité des aciers, mais d'un autre côté, réduisent la résistance à la piqûration et jouent même le rôle de sites privilégiés d'initiation des piqûres [15]

2- La corrosion par crevasses survient lorsqu'il existe des craquelures et des crevasses en surface où stagnent certaines substances. La propagation des fissures peut alors être rapide, particulièrement dans un environnement riche en ions chlorure.

3- La corrosion sous contrainte, elle survient lorsque sont combinées la présence d'un environnement corrosif à de fortes contraintes mécaniques (par exemple des prothèses de hanche ou d'épaule sujette à d'importantes contraintes mécaniques à cause de leur fonction dans le corps du patient). des études ont montré que la résistance à la corrosion locale de l'acier inoxydable en milieu physiologique est sévèrement affectée sous l'application de contraintes mécaniques.

Quelles solutions pour la corrosion des aciers inoxydables en milieu biologique ?

Pour palier aux problèmes de corrosion de l'acier inoxydable en milieu biologique et aux problèmes engendrés par le relargage d'ions métalliques potentiellement toxiques, deux approches peuvent être envisagées [13]:

- 1- Le nickel étant jugé l'élément le moins biocompatible dans la composition de l'acier 316L, la première approche consiste à changer la nature même du matériau en développant un matériau sur la base de l'acier inoxydable mais au taux de nickel réduit.
- 2- Modifier uniquement la surface du matériau, ainsi ses propriétés mécaniques restent inchangées et seules ses interactions avec le milieu vivant sont influencées. Parmi les modifications de surface possibles, il y a les traitements de surface qui sont des modifications de la composition chimique de surface, combinées ou non à des modifications de rugosité et de topographie. Et il y a aussi les recouvrements de surface qui consistent en un dépôt de couches minces sur la surface de l'acier inoxydable.

C'est dans ce dernier contexte qu'ont été proposés les dépôts de couches minces de DLC sur la surface d'acier inoxydable.

I.6.CONCLUSION

La grande diversité des couches minces de carbone nanostructuré (DLC) au niveau de leur composition, de leurs propriétés ainsi que leurs applications dans divers domaines (électronique, mécanique, optique, biomédicale, etc.) a été exposée dans la première partie de ce chapitre. Et nous avons alors retenu que ces couches, de par leur combinaison de propriétés exceptionnelles, occupent une place très importante dans le milieu scientifique, industriel et biomédical.

Dans la seconde partie, ont été présentées les propriétés et caractéristiques de l'acier inoxydable 304L, utilisé dans ce travail, ainsi que les différents types de corrosion des aciers inoxydables utilisés dans le domaine médicale comme implant ou prothèse.

I.7- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Cohen-Tannoudji, B Dui, and F Laloe. *Mecanique quantique*, volume 1. Paris, hermann edition, 1973
- [2]. J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 37(4-6) :129–281, May 2002.
- [3]. D.R. McKenzie, « Tetrahedral bonding in amorphous carbon », *Rep. Prog. Phys.* 59(1996), p 1611-1664.
- [4]. A. Grill, « Diamond-like carbon : state of the art », *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999),p 428-434
- [5]. F. Field, *The properties of diamond*. Academic, New York, 1979.
- [6]. K. E. Spear. *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 171, 1989.
- [7]. W. Jacob and W. Möller, *On the structure of thin hydrocarbon films*. *Applied Physics Letters*, 63, 1771-1773, 1993.
- [8]. J. Robertson, *Electronic and atomic structure of diamond-like carbon*. *Semiconductor Science and Technology*, 18, S12-S19, 2003.
- [9]. J. Robertson, *Deposition and properties of diamond-like carbons*. *Material Research Society Symposium Proceedings*, 555, 12, 1999.
- [10]. A. A. Voevodin, A. W. Phelps, J. S. Zabinski and M. S. Donley. *Friction induced phase transformation of pulsed laser deposition diamond-like carbon*. *Diamond and Related Materials*, 5, 1264-1269, 1996
- [9]. R. Hauert, « A review of modified DLC coatings for biological applications », *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003), p 583-589.
- [10]. A. Grill, « Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview », *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003), p 166-170
- [11]. F.M. Kimock and B.J. Knapp, « Commercial applications of ion beam deposited diamond-like carbon (DLC) coatings », *Surf. Coat. Technol.* 56 (1993), p 273-279.
- [12]. Thèse Jean Géringier, « Fretting corrosion de matériaux utilisés comme implants orthopédiques », 2005 (France).
- [13]. Thèse MARIE HAÏDOPOULOS, « Étude expérimentale d'optimisation de procédés de modification de surface de l'acier inoxydable 316L pour application aux dispositifs endovasculaires », 2005 (Canada).
- [14]. <http://www.toma-fr.com/materiel-medical-chirurgical>
- [15]. Thèse Frantz Martin, « Étude in situ par microscopie à force atomique de la corrosion localisée d'un acier inoxydable 304L », 2005 (France).

The background features a collage of technical diagrams related to electrochemistry. On the left, a diagram shows a beaker with 'l'eau fraîche' (fresh water) and 'Méthanol' (methanol) being added to a solution containing 'Graphite' and 'Acier Inox' (stainless steel) electrodes. A power source is connected to the electrodes, with a voltmeter (V) and an ammeter (A) in the circuit. The power source is labeled '0-300 V' and '50 mA'. On the right, another diagram shows a similar setup with 'NaCl+glucose' solution. At the bottom, a diagram shows a three-electrode cell with 'CE' (counter electrode), 'ET' (reference electrode), and 'ER' (working electrode) electrodes, connected to a power source and a voltmeter (V) and an ammeter (A).

CHAPITRE II

PROCEDURES EXPERIMENTALES ET METHODES DE CARACTERISATION DES DLC

II.1. INTRODUCTION

Les couches minces DLC (Diamond Like Carbone) ont suscité, cette dernière décennie, un intérêt considérable en raison d'une excellente combinaison de propriétés favorables comme la dureté élevée, l'inertie chimique, la conductivité thermique élevée, la bonne transparence optique et le faible coefficient de frottement. Ils s'avèrent très utiles pour des applications électronique et optiques [1.2]. Les couches minces des DLC ont été déposés par une variété de techniques tels que la déposition (CVD)(chemical vapour deposition), (PVD)(physical vapor deposition), (PLD)(pulse laser deposition), [3.4]. Cependant, les techniques ci-dessus exigent des équipements sophistiqués et des conditions relativement complexes de synthèse. L'électrodéposition vient apporter la facilité d'exploitation et le faible coût de développement, aussi la possibilité de synthèse à des températures proches de l'ambiante et la relative facilité du contrôle des paramètres expérimentaux pour produire des couches minces avec des propriétés diverses [5.6]. Namba et al. [7] ont déposé des couches minces DLC a partir d'une solution organique (éthanol) en utilisant la technique de l'électrodéposition.

Ce chapitre consiste à représenter la technique utilisée dans ce travail pour élaborer les couches minces de carbone nanostructuré DLC, ainsi que la procédure expérimentale.et les méthodes de caractérisations des DLC.

II.2-LA TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION

Le procédé d'électrodéposition se base sur la provocation de réactions d'oxydoréduction par une source extérieure de courant ou de tension imposé à un système de deux ou trois électrodes plongées dans un électrolyte ; le tout est installé dans ce qui est appelé cellule électrochimique. L'élaboration électrochimique peut être soit anodique soit cathodique ; mais dans la majorité des cas elle est cathodique et elle met en jeu soit la réduction de cations – présents dans l'électrolyte – au niveau de la cathode qui sera dans ce cas l'électrode de travail (substrat) ; soit la réduction d'autres espèces chimique (par exemple l'oxygène dissous, les ions nitrate, ou des ions sulfurés) qui, en combinaison avec les cations peuvent conduire à l'électrodépôt d'oxydes ou de sulfures métalliques sur le substrat.

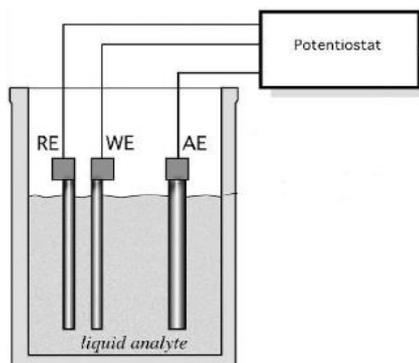


Figure II.1 :Exemple de cellule électrochimique à 3 électrodes.

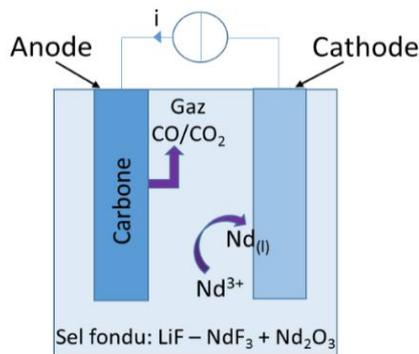


Figure II.2 :Exemple de cellule électrochimique à 2 électrodes.

II.2.1- LA SOURCE DE CARBONE (L'ELECTROLYTE)

En 1996, le méthanol fut choisi comme électrolyte par Wang et al. [4] pour déposer des DLC sur un substrat en silicium (100) utilisé comme cathode. Selon Wang la densité de courant (excédant 20 mA/cm²) dans leur travail étaient beaucoup plus élevée que celle rapporté par Namba et al. [7] (seulement 5 mA/cm²), où l'éthanol a été utilisé. Due a sa constante diélectrique et moment dipolaire les plus élevés dans la famille des alcools, dans nos expériences, nous avons utilisé le méthanol pure (99.5 %) (VWR).

Liquide	Constante diélectrique (ϵ)	Moment dipolaire (10^{-18} esu)
Méthanol	32.7	1.70
Ethanol	24.55	1.69
Acetonitrile	37.5	3.92
DMF	36.71	3.86
Acide formique	58	1.52
Acide acétique	6.15	1.74
H ₂ O	80.37	1.87

Tableau II.1 : constante diélectrique et moment dipolaire de quelques substances

II.2.2- L'ELECTRODE DE TRAVAIL

c'est le substrat sur lequel on va réaliser le dépôt. La nature de l'électrode de travail est importante, elle est choisie en fonction de sa stabilité, de son domaine de polarisation, mais également en fonction de l'application envisagée. Dans notre cas, le substrat utilisé pour réaliser l'électrode de travail est l'acier inoxydable 304L, il est de composition très proche de l'acier 316L utilisé comme implants - ou prothèse - dans le domaine médical.



Figure II.3 : l'électrode de travail

II.2.3- LA CONTRE-ELECTRODE

Elle est généralement en platine ou en carbone, mais elle peut aussi être constituée du métal que l'on cherche à déposer. Elle doit avoir une surface plus importante que l'électrode de travail pour obtenir une meilleure homogénéité du champ électrique. Elle sert essentiellement au passage du courant durant l'électrosynthèse. Dans nos expériences, nous avons utilisé une contre-électrode en graphite.



Figure II.4 : la contre électrode en graphite

II.2.4- CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le type de l'électrolyte, la tension appliquée et la distance de séparation entre les électrodes sont des paramètres importants qui influencent le taux de dépôt et sa qualité. L'augmentation de la tension ou l'élévation de la température peut augmenter le courant de dépôt [8.9]. La réduction de la distance de séparation entre les électrodes a aussi pour effet d'augmenter ce courant de dépôt [10]. Le méthanol, avec sa constante diélectrique et son moment dipolaire relativement importants, a été choisi pour réduire la résistance électrique de l'électrolyte [11], ce qui a pour effet d'augmenté la densité de courant et,

en conséquence, le taux de dépôt. L'effet thermique du courant sous la haute tension occasionne quelques difficultés en commandant la température de bain [12].

II.3- PROCEDURE EXPERIMENTALE

Les couches minces de carbone nanostructuré DLC ont été élaborées par la méthode électrochimique. Afin d'éviter la contamination des couches par l'électrode de référence, nous avons utilisé un système à deux électrodes (anode et cathode).

II.3.1- PREPARATION ET NETTOYAGE DU SUBSTRAT

Les échantillons sont découpés, nettoyés et montés sur une tige en cuivre, à l'aide d'une soudure à l'étain et enrobés d'une époxy inerte chimiquement. Avant chaque expérience l'échantillon est nettoyé à l'eau distillée savonneuse. Puis on procède au nettoyage ultrasonique du substrat qui est effectué, respectivement, dans l'eau distillée +savon (15mn), puis dans l'éthanol (15mn) et enfin le dernier rinçage à l'eau distillée. Nous avons évité l'utilisation de l'acétone dans le protocole de nettoyage car il réagit avec l'époxy. Après cela, les échantillons sont directement transférés dans la cellule électrochimique pour procéder à l'élaboration.



Figure II.5 : Bain ultrasonique pour le nettoyage des substrats.

II.3.2-DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR L'ELABORATION DES DEPOTS

Pour récapituler, toutes nos expériences de synthèse électrochimique ont été réalisées dans une cellule à deux électrodes pour éviter la contamination des couches par l'électrode de référence ; une électrode de travail en acier inoxydable (2 cm x 1cm x 0.1 cm) a été utilisée, et la contre-électrode fut choisie en graphite. Le méthanol pur (99.5 %) (VWR) a été choisi comme électrolyte pour les dépôts. La

distance entre les électrodes a été maintenue à 2 millimètre et le voltage appliqué fut 300 V DC (Générateur **PHYWE** 0-300V, 50 mA max.). La durée de dépôt pour toutes les expériences a été fixée à 1h 30 minutes sauf une expérience ou la durée est 4h 30 min. Le seul paramètre qui change entre les protocoles est la température. Tous les protocoles expérimentaux sont résumés dans le tableau ci-dessous.

<i>Echantillon</i>	<i>cathode</i>	<i>anode</i>	<i>Distance</i>	<i>voltage</i>	<i>durée</i>	<i>température</i>
ACHEN-01	Acier Inox	Graphite	2 mm	300 V	1h30min	40°C
ACHEN-02	Acier Inox	Graphite	2 mm	300 V	1h30min	45°C
ACHEN-03	Acier Inox	Graphite	2 mm	300 V	1h30min	50°C
ACHEN-04	Acier Inox	Graphite	2 mm	300 V	1h30min	55°C
ACHEN-05	Acier Inox	Graphite	2 mm	300 V	4h30min	45°C

Tableau II.2 : Les différents protocoles expérimentaux.

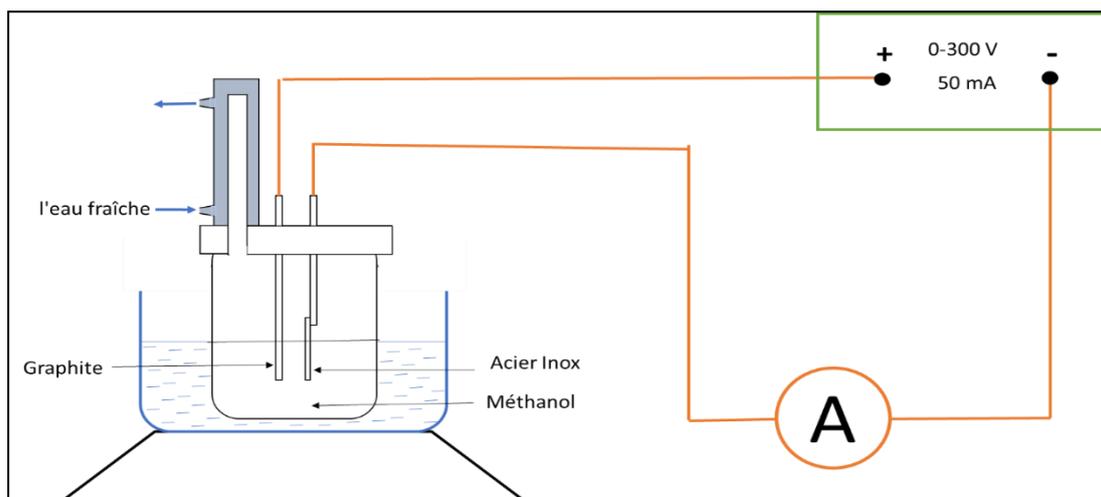


Figure II.6 : Schéma représentatif du dispositif expérimental pour élaborer les couches minces de DLC.

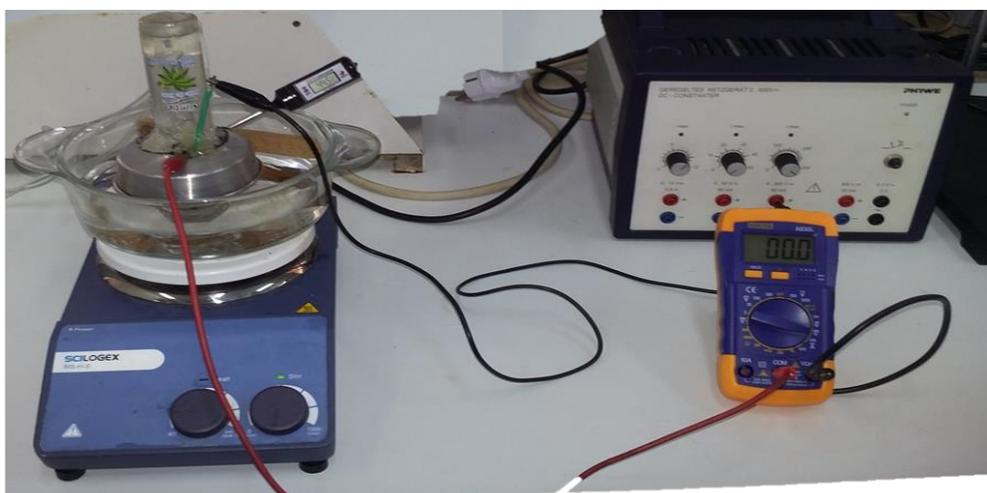


Figure II.7 : Photographie du dispositif expérimental pour élaborer les couches minces des DLC

II.3.3-LES ECHANTILLONS APRES DEPOT

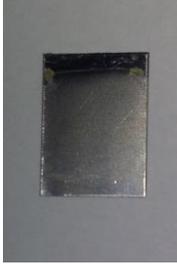
ECHANTILLON	Photographie
ACHEN-01 40°C	 Photographie d'un échantillon rectangulaire de couleur grise foncée, posé sur un fond gris.
ACHEN-02 45°C	 Photographie d'un échantillon rectangulaire de couleur grise foncée, posé sur un fond gris.
ACHEN-03 50°C	 Photographie d'un échantillon rectangulaire de couleur grise foncée, posé sur un fond gris.
ACHEN-04 55°C	 Photographie d'un échantillon rectangulaire de couleur grise foncée, posé sur un fond gris.
ACHEN-05 45°C -4h30min	 Photographie d'un échantillon rectangulaire de couleur grise foncée, posé sur un fond gris.

Tableau II.3: Photographie des couches minces des DLC élaborées sur acier inoxydable.

II.4- TECHNIQUES DE MESURES ELECTROCHIMIQUES (TEST CORROSION)

II.4.1- TEST DE CORROSION

Les tests de corrosion sont principalement réalisés en suivant deux approches expérimentales complémentaires.

Approche-1 : Mesure du potentiel libre (ou OCP : open circuit voltage) en fonction du temps en utilisant une cellule électrochimique à 2 électrodes (électrode de travail et contre-électrode) ; et en relevant, à l'aide d'un voltmètre, le potentiel de l'électrode de travail à des intervalles de temps convenablement choisis.

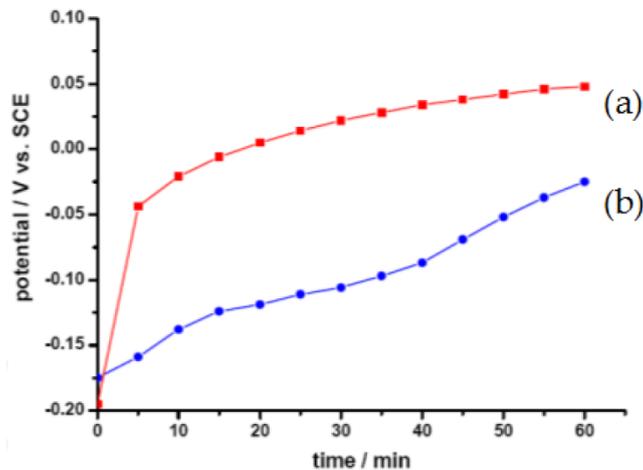


Figure II.8 : Exemple d'évolution du potentiel libre en fonction du temps. Electrodes en acier doux dans un électrolyte de corrosion (a) aéré et (b) désaéré [13].

Approche-2 : Utilisation d'une cellule à trois électrodes, où on varie le potentiel de l'électrode de travail (par rapport à une électrode de référence) de manière linéaire entre deux valeurs préalablement choisies (un potentiel négatif de départ et un potentiel positif d'arrivée). La vitesse de variation du potentiel, en mV/seconde, est fixée avant lancement de l'expérience. A chaque valeur de potentiel imposé, correspondra une valeur du courant I passant entre l'électrode de travail et la contre-électrode (mesuré grâce à un micro-ampèremètre). Le tracé de E (V) en fonction de $\log(I)$ donne la courbe de polarisation potentiodynamique.

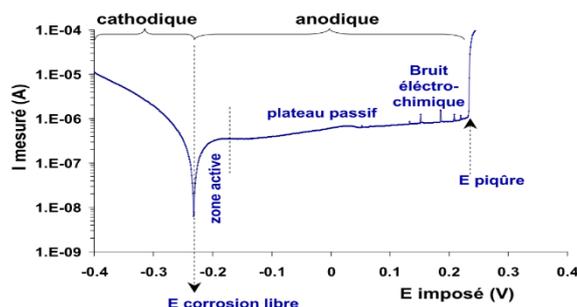


Figure II.9 : Exemple de courbe potentiodynamique [14]

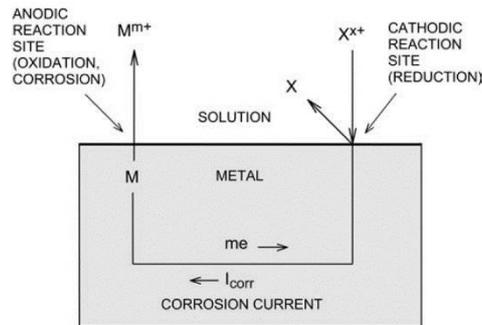


Figure II.10 : Processus de base se produisant lors de la corrosion [15].

II.4.2-CELLULE ELECTROCHIMIQUE DE CORROSION

L'étude du processus de corrosion électrochimiques des échantillons est effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes.

II.4.3. LES ELECTRODES

Électrode de référence : électrode Ag/AgCl ;

Contre-électrode : plaque en graphite de (5 cm x 0.5 cm x 0.2 cm).

Électrode de travail : l'électrode de travaille dans les 3 expériences sont :

Echantillon	Cathode	anode	Distance	Voltage	durée	Température
SUBSTRAT	-	-	-	-	-	-
ACHEN-02	Acier Inox	Graphite	2 mm	300 V	1h30min	45°C
ACHEN-04	Acier Inox	Graphite	2 mm	300 V	1h30min	55°C

Tableau II.4 : Les échantillons utilisés dans le test de corrosion.

II.4.4- SOLUTION CORROSIVE

Les tests de corrosion ont été effectués dans trois cellules dont l'électrolyte a été préparé avec la même solution d'eau distillée avec 9.8 g/l de NaCl (correspondant à la quantité moyenne de chlorure de sodium dans le sang humain), le tout étant maintenu à la température de 37°C (température à l'intérieur du corps humain). Le pH des solutions est entre 7.2 à 7.4. Les cristaux de NaCl utilisés ont été achetés chez SIGMA-ALDRICH, leur pureté est de 99.5%.

II.4.5-DISPOSITIF DE MESURE

Le dispositif de mesures électrochimiques utilisé dans le cadre de ce travail est constitué d'un générateur PHYWE qui peut générer une tension de 0 à 12 V, un micro-ampèremètre ainsi qu'un voltmètre. Le dispositif est présenté dans les figures II.11 et II.12.



Figure II.11 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques de corrosion.

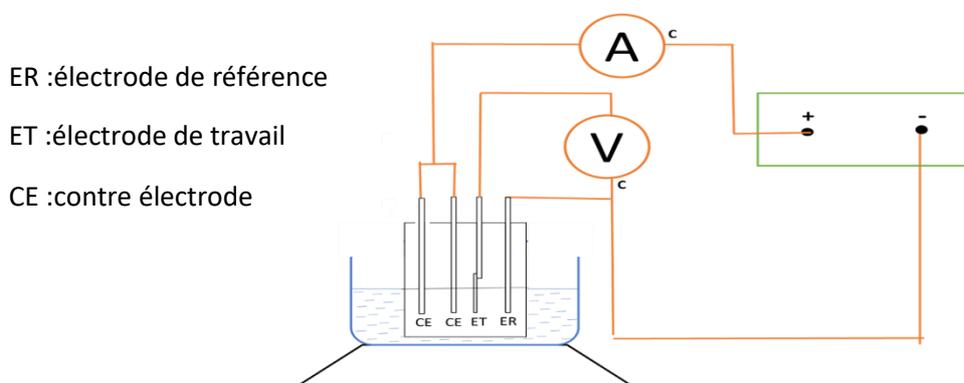


Figure II.12 : schéma représentatif du dispositif de mesures électrochimiques de corrosion.

II.4.6- METHODES D'ETUDES

Le comportement électrochimique des électrodes lorsqu'elles sont en contact d'une solution de NaCl à 0.98% en masse a été observé par des mesures de potentiel et/ou de courant.

II.4.7- COURBE DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE

L'enregistrement de la caractéristique courant-tension potentiodynamique est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I . La courbe de polarisation $I=f(E)$ ainsi obtenue est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface « électrode de travail/électrolyte » sur la plage de potentiels explorée. L'utilisation de la densité de courant i permet le tracé des courbes $i = f(E)$ comparables entre elles. La vitesse de balayage utilisée est 2mV/s.

II.4.8-CHRONOPOTENTIOMETRIE

La Chronopotentiométrie consiste à immerger l'électrode de travail dans un électrolyte donné et de suivre l'évolution de son potentiel en fonction du temps, en imposant ou non le passage d'un courant. Dans le travail présenté ici, aucun courant n'a été imposé, de manière à observer l'évolution naturelle du potentiel libre. Le potentiel de l'électrode de travail évolue vers un état stationnaire qui correspond au potentiel de corrosion, noté E_{corr} .

Pour le Chronopotentiométrie, on a préparé deux cellules Electrolytiques :

- 1 ère cellule contient l'eau distillé avec 9.8 g/l de NaCl .
- 2 eme cellule contient l'eau distillé avec 9.8 g/l de NaCl+1.5 g/l du glucose¹.

La température a été maintenue à 37°C et avant les deux expériences on a fait un barbotage a l'azote pour désoxygéné un peu la solution². Pendant 15 jours on prend les valeurs enregistrées chaque jours pour tracer la courbe du potentiel libre de l'électrode de travail dans les deux expériences pour deux échantillons préparés dans les mêmes condition (méthanol- 300V -1h 30min - 45 °C).

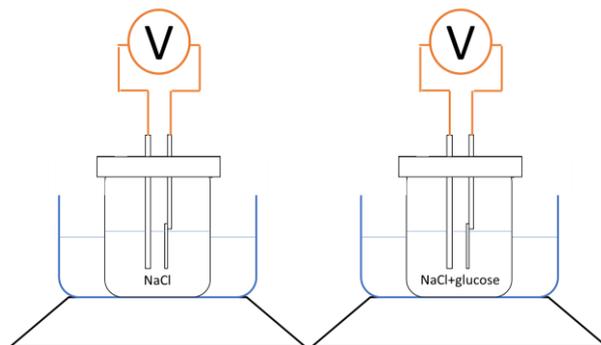


Figure II.13 : Schéma représentatif du dispositif de Chronopotentiométrie pour le suivi du potentiel libre.



Figure II.14 : Photographie du dispositif de Chronopotentiométrie pour le suivi du potentiel libre.

¹ Taux moyen de glucose dans le sang dans le cas d'une hyperglycémie.

² La concentration d'O₂ dissous dans le sang humain obéit à la loi d'Henry ; donc elle est proportionnelle à la pression partielle d'O₂, noté PO₂, et au coefficient de solubilité d'O₂ dans le sang (d= 0,003) : C = d x PO₂. La concentration d'O₂ dissous dans le sang artériel est d'environ 0,3 ml/100 ml.

II.5- METHODES DE CARACTERISATION DES DLC

II.5.1- INTRODUCTION

La diversité des techniques d'élaboration des DLC a conduit à la création d'une large variété de DLC de nature et propriétés très différentes, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Ainsi, par exemple, prenons deux dépôts portant la même appellation ta-C, mais chacun provenant d'un mode d'élaboration différent, ils peuvent être très distincts. D'où la nécessité de caractériser chaque DLC afin d'établir sa propre « carte d'identité » (rapport sp³/sp², teneur en hydrogène, dureté, ...).

Dans cette partie, nous allons décrire quelques techniques utilisées pour identifier les propriétés des DLC .

II.5.2- DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

UTILISATION DE LA DRX

La méthode de la diffraction des rayons X (DRX) est un outil très performant et universel pour identifier les phases cristallines et déterminer leurs paramètres microstructuraux, elle permet aussi de déterminer la nature et la quantité de phases secondaires.

PRINCIPE DE LA DRX

Le principe de base de la diffraction des rayons X (DRX) par un cristal, est illustré par la figure X, le faisceau de rayons X incidents (F.I) d'un angle θ sur la surface plane de l'échantillon irradié, le faisceau de rayons X diffractés (F.D) d'un angle θ par le réseau cristallin et d_{hkl} est la distance réticulaire entre les plan hkl de la structure cristalline étudiée. L'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est donc 2θ .

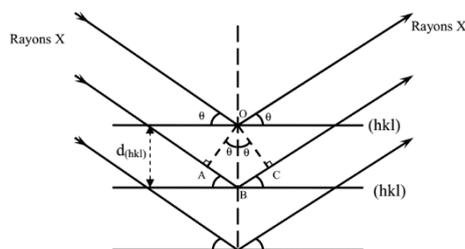


Figure II.15 :Principe de la diffraction des rayon X

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique (de longueur d'onde λ) illumine un cristal, une partie du faisceau est diffusé par les atomes du réseau cristallin, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. La différence de marche entre 2 rayons incidents est :

$$\delta = AB + BC = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté. Cette condition de diffraction qui est illustrée sur la figure 2.10 est connue sous le nom de loi de Bragg et s'exprime sous la forme

$$2 d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n \lambda$$

Avec, :

d_{hkl} : distance réticulaire, distance entre deux plans atomiques réticulaires consécutifs,

θ_{hkl} : angle de Bragg, angle des rayons x incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents,

n : nombre entier appelé ordre de la réflexion ,

Cette loi montre que, pour un matériau donné et un faisceau de rayons X monochromatiques, il n'y aura diffraction des rayons X que pour des angles d'incidence déterminés par l'arrangement tridimensionnel des atomes. Ces angles sont en relation avec les distances entre les plans réticulaires produisant les réflexions. [16]

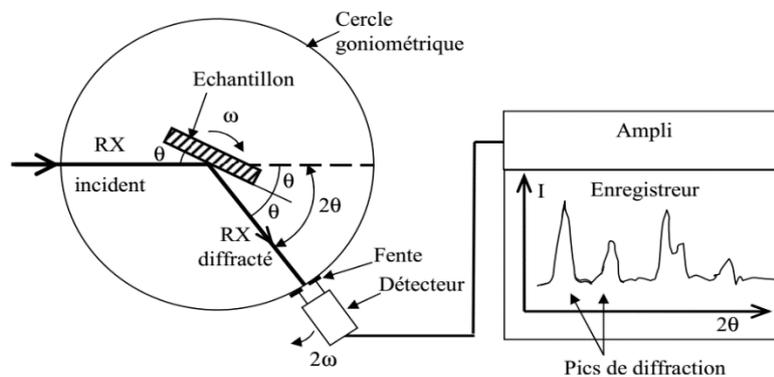


Figure II.16: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

II.5.3. LA SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMÉE DE FOURIER (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FT-IR, "Fourier Transformed InfraRed spectroscopy") est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet l'identification de molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibrations (déformations, élongations) spécifiques de liaisons chimiques. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise (selon que l'appareil de FTIR est conçu pour analyser la réflectance ou la transmittance). Cette technique est idéale pour l'analyse des DLC et la détection des liaisons sp^2 et sp^3 du carbone (avec un autre carbone ou un hydrogène).

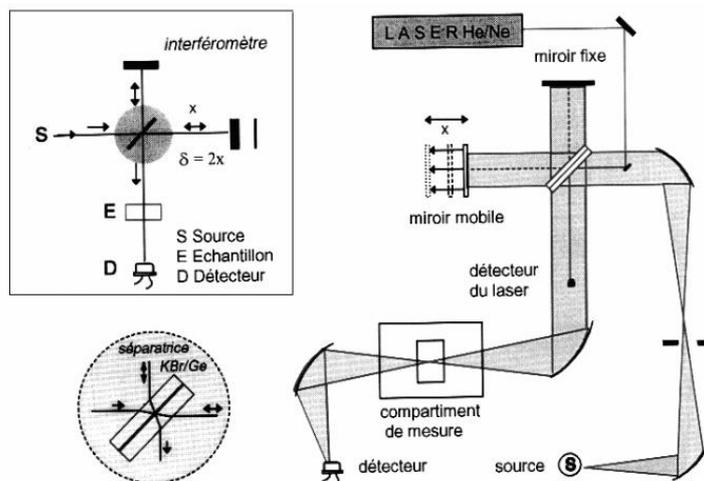


Figure II.17 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.

II.5.4. RAMAN

PRINCIPE

Dans une expérience de diffusion Raman, l'échantillon est excité par un faisceau de lumière monochromatique, de fréquence ν_0 généralement située dans le visible et produite par un laser. L'énergie des photons incidents $h\nu_0$ est donc nettement supérieure à celles des vibrations moléculaires et cristallines, qui sont situées dans l'infrarouge lointain. L'échantillon diffuse la lumière reçue dans toutes les directions de l'espace et la détection est réalisée le plus souvent dans une direction perpendiculaire à la lumière incidente.

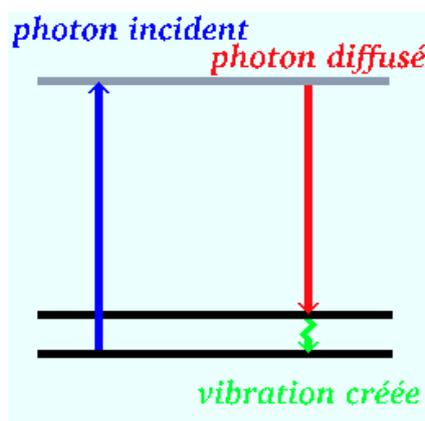


Figure II.18: Principe de la spectroscopie Raman : création d'un photon diffusé et d'un phonon (processus Stokes) dans l'échantillon étudié.

Lorsque la collision entre le photon incident d'énergie $h\nu_0$ avec une molécule est de nature élastique, l'énergie du photon diffusée est inchangée. Ce processus, qui est le plus probable, est appelé diffusion Rayleigh de même fréquence que le rayonnement incident. La diffusion Raman de probabilité plus faible correspond à une diffusion avec un changement de fréquence car la collision est de nature inélastique ; le photon laser incident ayant perdu un peu de son énergie. Ainsi, le photon laser réémis aura la fréquences $\nu_{rs} = \nu_0 - \nu_v$ (Raman Stokes) et $\nu_{ras} = \nu_0 + \nu_v$ (Raman anti-Stokes). Les fréquences ν_v correspondent aux transitions entre différents niveaux vibrationnels et peuvent par ailleurs être observées en spectroscopie infrarouge.

Le spectre Raman obtenu conduit ainsi à l'identification du composé par comparaison avec une banque de spectres de référence. Le tableau 2.6 donne les nombres d'onde des pics obtenus par spectroscopie Raman pour différentes structures du carbone : le diamant, le graphite et les films de DLC.

Diamant pur (cm ⁻¹)	Graphite pur (cm ⁻¹)	pic G DLC (cm ⁻¹)	pic D DLC (cm ⁻¹)	Références
1332				[17, 18]
	1580			[17, 18]
		1550		[18, 19]
			1350	[18-20]

Tableau II.5 : Différents pics Raman du carbone

Les pics G et D sont des pics caractéristiques des films de DLC. Le pic G fait référence à des modes de vibration de structures graphitiques (Graphitic) [21] et le pic D est caractéristique de structures graphitiques désordonnées (disordered) telles que des inclusions de clusters graphitiques (de taille nanométrique) dans une matrice amorphe [22].

Cette technique est non destructive et permet l'analyse de surface, l'analyse ponctuelle, ou encore l'identification moléculaire. Elle montre cependant deux inconvénients : la diffusion Raman est un effet de faible intensité, donc difficilement détectable. De plus, un phénomène de désexcitation par fluorescence peut se produire et rendre sa détection encore plus difficile.

II.5.5.MOILLAGE

Le test de mouillage est une technique de caractérisation physique des matériaux. Son principe consiste à déposer une goutte de liquide de volume bien précis sur la surface, et à déterminer l'angle de contact "C" entre la tangente à la goutte à la ligne de contact et cette surface (Figure 2.19). Cette méthode permet de déterminer les interactions de type Van der Waals entre le liquide (tension de surface) et le substrat (énergie libre de surface). La mouillabilité de la surface dépend de la nature chimique et de la structure de cette surface. Le liquide utilisé est l'eau distillée.

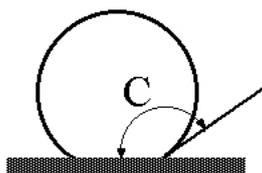


Figure II.19: Mesure de l'angle de contact au point "C".

II.6-CONCLUSION

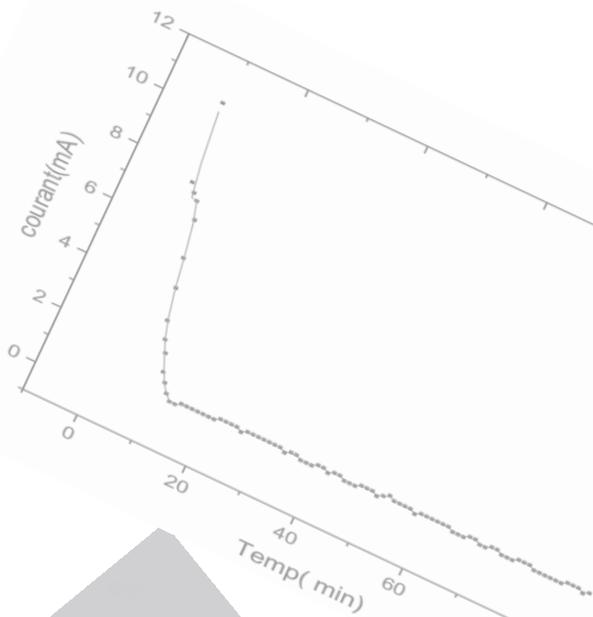
Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre la technique d'électrodéposition, les procédures et les conditions expérimentales adoptées ainsi que la technique de mesures électrochimiques (test corrosion, OCP) qui ont été effectuées.

La deuxième partie consiste en une rapide présentation des méthodes utilisées pour la caractérisation des dépôts obtenus.

II.7- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

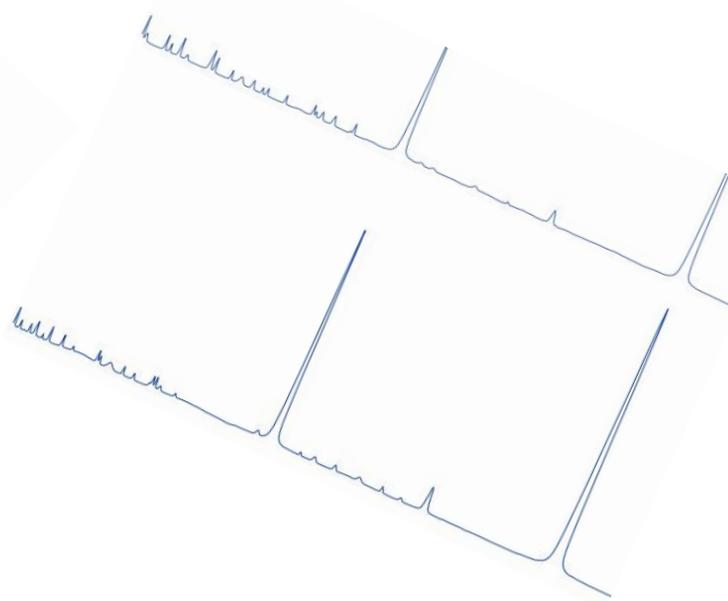
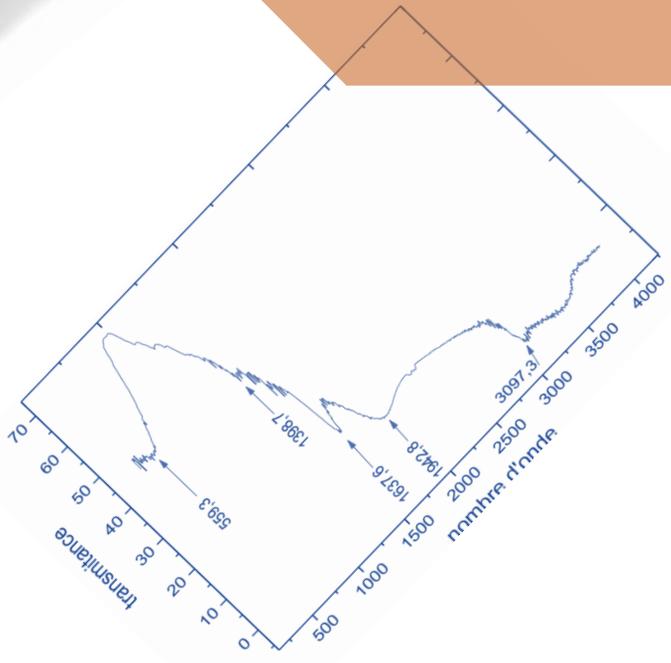
- [1]. A. Grill, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 428.
- [2]. J. Van der Weide, R.J. Nemanich, *Phys. Rev. B* 48 (1994) -13629.
- [3]. F.S. Pool, Y.H. Shing, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 62.
- [4]. K. Ocano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kuruso, M. Ikeda, Y. Hirose, T. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) 1066.
- [5]. Pang, H., Wang, X., Zhang, G., Chen, H., Lv, G., Yang, S.: Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 256, 6403–6407 (2010).
- [6]. He, W., Yu, R., Wang, H., Yan, H.: Electrodeposition mechanism of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolytes. *Carbon* 43, 2000–2006 (2005).
- [7]. Namba, Y.: Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution. *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 3368–3370 (1992).
- [8]. Gupta, S., Roy, R., Deb, B., Kundu, S., Pal, A.: Low voltage electrodeposition of diamond-like carbon films. *Mater. Lett.* 57, 3479–3485 (2003).
- [9]. T. M. Manhabosco and I. L. Muller, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 4082 (2009).
- [10]. K. Sreejith, J. Nuwad, and C. G. S. Pillai, *Appl. Surf. Sci.*, 252, 296 (2005).
- [11]. Ismail, R.A., Hamoudi, W., Saleh, K.: Effect of rapid thermal annealing on the characteristics of amorphous carbon/n-type crystalline silicon heterojunction solar cells. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 21, 194–199(2014).
- [12]. Leea, S., Kim, D., Rhee, S., Oh, S., Lee, K.: Structure and optical properties of Si incorporated diamond-like carbon films deposited by rf plasma-assisted chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 341, 68–72(1999)
- [15] www.asminternational.org, *Fundamentals of Electrochemical Corrosion* 2000
- [16] thèse Abdellah MOUSTAGHFIR «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. »2004 (France)
- [17]. R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky and R.E. Shroder, « Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike films ». *J. Vac. Sci. Technol.* A 6 (3) (1988), p 1783-1787.

- [18]. K.W. Gilkes, S. Praver, K.W. Nugent, J. Robertson, H.S. Sands, Y. Lifshitz and X. Shi, « Direct quantitative detection of the sp^3 bonding in diamond-like carbon films using ultraviolet and visible Raman spectroscopy ». *J. Appl. Phys.* 87 (10) (2000), p 7283-7289.
- [19]. A.C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W.I. Milne, V. Stolojan, L.M. Brown, A. LiBassi and B.K. Tanner, « Determination of bonding in amorphous carbons by electron energy loss spectroscopy, Raman scattering and X-ray reflectivity ». *J. NonCrystalline Solids* 266-269 (2000), p 765-768.
- [20]. G. Adamopoulos, K.W.R. Gilkes, J. Robertson, N.M.J. Conway, B.Y. Kleinsorge, A. Buckley and D.N. Batchelder, « Ultraviolet Raman characterisation of diamond-like carbon ». *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999), p 541-544.
- [21]. M.P. Siegal, P.N. Provencio, D.R. Tallant, R.L. Simpson, B. Kleinsorge and W.I. Milne, « Bonding topologies in diamondlike amorphous-carbon films », *Appl. Phys. Lett.* 76 (15)(2000), p 2047-2049.
- [22]. R. Kalish, Y. Lifshitz, K. Nugent and S. Praver, « Thermal stability and relaxation in diamond-like-carbon. A Raman study of films with different sp^3 fractions (ta-C to a-C) », *Appl. Phys. Lett.* 74 (20) (1999), p 2936-2938



CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION



Dans ce chapitre nous allons présenter l'ensemble de nos résultats expérimentaux, on commencera par les courbes de chronoampérométrie qui représentent la variation du courant mesuré en fonction du temps, entre le substrat en acier inoxydable 304L (électrode de travail) et la feuille de graphite (contre-électrode), lorsqu'on impose une ddp de 300V entre les deux électrode (mode dit potentiostatique); le substrat étant l'électrode négative (cathode) siège de la réduction des cations méthyle CH_3^+ et du dépôt de la couche de carbone.

S'ensuivra la présentation des spectres des diffractions des rayons X des deux échantillons (ECHAN-02 : préparé à 45°C pendant 1h 30 min et ECHAN-04 : préparé à 55°C pendant 1h 30min) ; par la suite nous présenterons les spectres infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) de l'ECHAN-05 : 45°C pendant 4h30min et de l'électrolyte pour essayer d'identifier les différents liaisons chimiques existants dans le dépôt et dans l'électrolyte et pour comprendre les mécanismes de réactions ayant eu lieu pendant l'électrodéposition. Nous montrerons ensuite les différents résultats obtenus à partir du test de corrosion de deux échantillons (ECHAN-02 et ECHAN-04), en les comparant avec l'acier inoxydable 304L. Les courbes de polarisation potentiodynamique obtenues ainsi que les courbes de polarisation de Tafel pour chaque échantillon, permettront de comparer la qualité des dépôts. Ensuite seront présentés les angles de contacts de tous les échantillons puis enfin on va conclure avec une interprétation sur le processus d'électrodépositions de DLC à partir de méthanol.

III.1-LES CHRONOS-AMPEROMETRIQUE

Les chronoampérogrammes des quatre échantillons ont des allures assez différentes, traduisant le fait que les processus de nucléation-croissance ne sont pas tout à fait similaires.

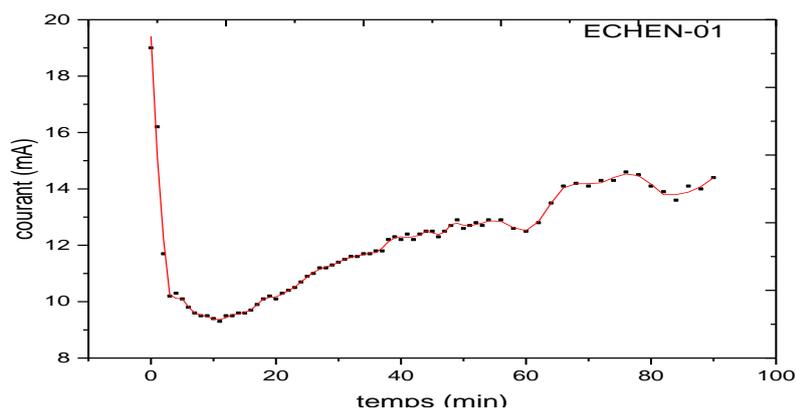


Figure III.1 : Courbe chrono-ampérométrique pour ECHAN-01 (40°C 1h30min)

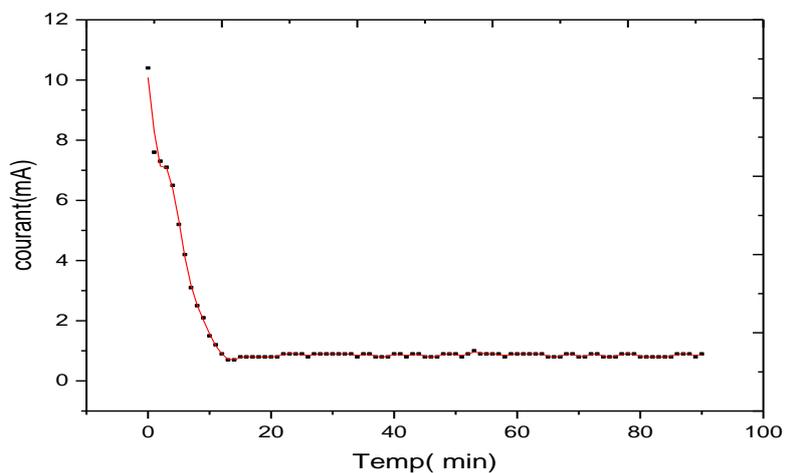


Figure III.2 : Courbe chrono-ampérométrique pour ECHAN-02 (45°C 1h30min).

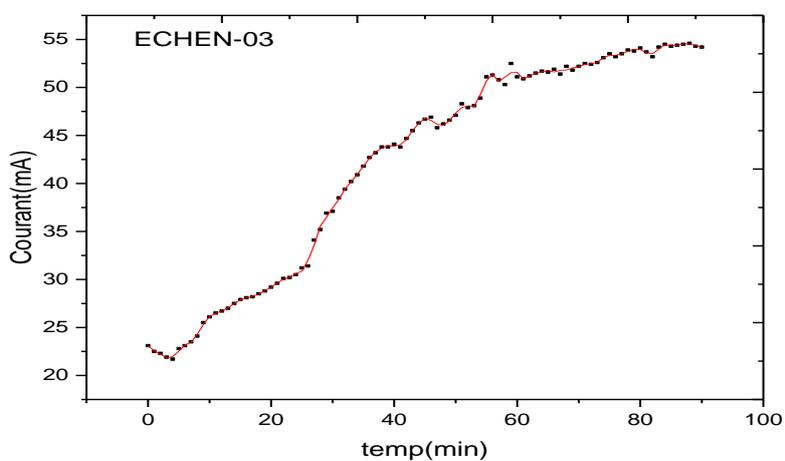


Figure III.3 : Courbe chrono-ampérométrique pour ECHAN-03 (50°C 1h30min)

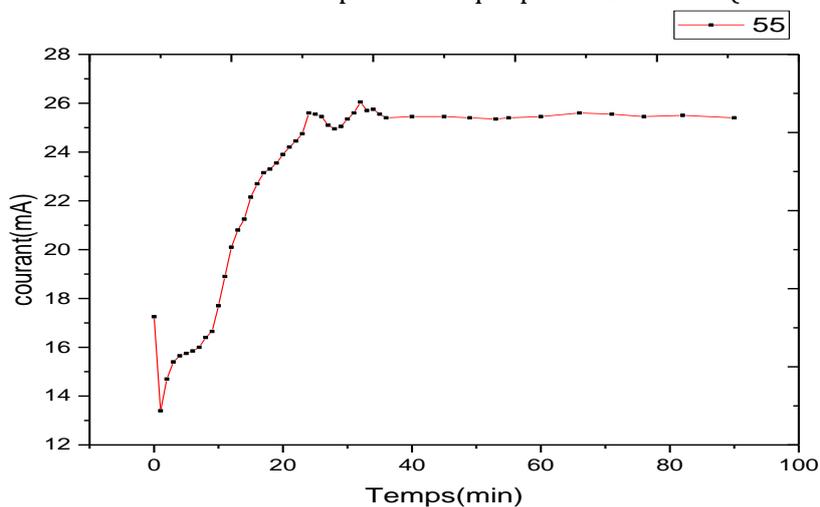


Figure III.4 : Courbe chrono-ampérométrique pour ECHAN-04 (55°C 1h30min)

Pour l'échantillon 1, élaboré à 40°C pendant 1h30, le processus électrochimique commence avec un courant assez élevé (~19mA en valeur absolue, car les courants mesurés sont tous cathodiques, c'est-à-dire négatifs) ; puis le courant diminue jusqu'à atteindre un minimum de ~9mA puis se met à remonter légèrement jusqu'à la valeur de 14.4 mA au bout de 1h30min.

Pour l'échantillon 2, élaboré à 45°C pendant 1h30, le processus électrochimique commence avec un courant moyen (~10.4 mA en valeur absolue) ; puis le courant diminue pendant 13 min jusqu'à atteindre un minimum de ~0.9mA et il se stabilise ; cela peut être dû à l'augmentation de la résistivité de l'échantillon à cause de la formation de la couche de DLC déposée [1].

Pour l'échantillon 3, élaboré à 50°C pendant 1h30, le processus électrochimique commence avec un courant (~22.9mA en valeur absolue) ; puis le courant diminue un peu jusqu'à atteindre un minimum de ~22.1mA puis se met à remonter légèrement jusqu'à la valeur de 54.3mA Au bout de 1h30min.

Pour l'échantillon 4, élaboré à 55°C pendant 1h30, le courant commence avec une valeur de (~17.2mA en valeur absolu) ; puis le courant diminue rapidement jusqu'à un minimum de ~13.7mA au bout d'une minute puis se met à remonter légèrement jusqu'à la valeur de 25.5 mA Au bout de 20 min. Après cela le courant stabilise à cette valeur jusqu'à la fin du temps de dépôt.

Remarque : toutes les courbes sont normalisées par rapport à la même surface, donc on peut considérer que les profils de courants sont identiques aux profils de densité de courant.

Comme dans le processus d'électrodépôt de DLC à partir d'un solvant organique la constante diélectrique et la viscosité sont des paramètres importants, nous avons cherché leurs valeurs dans le cas du méthanol porté aux températures utilisées dans ce travail [2.3]. Les résultats ont été consignés dans le tableau III.1

Température	Constante diélectrique	Coefficient de viscosité
40°C	29,92	0.447
45°C	29,07	0.442
50°C	28,25	0.399
55°C	27,46	0.379

Tableau III.1: Variation de la constante diélectrique et du coefficient de viscosité en fonction de la température.

Formule utilisée pour déterminer la constante diélectrique du méthanol à différentes températures [2]:

$$\epsilon = \frac{-41846.68}{T^2} + \frac{18855.6}{T} - 35.08116 + 0.0165816 \times T$$

D’après le tableau III.1, nous remarquons une diminution de la constante diélectrique du méthanol quand la température augmente ; ceci aura pour conséquence un plus faible pouvoir dissociant du solvant et ceci est défavorable au processus d’électrodépôt de DLC.

Aussi nous remarquons sur le tableau III.1 une diminution du coefficient de viscosité quand la température augmente. Même si à priori il est naturel de considérer que plus faible est la viscosité, plus grande est la mobilité des ions, ce qui devrait être en définitive favorable à l’électrodépôt ; mais il faut tenir compte d’une autre contrainte du processus d’électrodéposition : un flux trop important d’ions sur la cathode induit souvent un dépôt de mauvaise qualité [4]. Ainsi, une viscosité moins faible peut améliorer la qualité de la couche déposée (et c’est effectivement ce qui a été obtenu dans ce travail, comme on le montrera plus loin).

III.2-CARACTERISATION DES FILMS

III.2.1-Diffraction des rayons X

L’appareil utilisé dans ce travail pour la caractérisation aux rayons X est un diffractomètre de type Philips X’pert. Sur les figures III.5 et III.6 nous avons présenté les spectres de diffraction de deux parmi les films élaborés (ECHAN-02, ECHAN-04).

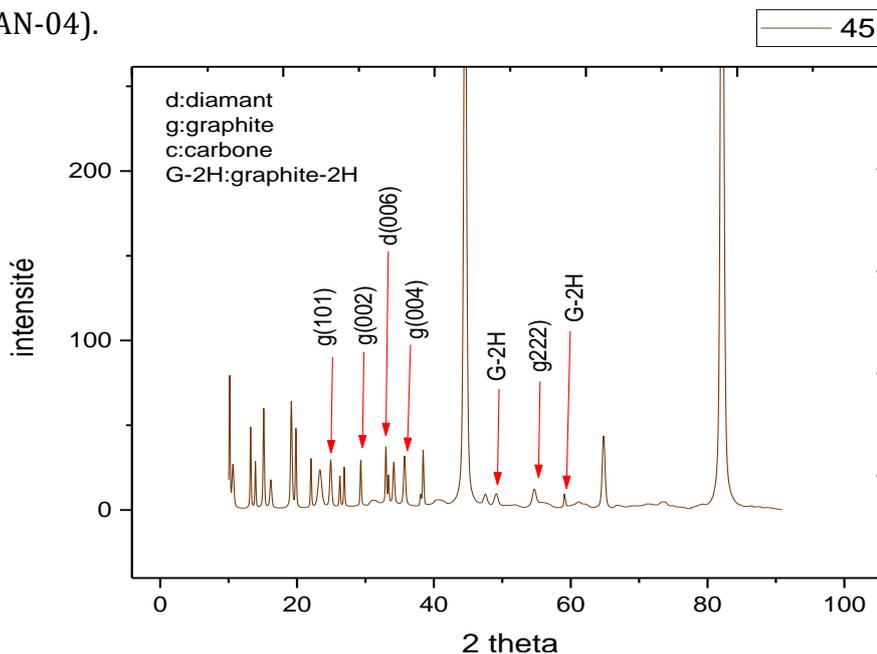


Figure III.5 : Spectre de diffraction des rayons X de ECHAN-02 (45°C-1h30 min)

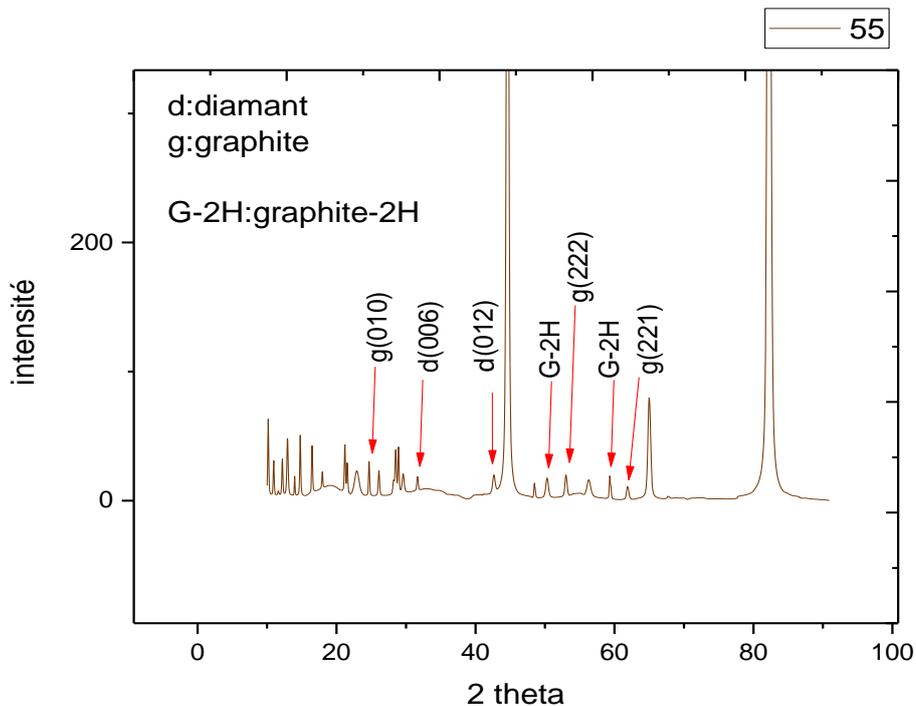


Figure III.6 : Spectre de diffraction des rayons X de ECHAN-04 (55°C-1h30 min)

Sur le spectre de la figure III.5 on peut observer des pics pour le graphite situés à $2\theta \sim 24.6^\circ$, 29.2° , 35.6° , 55.2° correspondant respectivement aux plans (101), (002), (004) et (222). On peut également observer un pic à $2\theta \sim 32.55^\circ$ qui est peut-être du au plan (006) du diamant. Aussi, on peut observer deux pics à $2\theta \sim 49.09^\circ$, 59.06° dus à la diffraction du Graphite-2H [5].

Sur le spectre de la figure III.6 on peut observer des pics pour le graphite situé à $2\theta \sim 24.9^\circ$, 54.6° , 61.8° , correspondant respectivement aux plans (010)(222) et (221). On peut aussi observer un pic à $2\theta \sim 31.95^\circ$ qui est peut-être du au plan (006) du diamant. Egalement, on peut observer deux pics à $2\theta \sim 50.27^\circ$, 59.32° qui sont dus à la diffraction par le Graphite-2H. Enfin, on distingue aussi un pic à $2\theta \sim 42.6^\circ$ qui est du au plan (012) du diamant [5].

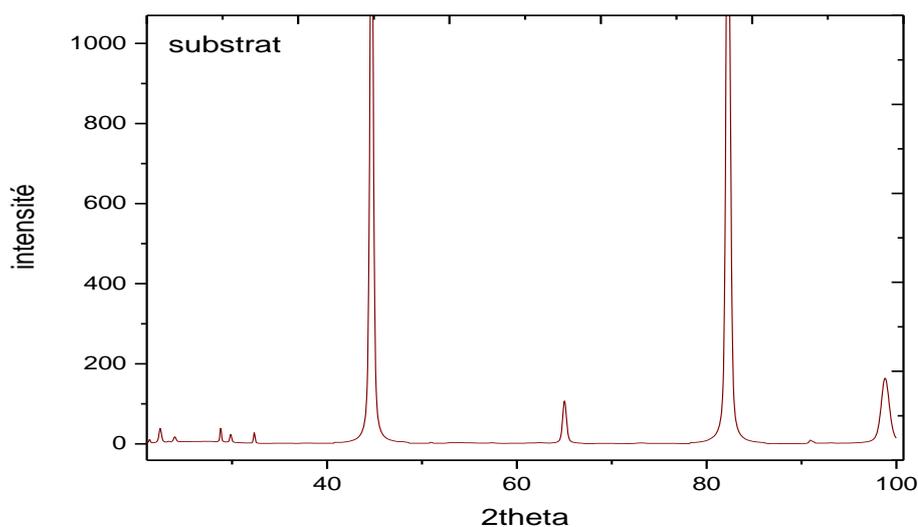


Figure III.7 : Spectre de diffraction des rayons X du substrat

Pour les autres pics restant, le travail continue pour essayer de les identifier.

III.2.2- SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMÉE DE FOURIER (FTIR)

Pour l'analyse du spectre FTIR rappelons qu'une liaison chimique vibre – quand elle est excitée – selon deux modes différents : élongation ou déformation. Chaque liaison et chaque mode a une empreinte caractéristique sur le spectre FTIR. L'intensité transmise est proportionnelle au nombre de ces liaisons dans le film. On peut donc obtenir des informations qualitatives (existence d'un type de liaison) grâce à la valeur du nombre d'onde correspondant à un pic donné (on appelle nombre d'onde l'inverse de la longueur d'onde, c'est-à-dire $1/\lambda$), et obtenir aussi des informations quelque peu quantitatives en comparant les intensités des pics.

La connaissance des fréquences de vibration de molécules hydrocarbonées permet d'identifier les liaisons C-C, C=C et C-H susceptibles d'être présentes dans la couche de carbone amorphe obtenue. Dans le cas des liaisons C-H, il est possible de distinguer si la liaison implique un site C-sp³ ou un site C-sp². Et lorsque le site est de type C-sp², on peut savoir s'il s'inscrit dans une chaîne oléfinique ou un noyau aromatique. On peut également mettre en évidence une éventuelle contamination par l'oxygène et par l'eau (liaisons C=O et O-H) [6].

La spectroscopie infrarouge (IR) étudie les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique comprise dans le domaine de l'infrarouge (environ de 0,8 et 1000 μm) ; cette zone spectrale est divisée en :

- Proche-IR : λ entre 0,8-2,5 μm et nombre d'onde λ^{-1} 13300-4000 cm^{-1} .
- IR moyen 2,5-25 μm 4000-400 cm^{-1} .
- IR-lointain 25-1000 μm 400-10 cm^{-1} .

La gamme de nombres d'onde généralement utilisée est 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (soit des longueurs d'onde de 2,5 μm à 25 μm).

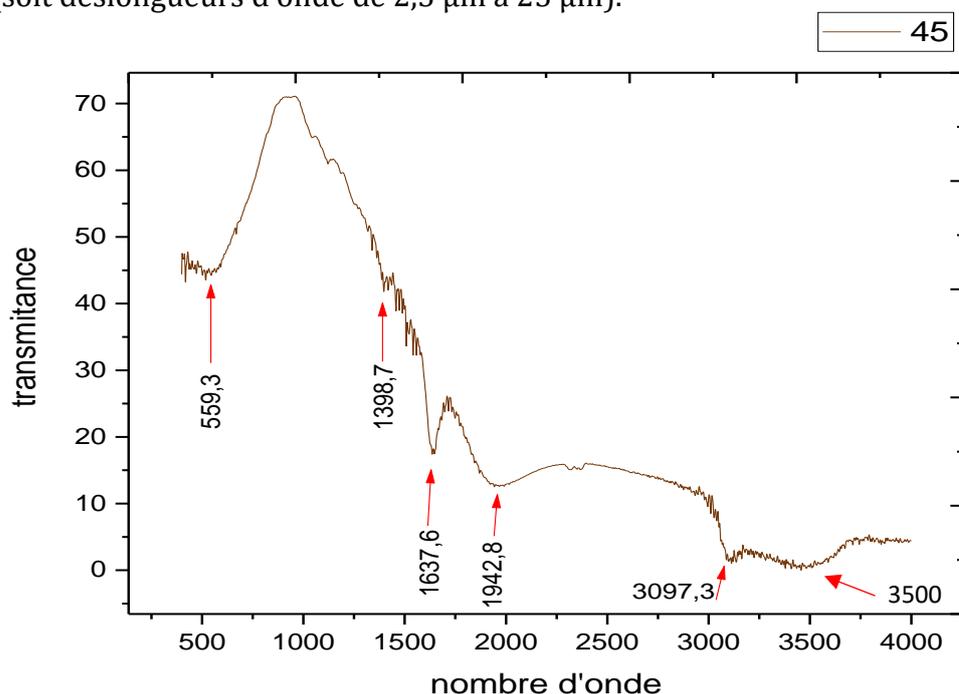


Figure III.8: Spectre de transmission infrarouge de l'échantillon préparé à 45°C pendant 4h 30 min

Le pic à 559.3 cm^{-1} : la région de transmission (entre 500 et 950 cm^{-1}) qui est caractéristique du domaine Sp^2 du graphite. Il est aussi caractéristique de la présence de liaisons C=C en cycles aromatiques [6.7].

Le pic à 1398.7 cm^{-1} : ce pic situé dans la région 1400 à 1430 cm^{-1} est caractéristique des vibrations Sp^2 C-C aromatique [7].

Le pic à 1637.6 cm^{-1} : ce pic correspond à la vibration d'élongation C – C aromatique [7] ; il est aussi identifié à la configuration C=C Sp^2 [8].

Le pic à 1942.8 cm⁻¹ : c'est un pic caractéristique du diamant pur (2000 cm⁻¹). En effet, dans le diamant naturel pur, seuls deux processus d'absorption de phonons (large bande autour de 2000 cm⁻¹) sont actifs dans l'infrarouge [7.9].

Le pic à 3097.3 cm⁻¹ : Entre 2700 et 3100 cm⁻¹, où la transmission est due aux vibrations en élongation (« stretching ») des liaisons C-H aromatique [10]. Ce pic peut aussi correspondre à la vibration antisymétrique de la configuration Sp²-CH₂ oléfinique. [6.8].

Le pic à 3500 cm⁻¹ : Autour de 3450 cm⁻¹, où peut apparaître le pic de vibration en élongation de la liaison O-H [11].

Remarque : Rappelons que les atomes de carbone dans le graphite s'associent en cycles aromatique.

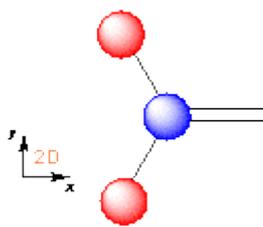


Figure III.9 : Répartition des atomes dans l'espace sur un carbone sp² [12].

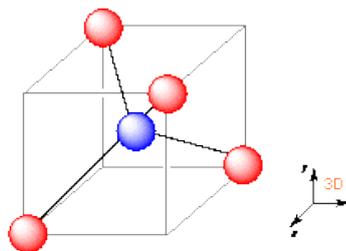


Figure III.10 : Répartition des atomes dans l'espace sur un carbone sp³ [12].

III.3-LES RESULTATS DE CORROSION

Nous avons réalisé, pour le teste de corrosion, le montage et le procédé présenté dans le chapitre II.

III.3.1- RESISTANCE DE POLARISATION R_p

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe I=f(E) au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de l'échantillon (voir figures 3.11). La résistance de polarisation est la pente ΔE/Δi de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est le Ohm par centimètre carré (Ω/ cm²). La résistance de polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion [13]. Plus la valeur de cette résistance est élevée, plus faible est l'intensité du courant de corrosion.

On peut aussi déterminer le potentiel de corrosion à partir de ces mêmes courbes, ce sera le potentiel quand la densité de courant est égale à zéro

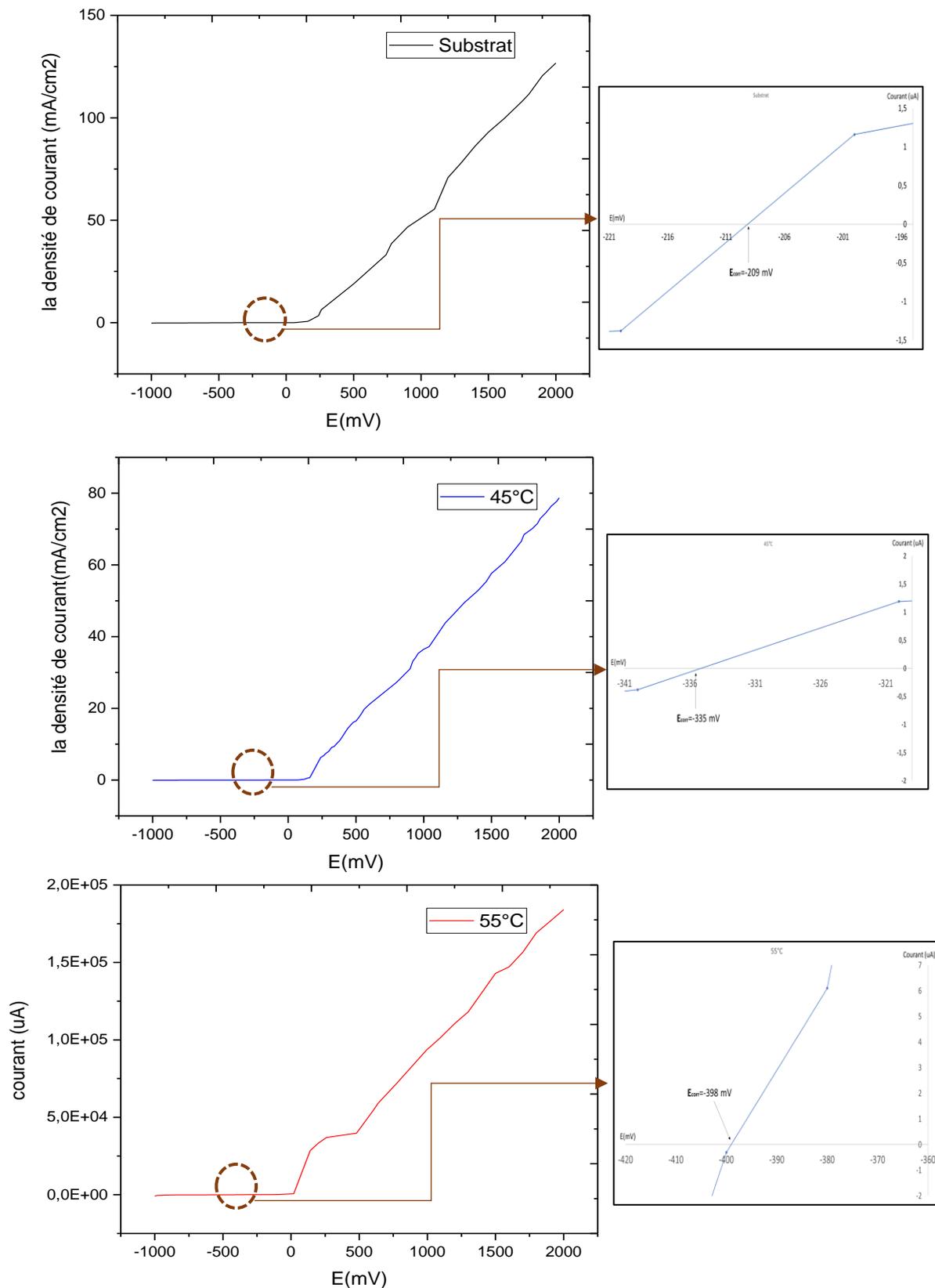


Figure III.11 : les courbes de polarisation potentiodynamique du Substrat, de ECHAN-02 et de ECHAN 04.

III.3.2 POTENTIEL DE PIQURATION

Le potentiel auquel la densité de courant augmente rapidement est définie comme le potentiel de piqûration, noté E_{piq} ; on peut le déterminer à partir des courbes de polarisation de Tafel (**figure III.12**). Cette piqûration conduit à une dissolution localisée de la surface de contact avec l'électrolyte.

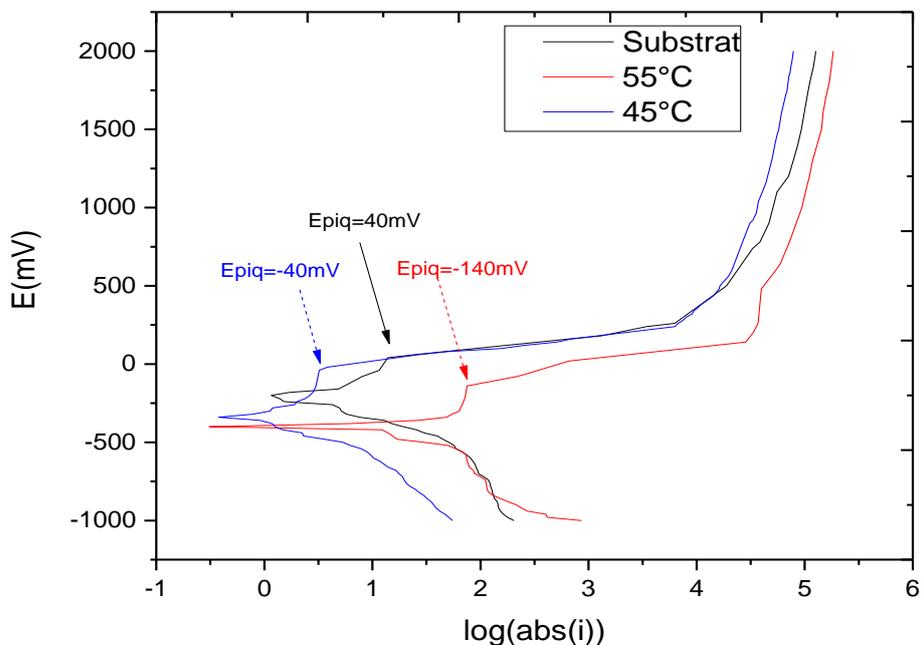


Figure III.12 : Courbes de polarisation de Tafel de l'acier inoxydable , de ECHAN-02 - 45°C 1h30min (bleu) et de ECHAN 04 - 55°C 1h30min (rouge).

III.3.3. COURANT DE CORROSION

Le courant de corrosion E_{corr} est déterminé graphiquement à partir de la courbe $E=f(\log(abs(i)))$, $abs(i)$ signifie la valeur absolue de i ; l'intensité de i_{corr} est exprimée en A/cm^2 . Dans la plupart des cas de corrosion, celle-ci peut être considérée comme contrôlée par le transfert de charges et que les concentrations d'ions à l'interface électrode-électrolyte sont voisines de celles au cœur de la solution électrolytique. La valeur de l'intensité du courant de corrosion I_{corr} peut alors être obtenu en extrapolant la droite de Tafel, on trace la droite de Tafel cathodique avec β_c sa pente, puis on trace la droite de Tafel anodique avec β_a sa pente, le point d'intersection de ces deux droites sera porté par la droite indiquant le potentiel E_{corr} (**figure III.13, figure III.14 et Figure III.15**).

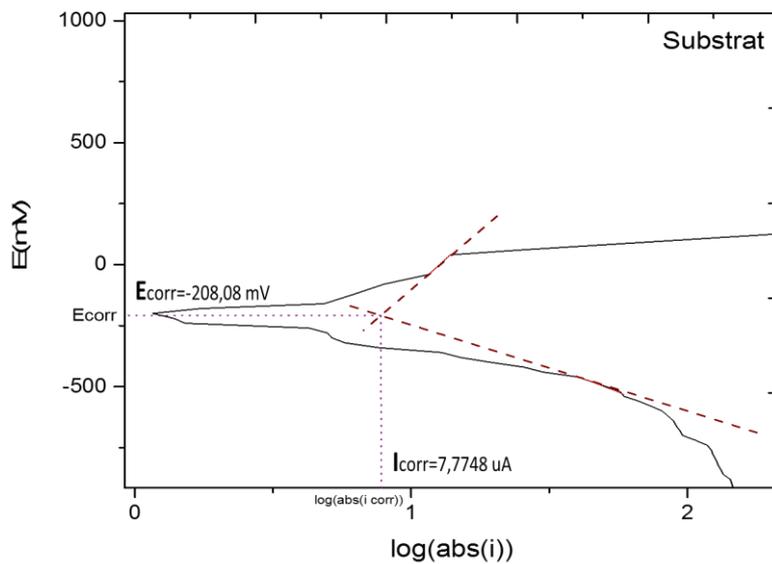


Figure III.13 : Tracé des droites de Tafel pour l'acier inoxydable.

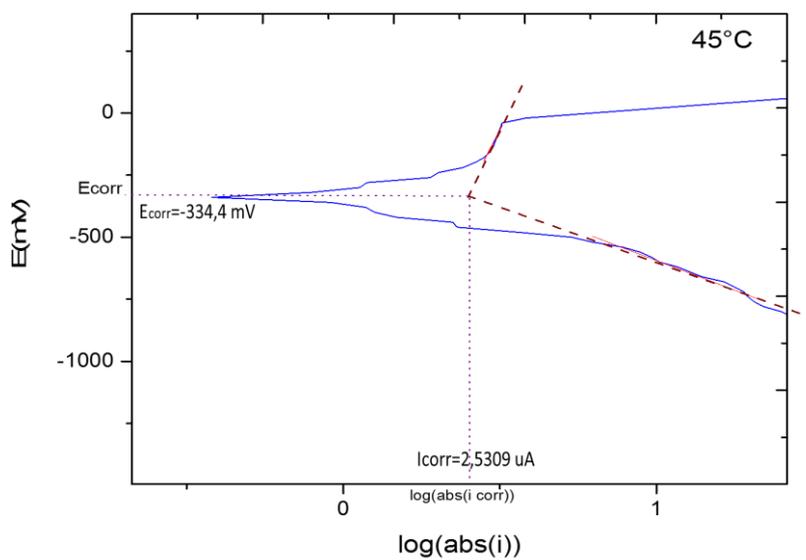


Figure III.14 : Tracé des droites de Tafel pour ECHAN-02 - 45°C 1h30min.

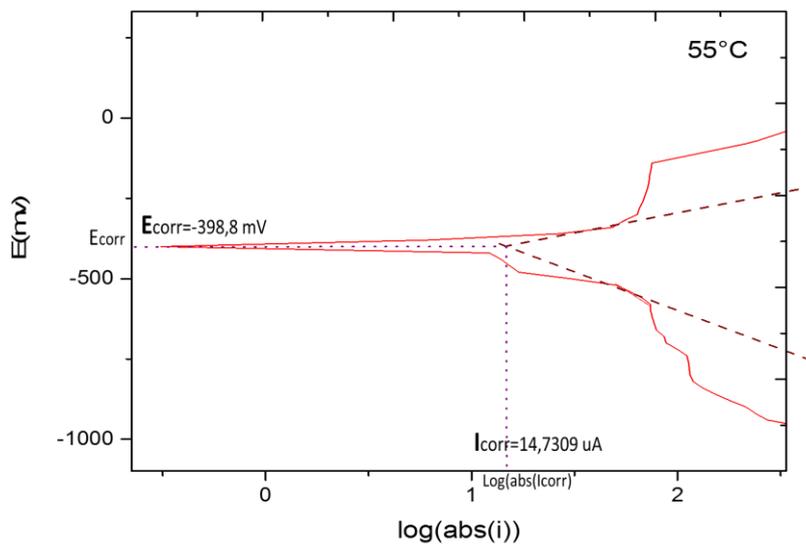


Figure III.15 : Tracé des droites de Tafel pour ECHAN-04 - 55°C 1h30min.

III.3.4-POROSITE DE LA COUCHE DLC

La détermination de la porosité de la couche DLC est difficile à obtenir due à la petite taille des défauts, mais elle peut être estimée à partir des mesures électrochimiques. Une équation empirique a été établie par Matthes et al. [10] pour estimer la porosité (p) des dépôts :

$$P = \frac{R_{p(Substrat)}}{R_{p(echantillon)}} \times 10^{-\left| \frac{\Delta E_l}{\beta_a} \right|}$$

Avec $R_{p(substrat)}$ et $R_{p(échantillon)}$ sont la résistance de polarisation de l'acier inoxydable nu et de l'échantillon avec couche de DLC, respectivement. ΔE_l est la différence entre le potentiel libre du substrat en acier inoxydable et de l'échantillon considéré $\Delta E = E_{cor(substrat)} - E_{cor(echantillon)}$. β_a est la pente de Tafel anodique du substrat.

III.3.5-RESULTATS

L'ensemble des valeurs de E_{corr} , I_{corr} , la résistance de polarisation R_p , la porosité P, les pentes anodique et cathodique β_a et β_c ainsi que l'efficacité de protection (notée PE) des échantillons sont regroupés dans le tableau III.2 suivant

	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$R_p(\Omega)$	$E_p(mV)$	$E_{pit}(mV)$	β_a	β_c	PE	P
substrat	-208.1	7.7747	7874.02	-209	40	1024.92	-441.15	-	-
45°C	-334.4	2.5309	12738.8	-335	-40	2430.35	-477.90	67.44%	0.4654
55°C	-398.8	14.7309	3120.12	-398	-140	332.94	-415.35	-89.47%	1.6442

Tableau III.2 : les résultats obtenus à partir de la test de corrosion .

NB : L'efficacité de protection PE a été obtenue à partir de la relation suivante [14]:

$$PE = \left(1 - \frac{I_0}{I_1} \right) \times 100$$

Avec I_0 et I_1 correspondant aux densités de courant de corrosion sans dépôt et avec dépôt de DLC, respectivement. Comme son nom l'indique, ce paramètre permet d'estimer l'efficacité de protection du substrat (acier inox) par la couche de DLC.

III.3.6-PHOTOGRAPHIE DES ECHANTILLON AVANT EST APRES TEST DE CORROSION

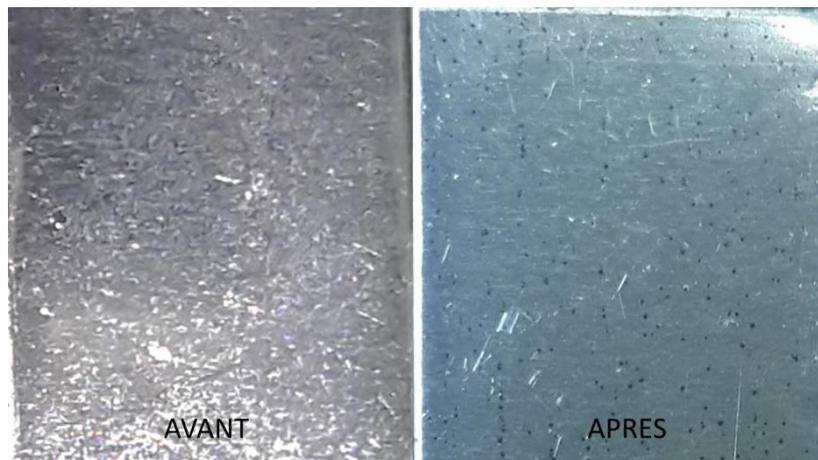


Figure III.16 : photographie de substrat avant et après test de corrosion .



Figure III.17 : photographie de ECHAN-02 avant et après test de corrosion. :

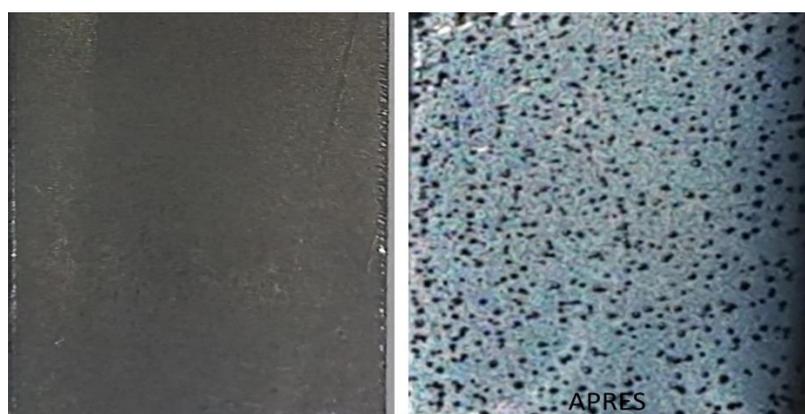


Figure III.18 : photographie de ECHAN-04 avant et après test de corrosion.

III.3.7-CHRONOPOTENTIOMETRIE DE CORROSION

Les courbes de la variation du potentiel libre de corrosion après 15 jours d'immersion des deux échantillons qui sont préparé à 45°C pendant 1h 30min dans deux solution dont la première contient 9.8g/l de NaCl et la seconde 9.8g/l de NaCl plus 1.5 g/l de glucose, sont présentées si dessous (figure III.19).

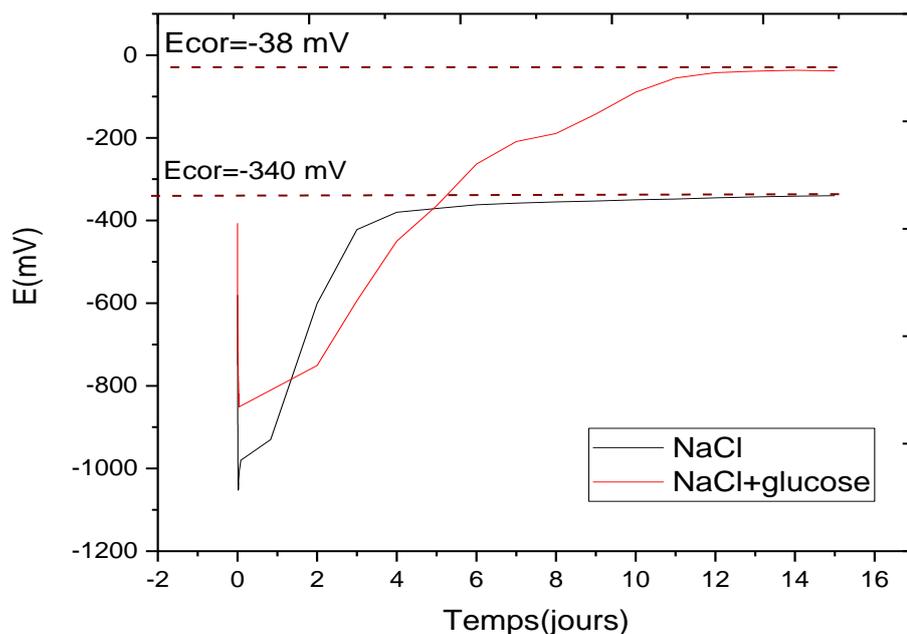


Figure III.19: Chronopotentiometrie de ECHAN-02 45°C dans une solution de 9.8 g/l de NaCl (noire) et ECHAN-02 45°C dans une solution de 9.8g/l de NaCl et 1.5 g/l de glucose(rouge).

Les courbes obtenues présentent globalement la même allure. Dans **la courbe noire**, le potentiel de corrosion commence avec une valeur de -600 mV puis diminue vers des valeurs moins nobles jusqu'à atteindre un minimum de \sim -1050 mV. Après 1heure d'immersion, les potentiels se mettent à remonter légèrement vers des valeurs plus nobles jusqu'à atteindre -340 mV après 15 jours.

Dans **la courbe rouge**, le potentiel de corrosion commence avec une valeur de -400 mV puis il diminue vers des valeurs moins nobles jusqu'à atteindre un minimum de \sim -850 mV. Après 1h d'immersion, les potentiels se met à remonter légèrement vers des valeurs plus nobles jusqu'à atteindre -38 mV après 15 jours.

Ainsi nous remarquons que l'électrolyte contenant du glucose en plus du NaCl est moins corrosif que l'électrolyte contenant uniquement le NaCl. Le potentiel libre dans la solution de glucose avec NaCl est plus noble (plus positif) que dans la solution de NaCl : ceci peut traduire une amélioration de la couche protectrice.

III.4-MOILLAGE

Pour déterminer l'angle de mouillage, le dispositif de la figure 3.21 a été mis en place, une goutte d'eau distillée de 0.04 ml a alors été versée à partir d'une micropipette sur le substrat, de façon perpendiculaire ; la distance à partir de laquelle la goutte est larguée sur la surface de l'échantillon est de 5 mm.



Figure III.20 : photographie de dispositif de test mouillage.

III.4.1-RESULTAS DU TEST MOUILLAGE

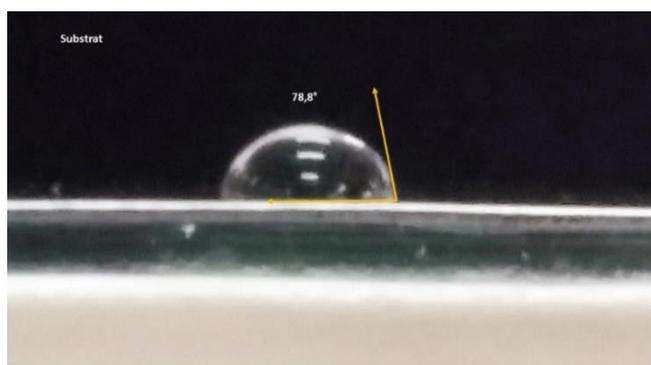


Figure III.21 : L'angle de contact de l'acier inox nu.

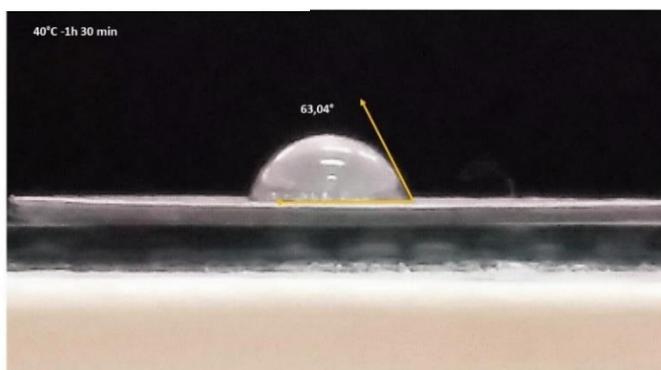


Figure III.22 : L'angle de contact pour ECHAN-01 .

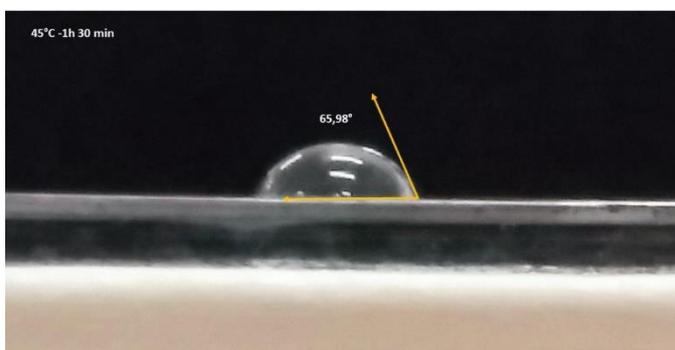


Figure III.23 : L'angle de contact pour ECHAN-02 .

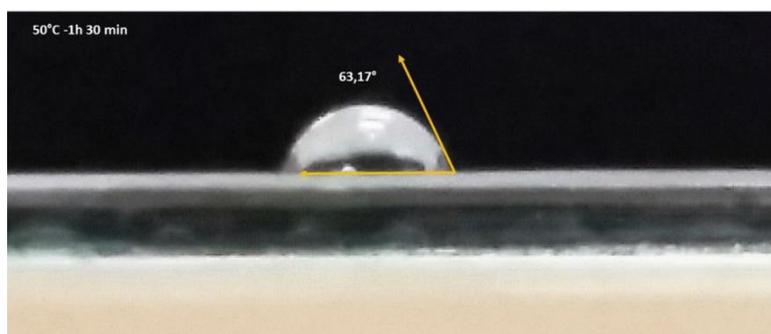


Figure III.24 : L'angle de contact pour ECHAN-03.

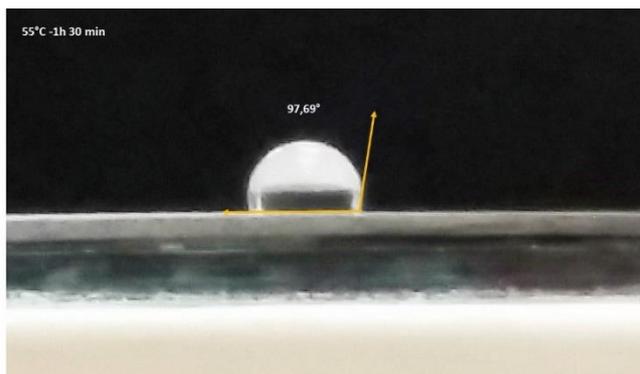


Figure III.25: L'angle de contact pour ECHAN-04.

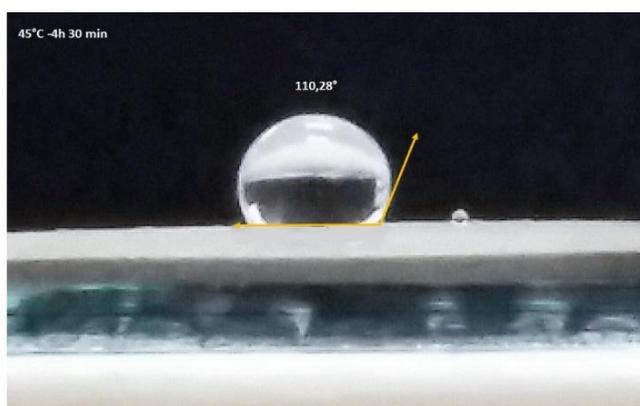


Figure III.26 : L'angle de contact pour ECHAN-05

ECHANTILLON	ANGLE DE CONTACT
SUBSTRAT	78.80°
ECHAN-01	63.04°
ECHAN-02	65.98°
ECHAN-03	63.17°
ECHAN-04	97.69°
ECHAN-05	110.28°

Tableau III.3 : Tableau récapitulatif des angles de contact de l'ensemble des échantillons.

D'après ces résultats, on remarque que l'angle de contact de la majorité des échantillons (ECHAN-01, ECHAN-02 et ECHAN-03) est inférieur à l'angle de contact de l'acier inoxydable. C'est l'une des propriétés les plus recherchées pour les implants médicaux : une bonne mouillabilité.

Toutefois, les deux échantillons restants, ECHAN-04 et ECHAN-05, ont un angle de contact trop élevé, et le mouillage qu'ils présentent ne satisfait pas les exigences médicales pour des surfaces d'implants ou de prothèses.

En effet, les surfaces hydrophiles sont bien meilleures pour l'ostéosynthèse¹ que les surfaces hydrophobes. Et souvent un traitement de surface des implants est effectué dans l'objectif d'augmenter l'hydrophilité.

D'un point de vue physico-chimique, un angle de contact a une relation directe avec l'énergie de surface. Si l'angle de contact est petit, cela correspond à une grande énergie de surface. Par contre, un grand angle de contact signifie que l'énergie de surface est faible. La nature des liaisons covalentes de carbone hybridé Sp³ donne à la couche de DLC une plus grande énergie de surface, d'autre part, les liaisons faibles de carbone hybridé Sp² favorise l'hydrophobicité car l'énergie de surface devient faible [5].

III.5-PROCESSUS D'ELECTRODEPOSITION DE DLC A PARTIR DU METHANOL

Nous allons dans ce qui suit tenter de procéder à l'interprétation des résultats obtenus. D'abord nous allons schématiquement illustrer le déroulement du processus d'électrodépôt (Figures III.27).

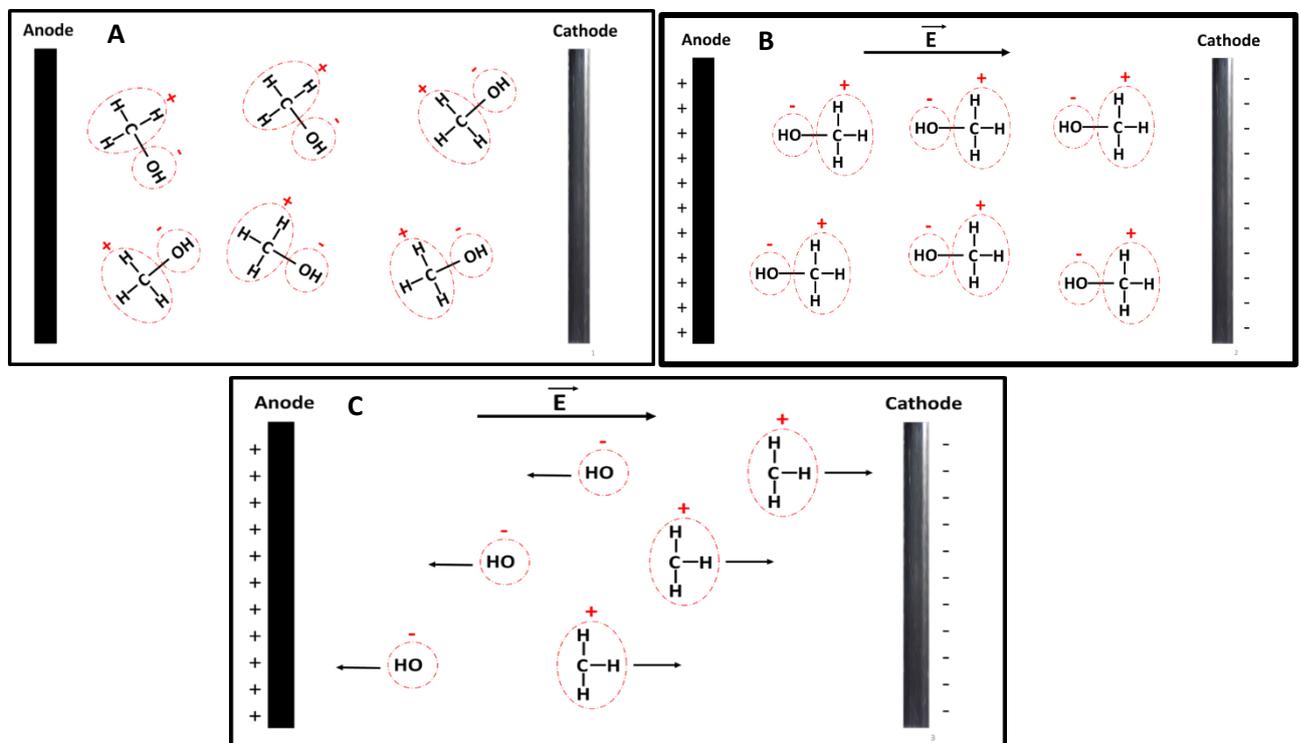


Figure III.27 : Déroulement du processus d'électrodéposition des couches de DLC.

¹ L'ostéosynthèse est une opération chirurgicale qui consiste à maintenir entre eux les fragments d'un os cassé, grâce à des matériaux métalliques tolérés par l'organisme et de forme adaptée à l'élément traité.

A-Avant l'application d'une différence de potentiel entre la cathode et l'anode.

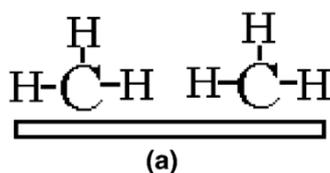
B- Application d'une différence de potentiel de 300V entre la cathode et l'anode. Il y a alignement des dipôles électriques des molécules de méthanol avec le champ électrique appliqué (le méthanol est un solvant polaire dont le moment dipolaire est : $\mu=1.71D$)

C- Si le champ électrique est suffisamment intense il y aura une séparation de la molécule de méthanol en cation méthyl positif (CH_3^+) et un anion hydroxyde négatif (OH^-)

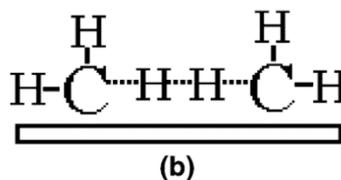
Une fois sur la cathode, les ions CH_3^+ vont être déchargés électriquement :



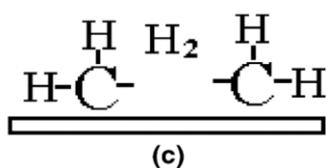
Le groupe méthyle ainsi obtenu sera alors adsorbé sur les sites actifs de la surface de la cathode. Les images de la figure 3. 29 proposent un modèle de processus de formation de la couche de carbone [4] :



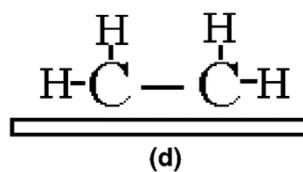
Les groupes méthyle adsorbés à la surface de la cathode



Formation de liaisons H-H au détriment des liaisons C-H.



Formation et désorption de molécules H_2 , en laissant des liaisons pendantes sur l'atome de carbone.



Formation de liaisons C-C.



(e)A la fin, formation de la couche de carbone, qui ne peut être totalement dégagée de ses liaisons -H.

Figure III.28 : Processus de formation de la couche de carbone.

Toutefois, les résultats du test de corrosion nous ont permis de découvrir que l'électrodépôt ne s'est pas effectué de la manière quasi-idéale qui vient d'être exposée : le substrat en acier inox a été visiblement attaqué durant l'électrodépôt. En effet, les courbes de Tafel indiquent que les E_{corr} , après dépôt de DLC, diminuent vers des potentiels moins nobles. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons procédé au suivi du potentiel libre (OCP) de l'acier inoxydable dans le méthanol à 45°C et à 55°C (dans un système à deux électrodes, avec contre-électrode en graphite) ; les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.29.

Le tracé de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps dans un électrolyte donné, pour un acier inoxydable, est une technique simple qui permet d'estimer la qualité de passivation de la surface de l'acier dans cette électrolyte [15.16]: par exemple, supposons que trois traitements de surface sont effectués sur un acier inoxydable pour améliorer sa couche de passivation ; en plongeant chaque échantillon dans l'électrolyte de corrosion (eau de mer, par exemple) et en relevant l'OCP en fonction du temps, on peut facilement déterminer quel traitement de surface serait plus recommandé pour améliorer la tenue à la corrosion. Si l'OCP de l'acier traité est plus positif que l'acier non traité, alors on dira que ce traitement de surface protège mieux contre la corrosion ; si par contre il y a diminution de l'OCP – c'est-à-dire évolution vers des potentiels moins nobles – alors ce traitement de surface est à éviter.

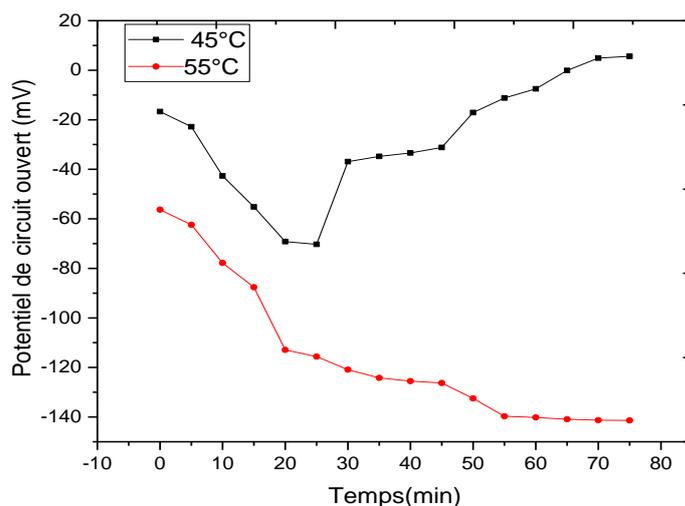


Figure III.29: Evolutions du potentiel libre de l'acier inoxydable 304L dans du méthanol porté à 45°C (courbe en noir) et à 55°C (courbe en rouge).

Sur la figure III.29, on voit une nette diminution de l'OCP de l'échantillon plongé dans le méthanol à 55°C vers les potentiels moins nobles, ceci signifie qu'il y a eu détérioration de la couche de passivation. Mais, le constat est différent pour l'échantillon plongé dans le méthanol à 45°C, il y a d'abord eu une diminution de l'OCP jusqu'à un minimum, puis remontée vers des potentiels plus positifs ; ceci signifie qu'on a eu dépassivation-repassivation de la surface de l'échantillon.

SCHEMA ILLUSTRATIF DE LA COUCHE DE DLC OBTENUE

Un test simple d'adhérence permet de constater que la couche déposée n'est pas très adhérente, et qu'elle est relativement friable et poreuse. La forte densité de courant ainsi que la corrosion de l'acier inox par le méthanol durant le processus d'électrodépôt expliquent les propriétés obtenues.

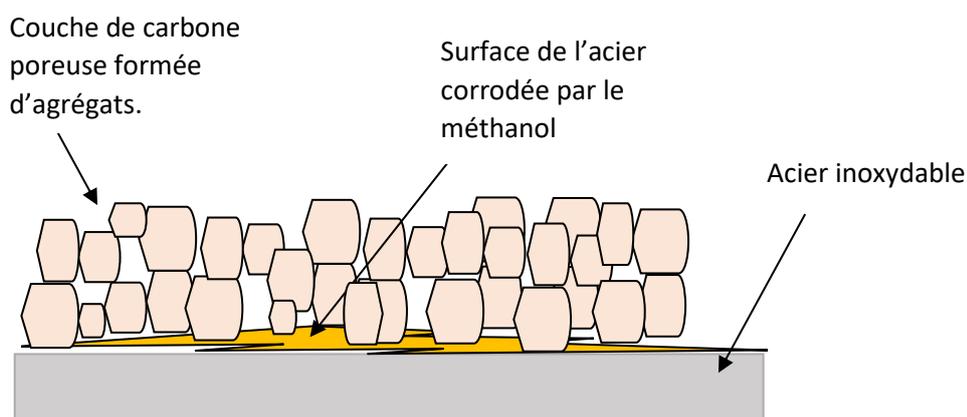


Figure III.30 : Schéma illustrant le dépôt DLC obtenu.

III.6-CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté tous les résultats et les graphes obtenus à partir de l'exploitation des différentes méthodes de caractérisations qui ont été employées. Un modèle relatif au déroulement du processus de dépôt a été proposé, illustré et discuté.

III.7-REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. K. Sreejith, J. Nuwad, and C. G. S. Pillai, Appl. Surf. Sci., 252, 296 (2005).
- [2]. Thèse Radia Inchekel, « Développement d'une équation d'état applicable aux systèmes d'électrolytes eau-alcool-sels-hydrocarbures », 2008 (France).
- [3]. Mémoire de Magister Samira Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray », 2010 (Algérie).
- [4]. WenLiang He, Rui Yu, Hao Wang, Hui Yan, « Electrodeposition mechanism of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolytes », Carbon 43 (2005) 2000–2006.
- [5]. Thèse Beauty Pandey “Effect of incorporation of nickel nanoparticles indiamond-like carbon matrix” India 2014
- [6]. Thèse Nadia Benchikh, « Couches minces nanostructurées de carbone amorphe dopées ou alliées : Elaboration par ablation laser femtoseconde et Caractérisations », France (2005).
- [7]. Mémoire Suma Vavilala, Improvement of homogeneity and adhesion of diamond-like carbon filmson copper substrates, USA (2004).
- [8]. J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129-281.
- [9]. Livre « Le Carbone Dans Tous Ses États », Patrick Bernier et Serge Lefrant, Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [10]. Hae-Kyung Jeong, Mei Hua Jin, Kay Hyeok An, Young Hee Lee, Structural Stability and Variable Dielectric Constant in Poly Sodium 4-Styrenesulfonate Intercalated Graphite Oxide, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 13060–13064.
- [11]. Cours spectroscopie S.Zaidoun « Sciences Analytiques, Qualité & Environnement ».
- [12]. http://perso.numericable.fr/chimorga/Niveau_L2L3/alcenes
- [13]. livre « corrosion » B. GROSGOGEAT, P. COLON . Société Francophone de Biomatériaux Dentaires 2009-2010.
- [14]. Nada F. Atta,a Khaled M. Amin,b Hassan A. Abd El-Rehim « Graphene prepared by gamma irradiation for corrosion protection of stainless steel 316 in chloride containing electrolytes† » 2015, 5, 71627.
- [15]. Bruce Brown, Amr Saleh, Jeremy Moloney, A Comparison of Mono- to Di-Phosphate Ester Ratio in Inhibitor Formulations in the Mitigation of Under Deposit Corrosion, NACE International, Corrosion Conference and Expo 2016.
- [16]. Le Minh Duc et Vu Quoc Trung, Chapitre 7 « Layers of Inhibitor Anion – Doped Polypyrrole for Corrosion Protection of Mild Steel » extrait du livre “Materials Science - Advanced Topics” INTECH (2013).

CONCLUSION GENERALE

Les couches minces à base de carbone nanostructuré DLC ont été déposées avec succès sur des substrats d'acier inoxydable 304L par méthode électrochimique à 300 V dans une solution d'électrolyte contenant du méthanol pur.

Quatre techniques d'analyse ont principalement été employées dans notre étude pour caractériser les couches minces obtenues ; ce sont la diffraction de rayons X (en incidence rasante), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la méthode de mesure électrochimique (test de corrosion et potentiel libre) et le test de mouillage.

Les mesures de diffraction de rayons X ont montré l'existence de plusieurs structures carbonées, à savoir : graphite, diamant, carbone et graphite-2H.

Les résultats obtenus par la spectroscopie FTIR pour les couches déposées et pour l'électrolyte avant et après la déposition, ont montré l'existence d'hybridations Sp² et Sp³ des DLC et ont permis d'identifier les différentes liaisons chimiques existant dans le dépôt .

Le test de corrosion montre que l'acier inox recouvert par le film DLC élaboré à 45°C est plus résistant à la corrosion que l'acier inox nu ; par contre l'acier inox couvert par le film élaboré à 55°C est moins résistants. Ce constat nous avait amené à émettre l'hypothèse que l'acier inoxydable a du subi une modification de sa couche passive lors de l'électrodépôt dans le méthanol : à 45°C, cette couche de passivation a subi une dépassivation-repassivation, alors qu'à 55°C elle a subi seulement une dépassivation (hypothèse confirmé par le suivi du potentiel libre pour les deux températures considérées). Le test de corrosion a aussi permis d'estimer la porosité des couches élaborées, et il a été alors remarqué que la porosité du dépôt à 55°C est bien plus grande que celle du dépôt à 45°C. L'efficacité de protection, également estimée grâce aux données du test de corrosion, permet d'affirmer que seule la couche élaborée à 45°C peut être considérée comme couche protectrice en dépit de sa porosité.

Le test de mouillabilité montre que l'angle de contact de l'échantillon 45°C est inférieur à l'angle de contact de l'acier inoxydable ; mais l'angle de contact de ce dernier est inférieur à celui de l'échantillon 55°C. Ainsi, seule la couche élaborée à 45°C permet une amélioration de la mouillabilité, propriétés très recherchée pour les surfaces d'implants médicaux.

Enfin comme conclusion de ce travail, on peut dire que nous avons réussi l'élaboration électrochimique de couches DLC par une procédure expérimentale relativement simple ; toutefois, les couches obtenues ont besoins d'être améliorées, car elles présentent une faible adhérence et une importante porosité, ce qui amoindrie fortement leur qualité. Il y a plusieurs conditions et paramètres expérimentaux qu'on peut modifier pour améliorer ces couches, tels que : la distance entre les deux électrodes, le potentiel appliqué, la source de carbone (c'est-à-dire l'électrolyte), la température et enfin la durée du dépôt. L'étude de l'influence de ces différents paramètres constitue une perspective à ce travail.

Les couches minces à base de carbone nanostructuré DLC (Daimond-like-carbon) ont été déposées sur un substrat d'acier inoxydable 304L par méthode électrochimique à deux électrodes, sous mode potentiostatique cathodique (300 V) dans un électrolyte composé de méthanol pur. L'électrodépôt a été effectué à différentes températures (40-45-50-55°C) afin d'étudier les effets de ces dernières sur les propriétés du dépôt. Les couches minces déposées ont subi plusieurs caractérisations. La diffraction de rayons X (DRX) a montré l'existence de plusieurs structures carbonées, à savoir : graphite, diamant, carbone et graphite-2H. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a montré l'existence d'hybridations Sp^2 et Sp^3 et a permis d'identifier les différentes liaisons chimiques existant dans le dépôt et dans l'électrolyte restant. Le test de corrosion (courbes potentiodynamiques) ainsi que le suivi du potentiel libre ont permis de remarquer que les faibles températures d'élaboration donnent des couches plus résistantes à la corrosion et moins poreuses que les couches élaborées à plus fortes températures. Enfin, un test de mouillabilité par mesure de l'angle de contact a permis de distinguer une meilleure mouillabilité pour les couches DLC élaborées aux faibles températures.

Un intéressant travail de recherche reste à faire afin d'améliorer certaines propriétés de ces couches, surtout la diminution de la porosité, l'améliorer la résistance à la corrosion ainsi que la mouillabilité.