



THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

PREPAREE A UFR Sciences et Techniques

Ecole doctorale n°ED 553

Ecole Doctorale Carnot-Pasteur

Doctorat de Chimie

Par

M. ROY Florian

Etude des interactions ultrasons de puissance/revêtements organiques

Thèse présentée et soutenue à Besançon le 25 Janvier 2018

Composition du Jury :

M. HIHN Jean-Yves	Professeur, UTINAM, Université de Bourgogne Franche-Comté	Président
Mme. PFLIEGER Rachel	Chercheur CEA, ICSM, CEA Marcoule	Rapporteur
M. AUDEBERT Pierre	Professeur, PPSM, ENS Cachan	Rapporteur
M. PERRIN François-Xavier	Professeur, MAPIEM, Université de Toulon	Rapporteur
M. BUTERI, Aurélien	Ingénieur de recherche, APERAM	Examineur
M. MELOT Jean-Marie	Maitre de conférences, UTINAM, Université de Bourgogne Franche-Comté	Examineur
M. LALLEMAND, Fabrice	Professeur, UTINAM, Université de Bourgogne Franche-Comté	Directeur de thèse
M. ET TAOUIL, Abdeslam	Maitre de conférences, UTINAM, Université de Bourgogne Franche-Comté	Codirecteur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire UTINAM (UMR 6213) de l'Université de Bourgogne Franche-Comté. Je tiens tout d'abord à remercier le directeur **M. Sylvain Picaud** de m'avoir permis de réaliser cette thèse dans ce laboratoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à **M. Jean-Yves Hihn** de m'avoir accueilli dans l'équipe Sonochimie et Réactivité des surfaces du laboratoire UTINAM, ainsi que de me faire l'honneur de juger ce travail et de présider le jury de soutenance.

Je tiens à remercier vivement **Mme Rachel Pflieger**, chercheuse au CEA de Marcoule, **M. Pierre Audebert**, professeur à L'ENS Cachan (Paris-Saclay) et **M. François-Xavier Perrin** professeur à l'Université de Toulon, pour avoir accepté d'examiner cette thèse et d'en être les rapporteurs scientifiques.

Je remercie Monsieur **Aurélien Butéri**, Ingénieur de Recherche à APERAM (France) d'avoir suivi et examiné ce travail ainsi que d'avoir participé à ma soutenance.

Je suis très reconnaissant à Monsieur **Jean-Marie MELOT**, enseignant-chercheur à l'Université de Bourgogne Franche-Comté, pour la synthèse des molécules d'acide alcanephosphoniques, d'avoir répondu à mes questions chaque fois que je l'ai sollicité, d'avoir examiné ce travail et participé à ma soutenance.

J'adresse un remerciement tout particulier à mon directeur de thèse **M. Fabrice Lallemand**, pour la confiance et le temps qu'il m'a accordés. Qu'il soit remercié pour son sens de la pédagogie, ses qualités humaines et ses conseils judicieux qui m'ont permis de développer une démarche scientifique.

Remerciements

Mes remerciements vont notamment à **M. Abdeslam Et Taouil**, codirecteur de cette thèse, pour son soutien scientifique et moral, sa bonne humeur, sa patience permanente ainsi que ses conseils éclairés tout au long de ces années de recherche.

Merci également aux membres de l'équipe Tribologie, Fonctionnalisation & Caractérisation des Surfaces (TFCS) de l'institut FEMTO-ST. Particulièrement, Mme Mélanie Bourgeot, M. Luc Carpentier et M. Xavier Roizard pour leur conseils et renseignements sur la tribologie.

Je remercie **Mme Claudine Filiatre** pour son aide, sa gentillesse et son implication qui ont permis la réalisation de l'étude rhéologique, **Mme Virginie Moutarlier** et **Mme Stéphanie Boulanger** pour les analyses de PM-IRRAS. Je remercie aussi **M. Olivier Heintz** pour les analyses XPS.

Un grand merci aux membres de la SAS AFULudine, **Mme Aurélie Clerget**, **M. Mathieu Cognard** et **M. Aurélien Astier** pour leur bienveillance et leur bonne humeur.

Je tiens à remercier tous les membres permanents, chercheurs et techniciens du laboratoire pour leur aide et leur sympathie.

J'ai une pensée particulière pour tous les étudiants que j'ai rencontrés durant mon passage au laboratoire UTINAM.

Je remercie également tous les doctorants et post-doctorants du laboratoire UTINAM, **Chloé Rotty**, **Aymeric Nevers**, **Bouزيد Naidji**, **Jeanne-Marie Rauch**, **Lucas Baissac**, **Schoenleber Jonathan**, **Baptiste Fedi**, **Jason Rolet**, **Estelle Drynski** et **Agathe Rougier**. Je n'oublierai jamais les années passées avec eux, l'ambiance au laboratoire et nos soirées.

Enfin je tiens à remercier ma famille qui m'a soutenue tout au long de ma thèse notamment au moment de la rédaction du manuscrit.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	
Introduction générale.....	1
Partie A : Contexte de l'étude.....	3
Chapitre 1 : Les lubrifiants actuels	5
I. Les graisses	5
II. Les huiles.....	6
III. Les eaux savonneuses.....	7
IV. Problématiques des huiles	8
1. Dégraissages des surfaces	8
2. Nuisances Environnementales.....	9
V. Les lubrifiants solides.....	9
Chapitre 2 : Les monocouches auto-assemblées.....	12
I. Généralités.....	12
II. Les forces mises en jeu.....	14
III. Les organothiols sur or	16
IV. Structures et croissances des monocouches	17
1. Structure des monocouches	17
2. Croissance	21
V. Paramètres influant sur le greffage des monocouches	23
VI. L'utilisation de SAMs comme lubrifiants	24
Chapitre 3 : Les acides alkylphosphoniques sur acier inoxydable	26
I. L'acier inoxydable.....	26
II. Réactivité et structure des acides phosphoniques sur substrat d'acier inoxydable ..	28
III. Lubrification et multicouches.....	30

Sommaire

Chapitre 4 : L'utilisation de l'acide hexadécylphosphonique pour l'emboutissage d'acier inoxydable	32
Chapitre 5 : Problématique de la thèse	38
Partie B : Greffage sous irradiation ultrasonore.....	41
Chapitre 6 : Les ultrasons de puissance	42
I : L'onde ultrasonore	42
3. Définition d'une onde.....	42
4. Les ultrasons de puissance	42
5. Les générateurs d'ultrasons.....	43
a. Générateur mécanique.....	43
b. Transducteur piézomagnétique.....	44
c. Transducteur piezoélectrique	45
II : Propagation des ondes ultrasonores dans un milieu liquide.....	46
1. Caractérisation d'une onde acoustique.....	46
2. Propagation d'une onde dans un milieu infini	47
3. Propagation d'une onde dans un milieu fini.....	49
a. Réflexion et réfraction.....	49
b. Ondes stationnaires	49
c. Atténuation acoustique	51
III : Interactions ultrasons/liquide	52
1. Effets thermiques.....	52
2. Courant de convection.....	53
3. Pression de radiation et geyser	54
a. Pression de radiation	54
b. Geyser.....	55
4. Cavitation acoustique	55
5. Ondes de choc et microjets.....	57

Sommaire

a. Ondes de choc	57
b. Microjets.....	58
6. Sonolyse	58
7. Sonochimiluminescence	59
Chapitre 7 : Auto-assemblage des alcanethiols sur or : influence des ultrasons haute fréquence sur la vitesse de modification	61
I : Dispositif ultrasonore haute fréquence	62
1. Transducteur.....	62
2. Dispositif expérimental	62
3. Caractérisation.....	63
a. Calorimétrie.....	63
b. Sonochimiluminescence	64
c. Transfert de matière	65
II : Greffage des alcanethiols sur or sans et sous irradiation ultrasonore.....	68
1. Préparation de surface et méthode de greffage	68
2. Caractérisation des revêtements	69
a. Electrochimie	69
i. Suivi in-situ du greffage par chronoampérométrie	70
ii. Voltamétrie cyclique	72
b. Angle de contact.....	75
c. Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de phase (PM-IRRAS).....	76
d. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	79
3. Etude de l'influence des phénomènes induits par ultrasons.....	83
Chapitre 8 : Auto-assemblage d'acides phosphoniques sur acier 304 L	86
I : Préparation de surface et méthode de greffage	86
II : Influence du temps de modification et de la longueur de la chaîne carbonée.....	88

Sommaire

III : Greffage de l'acide hexadécylphosphonique sur acier 304L sous irradiation ultrasonore.....	92
1. Caractérisation par électrochimie.....	93
2. Angle de contact.....	95
3. PM-IRRAS.....	96
4. XPS.....	98
Partie C : Etude de la cristallisation de l'acide hexadécylphosphonique sous forme d'agrégats	103
Chapitre 9 : Cristallisation de l'acide hexadécylphosphonique.....	103
I : Cinétique de cristallisation au cours de l'évaporation du solvant.....	103
1. Résultats préliminaires de Mélanie Borgeot.....	103
2. Elaboration du revêtement.....	106
5. Etude de la cristallisation.....	108
II : Rhéologie.....	114
1. Théorie.....	114
a. Mouvements laminaires de cisaillement :.....	114
b. Modules de viscoélasticité linéaire.....	115
c. Rhéomètre.....	116
2. Mesure de la viscosité des solutions.....	118
6. Mode oscillatoire.....	120
Partie D : Applications industrielles.....	123
Chapitre 10 : Développement d'une gamme aqueuse : Influence du solvant sur le greffage de l'acide butyl-1-phosphonique.....	124
I. Les avantages et inconvénients du solvant eau.....	124
II. Préparation de surface et méthode de greffage.....	125
III. Influence du solvant sur le greffage.....	126
a. Voltamétrie cyclique.....	126
b. Suivi par chronoampérométrie.....	129

Sommaire

Chapitre 11 : Désorption de l'acide hexadécylphosphonique.....	132
I. Enjeux.....	132
II. Aspect visuel	133
III. Elimination complète des molécules de C16P	135
1. Traitements chimiques	135
2. Traitements ultrasonores	136
a. Dispositif ultrasonore	137
i. Transducteur basse fréquence	137
ii. Calorimétrie	138
iii. Sonochemiluminescence	139
b. Résultats	140
i. Taux de blocage électrochimique	141
ii. Angles de contact.....	142
3. Traitement couplé : utilisation d'ultrasons dans une solution de soude.....	143
a. Etude électrochimique.....	143
b. XPS.....	145
Conclusion générale	150
Références bibliographiques	153
Liste des figures	164
Liste des tableaux.....	170
Annexe	172
I. La Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X (XPS).....	172
1. Principe.....	172
4. Appareillage utilisé	174
II. La Spectroscopie InfraRouge Réflexion Absorption avec Modulation de Polarisation (PM-IRRAS)	174

Introduction générale

Depuis une trentaine d'années le développement des monocouches auto-assemblées (SAMs) connaît une croissance importante. Le greffage par simple immersion du substrat dans la solution de modification simplifie la formation de ces revêtements organiques. De plus les molécules actives peuvent être modulées en fonction du substrat choisi et de l'application souhaitée. Il est donc normal de retrouver ces revêtements dans de nombreux domaines comme les capteurs chimiques, la protection contre la corrosion, et l'électrocatalyse. Ces revêtements de faible épaisseur formant des liaisons fortes avec le substrat donnent des propriétés spécifiques à la surface tels que des coefficients de frottement faibles. Alors que ces revêtements sont déjà utilisés dans certains dispositifs miniatures, comme les microsystèmes électromécaniques (MEMs) et les systèmes de stockage magnétiques, leur utilisation en tant que lubrifiant pour des systèmes plus volumineux ou des pressions importantes est très rare.

L'une des solutions permettant de franchir ces différences d'échelles est la réalisation de revêtements plus épais. Ce phénomène est rendu possible par une augmentation de la concentration en molécules actives dans la solution de modification, notamment lors de l'utilisation du solvant éthanol. Dans ces conditions, des multicouches avec des structures lamellaire se forment. Ce type de structure est retrouvé dans certains lubrifiants solides utilisés dans l'industrie. L'application d'un effort de cisaillement sur ces revêtements entraîne le glissement des lamelles les unes par rapport aux autres réduisant de ce fait la friction dans ces matériaux.

La mise en commun des connaissances sur le traitement de surface de l'équipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces (SRS) de l'institut UTINAM et sur la tribologie de l'équipe Tribologie, Fonctionnalisation et Caractérisation des Surfaces (TFCS) de l'institut FEMTO-ST, a permis de développer de nouveaux lubrifiants pour la mise en forme de métaux et notamment pour l'emboutissage d'aciers inoxydables. L'évaporation du solvant lors de la modification conduit à l'accélération de la formation de revêtement d'acides alkylphosphoniques ainsi qu'à la création d'agrégats visibles à l'œil nu. Cette méthode de modification permet de développer une lubrification performante, respectant les normes environnementales et industrialisables. Ces études ont mené à la formation d'AFULudine SAS assurant la commercialisation de ces lubrifiants.

Introduction générale

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte en cherchant à développer une nouvelle méthode de greffage assistée par ultrasons, à mieux appréhender les propriétés viscoélastiques des agrégats formés et à répondre à plusieurs problématiques qui peuvent intervenir dans l'industrie. Ce travail est divisé en quatre parties.

- La partie A décrit le contexte de l'étude, en rappelant dans un premier temps les différentes lubrifications industrielles existantes. Puis un état de l'art sur les monocouches auto-assemblées et leurs propriétés tribologiques est réalisé. Ensuite les résultats tribologiques et d'emboutissage des dépôts d'acides phosphoniques sur acier inoxydable sont décrits. Enfin, les problématiques développées dans ce manuscrit sont détaillées.
- La partie B s'intéresse au greffage de SAMs sous irradiation ultrasonore. La propagation d'une onde acoustique au sein d'un liquide entraîne la formation des phénomènes de convection et de cavitation acoustique, qui sont susceptibles d'accélérer ou de ralentir le greffage des molécules actives. L'influence des ultrasons sur deux systèmes est analysée : les thiols sur or et les acides phosphoniques sur acier inoxydable.
- La partie C se penche sur les agrégats formés pendant le greffage des acides alkylphosphoniques avec évaporation du solvant éthanol. Les études précédentes ont permis de montrer leur morphologie, leur densité et leur répartition en nombre. L'étude du processus de formation des agrégats, ainsi que de leurs propriétés viscoélastiques est menée.
- La partie D tente de répondre à deux problèmes industriels susceptibles d'intervenir lors de l'utilisation de lubrifiant à base d'acides phosphoniques. Le premier correspond au remplacement du solvant éthanol par de l'eau dans la solution de modification et le deuxième à la désorption plus ou moins importante des couches lubrifiantes, réalisée lors de la modification.

Partie A : Contexte de l'étude.

Introduction

La mise en forme de matériaux métalliques provoque des frottements et des échauffements importants qui entraînent une détérioration de ceux-ci. Afin de diminuer ces phénomènes, l'utilisation de lubrifiant est nécessaire. De nos jours, la plupart des lubrifiants utilisés dans l'industrie sont soit des huiles, soit des graisses ou soit des eaux savonneuses. Mais depuis quelques années de nouveaux types de lubrifiants sont développés : les lubrifiants solides, comme par exemple les revêtements à base de monocouches auto-assemblées. Cette première partie est consacrée à une étude bibliographique de la technologie des monocouches auto-assemblées. Les études réalisées aux laboratoires UTINAM et FEMTO-ST sur les dépôts d'acides phosphoniques sur acier inoxydable ainsi que leur utilisation comme lubrifiant dans l'emboutissage seront développées. Cette partie se divise en 5 chapitres.

Différents types de lubrification sont détaillés dans le premier chapitre, en commençant par les eaux savonneuses, les huiles de lubrification, puis les graisses et enfin les lubrifiants solides. Les forces et les faiblesses de chaque famille de lubrifiants sont exposées, ainsi que leur possible utilisation pour la mise en forme de matériaux. Les problématiques liées aux huiles sont également présentées.

Le deuxième chapitre rappelle les connaissances relatives aux monocouches auto-assemblées en se basant notamment sur les études réalisées sur les dépôts de thiols sur or. La composition de ces monocouches, ainsi que leur structure, leur croissance et les forces mises en jeu sont développées. Enfin, un état de l'art sur leur utilisation comme lubrifiants est présenté.

Le troisième chapitre s'intéresse plus particulièrement aux monocouches auto-assemblées d'acides phosphoniques greffées sur acier inoxydable. Une description rapide du substrat acier inoxydable est effectuée. La réactivité et les structures des acides phosphoniques sur acier sont détaillées. Enfin, le chapitre s'achève par une description des multicouches et de la lubrification qui en découle.

Le quatrième chapitre présente les études précédemment réalisées au laboratoire sur l'emboutissage et l'utilisation d'acides phosphoniques comme lubrifiant. L'emboutissage est défini dans un premier temps, puis les travaux réalisés au laboratoire sont développés,

Partie A : Introduction

notamment à travers les résultats obtenus en tribologie. Des exemples d'essais d'emboutissage concluent ce chapitre.

Le dernier chapitre décrit+ les différentes problématiques qui sont développées dans ce manuscrit. Elles portent sur l'optimisation du temps de greffage des molécules, la cristallisation des acides phosphoniques, l'utilisation du solvant eau dans le greffage de ces revêtements et la désorption contrôlée de ces SAMs.

Chapitre 1 : Les lubrifiants actuels

Lors des procédés de mise en forme des matériaux, ces derniers subissent des efforts importants, comme des dislocations dans le réseau cristallin, des échauffements ou des frottements. Si chaque matériau est plus ou moins tolérant à ces contraintes, il est possible d'atténuer les effets de certaines. C'est le cas du frottement et des échauffements qui ont lieu lors du contact entre la pièce et l'outil de déformation (poinçon, laser, serre-flan, scie) ou de l'usure des outils. Les différentes caractéristiques industrielles demandées aux lubrifiants, avant, durant et après la mise en forme, sont citées dans le Tableau 1.1 [1–3].

Tableau 1.1 – Caractéristiques des lubrifiants

Caractéristiques des lubrifiants	
Avant la mise en forme	Etre non inflammable
	Etre non toxique ou polluant
	Prix peu élevés
Pendant la mise en forme	Réduire le frottement
	Refroidir l'outillage
	Réduire les échauffements
	Obtenir l'état de surface désiré ; brillant, lisse, ...
	Réduire l'usure de l'outillage
	Entraîner les impuretés formées pendant la mise en forme
	Lubrifier les parties annexes : supports des outils, paliers, etc.
	Homogénéiser l'écoulement
Après la mise en forme	Réduire l'oxydation et donc la corrosion
	Eviter l'adhésion métal-métal
	Conservier le produit
	Refroidir le produit et l'outillage
	Servir de lubrifiant pour les opérations ultérieures
	Faciliter le dégraissage

Pour répondre à ce cahier des charges, les industriels ont le choix entre de nombreux lubrifiants qu'ils soient huileux, savonneux ou secs.

I. Les graisses

Les graisses sont élaborées à base d'huiles (additivées ou non) auxquelles sont ajoutées des agents épaississants/gélifiants. Même si ces agents, pris à part, ont un pouvoir lubrifiant, ce sont les huiles entrant dans leur composition qui garantissent principalement la lubrification [4,5].

La propriété semi-solide des graisses est à la fois leur atout principal et un de leurs défauts. Leur consistance leur permet de rester en place évitant ainsi la nécessité d'investir dans un circuit de lubrification. Néanmoins, comme leur étalement est limité, l'application sur les surfaces complètes des pièces est contraignante surtout dans les parties étroites. De surcroît, leur effet dissipateur de chaleur est inférieur à celui des huiles, ce qui limite leur utilisation pour la mise en forme de matériaux.

II. Les huiles

Les huiles ont l'avantage de s'étaler et de facilement recouvrir les surfaces. Cette facilité d'utilisation et leur relatif faible coût en font le lubrifiant le plus utilisé dans les procédés de mise en forme. Pour les huiles, il existe deux paramètres primordiaux : la viscosité et la qualité de leurs frontières formées avec le matériau (mouillabilité, adhérence, etc.).

Les différents types d'huile sont détaillés dans la suite de ce paragraphe.

- **Les huiles minérales** : elles sont généralement issues du pétrole. Elles se composent principalement d'hydrocarbures à chaînes aliphatiques, ramifiées ou non (paraffines), cycliques (naphènes) ou aromatiques (en général moins de 2%). En jouant sur la taille et la proportion de chaque type d'hydrocarbure, il est possible de modifier la rhéologie et la viscosité de ces lubrifiants et ainsi de pouvoir les adapter spécifiquement aux contraintes requises par les différents procédés de mise en forme.

Pour répondre aux différentes propriétés demandées aux lubrifiants, des additifs peuvent être ajoutés. La mise en forme de matériaux requiert quasi systématiquement l'ajout d'additifs extrême-pression, anti-usure et anticorrosion. Ces composés agissent chimiquement sur la surface en créant des films piégeant les sous-produits formés pendant l'effort, en passivant la surface ou en formant des films à faible résistance au cisaillement en surface. Une liste non exhaustive des additifs extrême-pression, anti-usure et anticorrosion est présentée dans le Tableau 1.2 [6,7].

- **Les huiles évanescentes** : elles se composent d'une dispersion d'huiles dans un solvant volatil. L'évaporation quasi complète de ces lubrifiants a pour avantage d'éviter l'étape de dégraissage après la mise en forme. Toutefois, leurs performances sont amoindries

par la fraction importante de solvant requise dans ce type d'huile. De plus, leur caractère inflammable et toxique pour l'environnement, dû aux solvants, limite leurs domaines d'application.

- **Les huiles naturelles :** elles regroupent les huiles végétales ainsi que les graisses animales. Ces huiles forment souvent d'excellentes frontières de lubrification mais ont tendance à se détériorer et à former des dépôts gluants, effet d'autant plus favorisé que la température augmente. La mise en forme de matériaux se faisant à température élevée, ces huiles ne conviennent donc pas à ces procédés. Néanmoins, leurs caractères écologiques en font de bons candidats pour remplacer les huiles évanescences ou minérales. Elles sont aussi au cœur de nombreuses études entreprises ces dernières années [8–11].

Tableau 1.2 : exemples d'additifs utilisés dans la mise en forme de matériaux

Fonctions des additifs	Exemples de composés
Additifs anti-usure	Triphénylphosphates
	Trialkylphosphates
	Trialkylphosphites
Additifs extrême-pression	Polysulfures d'aryle ou d'alkyle
	Trithiones
	Corps gras chlorés
	Polysulfures chlorés
Additifs anticorrosion	Dérivés du dimercaptothiadiazole
	Dérivés du benzotriazole
	N, N-disalicylidèneéthylènediamine

III. Les eaux savonneuses

La dispersion d'huile dans un solvant aqueux va entraîner la formation d'un film lubrifiant mince sur les matériaux. L'émulsion est stabilisée grâce à l'ajout de tensio-actifs qui viennent s'intercaler à l'interface huile/eau. D'autres additifs peuvent être ajoutés afin d'apporter des effets après la mise en forme (protection contre la corrosion ou les milieux agressifs, etc.). Ces solutions ont l'avantage d'être de bons dissipateurs de chaleur. Cependant leurs performances du point de vue de la lubrification sont assez faibles comparées à celles apportées par les huiles. La figure 1.1 classe les différents lubrifiants en fonction de leur performance et de leur viscosité.

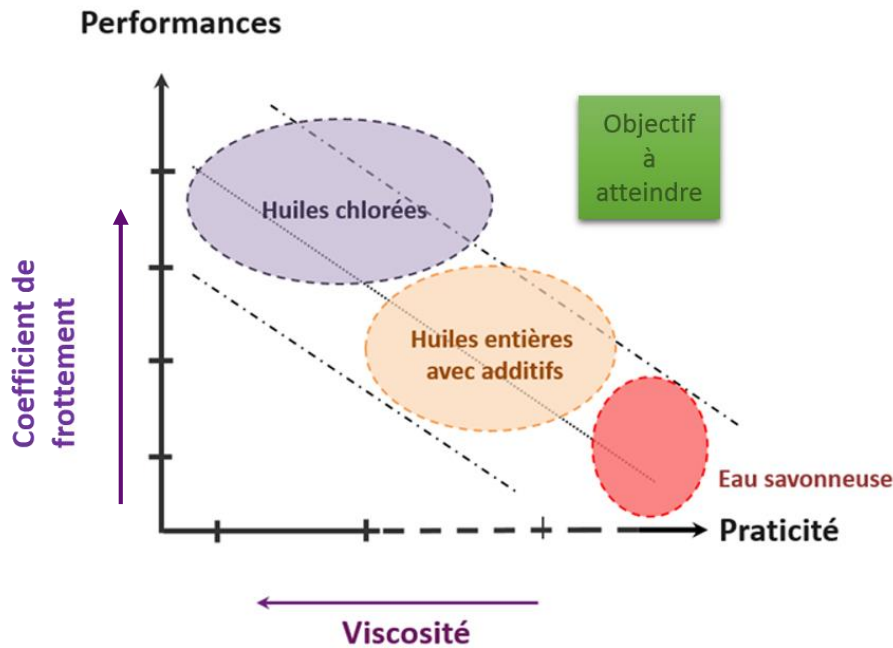


Figure 1.1 : performances des différentes familles de lubrifiants

IV. Problématiques des huiles

Dans l'industrie l'utilisation de lubrifiants à base d'huile entraîne de nombreuses problématiques, que ce soit au niveau de l'environnement, des risques chimiques ou des coûts de retraitement post mise en forme. En effet la nécessité de dégraisser les surfaces et les nouvelles normes écologiques de plus en plus drastiques rendent l'utilisation des huiles et de leurs additifs de plus en plus contraignante pour les entreprises.

1. Dégraissages des surfaces

Après mise en forme et afin de pouvoir effectuer un traitement de surface (soudage, brasage, etc.) ou pour commercialiser le produit, le matériau se doit d'être " propre ". Une étape de déshuilage/dégraissage est donc nécessaire. De manière générale, cette étape est réalisée avec des solvants (hydrocarbures, solvants chlorés, solvants fluorés). D'autres méthodes permettent de s'affranchir de ces solvants volatils, polluants et toxiques, mais elles demandent des appareils de dégraissage lourds. Citons les tunnels de lavage, les fontaines de dégraissage ou les machines de lavage continu à base de lessiviel. Il en existe deux sortes, celles sans bactéries qui nécessitent une grande concentration en tensioactifs, une température élevée et un pH très

alcalin et celles avec bactéries qui contiennent moins de tensioactifs mais génèrent de mauvaises odeurs et des risques sanitaires. Les dégraissages lessiviels nécessitent systématiquement une étape de rinçage. Lorsque la lubrification utilisée est peu visqueuse, il est possible de dégraisser la pièce par simple projection d'eau sous pression. Une autre méthode consiste à faire passer la pièce dans des granulés, particules ou terre absorbante. En plus de demander un investissement lourd, ces méthodes entraînent un temps de préparation plus long pour chaque pièce, ainsi qu'un surcoût en énergie et en eau.

2. Nuisances Environnementales

Les études estiment qu'environ 30 % des lubrifiants sont répandus dans l'environnement de manière non contrôlée (fuites, avaries, mises en décharges illégales et vidanges) [12]. Une fois dans la nature ces composés se retrouvent dans les réservoirs aquifères, souillant l'eau potable. En France, en Europe (REACH) et un peu partout dans le monde de nouvelles réglementations sont mises en place, afin de diminuer ce type de pollution. Ces réglementations rendent obligatoires le contrôle, le traitement et l'élimination de ces composés et notamment de leurs additifs ainsi que leur remplacement par des biolubrifiants dans les zones sensibles (forêts, captages d'eau, lacs, etc.) [12]. La prise en compte de la nécessité de préserver l'environnement a pour conséquence d'augmenter les coûts de production (récupérations, retraitements, etc.).

Le marché de la lubrification est toujours, en large majorité, détenu par les lubrifiants à base d'huile. Ils ont l'avantage d'avoir d'excellentes propriétés tribologiques, de protéger les surfaces (notamment grâce à l'ajout d'additifs) et d'être peu chers à l'achat. Mais les étapes de dégraissage et de traitement des déchets allongent les temps et les coûts de production. Pour répondre à ces problématiques, de nouveaux types de lubrification ont été développés. C'est le cas des lubrifications solides (ou films secs).

V. Les lubrifiants solides

Les lubrifiants solides peuvent être utilisés seuls ou associés entre eux ou aux lubrifiants conventionnels. Ils se retrouvent sous forme de suspension dans certains solvants, huiles, graisses, pâtes ou vernis (organiques ou inorganiques). Mais ils peuvent aussi former des revêtements ou servir à la fabrication de pièces massives autolubrifiantes. Les propriétés des matériaux ainsi formés sont souvent améliorées par l'imprégnation de microgouttelettes

d'huiles ou d'autres lubrifiants solides dans leur matrice. Les études ont montré que le caractère principal d'un bon lubrifiant solide est sa faible résistance au cisaillement par frottement. De nos jours, trois catégories de lubrifiants solides ont été développées. Les lubrifiants lamellaires (principalement le graphite et les dérivées du disulfure de molybdène), les structures polymériques (notamment le Polytétrafluoroéthylène(PTFE)) et les métaux de faible dureté.

- **Les lubrifiants solides lamellaires** : ils se caractérisent par des structures hexagonales, qui s'associent pour former des feuillettes lamellaires. Dans ces structures les énergies de liaisons hexagonales sont de type forte (covalent) et les liaisons entre les feuillettes sont de type faible (Van der Waals). Lorsqu'elles sont soumises à un effort, les lamelles se séparent et vont glisser les unes par rapport aux autres. Cela se traduit par des frictions très basses au sein du matériau amenant à de faibles résistances au cisaillement. Ces composés ont l'avantage de pouvoir supporter des pressions extrêmes et des températures élevées, voire extrême durant un court instant. Néanmoins, comme leur conductivité thermique est relativement faible, ils ne peuvent être utilisés lorsque la vitesse de cisaillement est élevée. Le graphite est souvent utilisé comme additif extrême-pression ou extrême-température dans des huiles ou solvants pour la mise en forme de matériaux, alors que les dérivés du disulfure de molybdène sont plutôt utilisés dans l'aéronautique et l'aérospatiale.
- **Les lubrifiants solides polymériques** : ils se caractérisent par de longues chaînes carbonées plus ou moins orientées. Les forces attractives reliant ces chaînes entre-elles sont faibles. Analogiquement aux lubrifiants lamellaires, sous contrainte, les molécules polymères vont glisser les unes par rapport aux autres. Ce comportement est la raison principale de la faible résistance au cisaillement de ces matériaux. Le PTFE constitue 90 % du marché des lubrifiants solides polymériques. Dans le cas du PTFE sa tension superficielle basse ($\gamma = 18 \text{ mN/m}$) apporte un pouvoir antiadhérent aux matériaux en plus d'une faible friction, lui conférant un coefficient de frottement similaire à ceux du graphite et du disulfure de molybdène (entre 0,02 et un peu plus de 0,10 suivant la pression exercée et la vitesse de cisaillement) [4,5]. De nombreux autres polymères sont utilisés comme lubrifiants solides, qu'ils soient thermodurcissables ou thermoplastiques, comme les polyamides, les polyéthylènes ultra haute densité, les polyacétals ou les polyesters saturés.

- **Les métaux de faible dureté** : le plomb, l'étain, l'indium, l'argent, l'or ou le cadmium sont utilisés la plupart du temps sous forme d'alliage antifriction, associés entre eux ou avec d'autres métaux (cuivre, aluminium, etc.), afin d'améliorer leur tenue mécanique. En effet, ils subissent une déformation lorsqu'ils sont soumis à des charges lourdes. Ces métaux se retrouvent la plupart du temps sous forme de film mince déposé sur des métaux durs. Ils peuvent aussi être utilisés comme additifs haute température dans les graisses et les vernis de lubrification. Ces films ont l'avantage d'être stables, d'être de bons conducteurs thermiques et électriques et de pouvoir être utilisés à assez haute température. Toutefois, leur coefficient de frottement est assez élevé (entre 0,10 et 0,35). Ils sont surtout utilisés dans l'aérospatiale.

L'efficacité et la propreté d'utilisation des films secs, formés de lubrifiant solide, en font une alternative intéressante aux huiles de lubrification. Dans la réalité, ils sont peu utilisés dans l'industrie. En effet, leur méthode d'application nécessite des techniques et des équipements spécifiques, ainsi qu'une activation chimique ou un contrôle de la rugosité du substrat. L'une des solutions à ces problèmes peut venir de monocouches auto-assemblées (SAMs) développées depuis une trentaine d'années et dont les propriétés lubrifiantes sont prometteuses [13–15]. Diluées dans un solvant volatil, ces molécules s'appliquent aussi facilement que les huiles et s'assemblent spontanément sur le substrat métallique. En choisissant la molécule adaptée au substrat, il est possible de réduire les préparations de surfaces nécessaires. L'évaporation du solvant, amenant à un film sec, permet de s'affranchir de l'étape de dégraissage post mise en forme car les molécules utilisées ne sont pas des corps gras.

Chapitre 2 : Les monocouches auto-assemblées

Les premières monocouches auto-assemblées (SAMs) ont été mises en évidence par W.A. Zisman en 1946. L'auteur a montré que sous certaines conditions, en plongeant du platine ou du verre dans des solutions avec de faibles concentrations d'alcool, d'amine et d'acide à longues chaînes carbonées dans l'hexadécane, des monocouches se forment [16]. Mais il faudra attendre 1983 pour que R. G. Nuzzo et D. L. Allara élargissent cette nouvelle méthode, en montrant que les molécules de di-n-alkyl disulfures lorsqu'elles sont diluées dans un solvant, viennent spontanément se greffer sur une surface d'or de valence zéro [17,18], amenant à la formation de monocouches hautement ordonnées. Depuis, ce système est utilisé dans de nombreux domaines, comme par exemple la protection contre la corrosion, les capteurs biochimiques, l'électrocatalyse.

I. Généralités

De façon générale, les monocouches auto-assemblées sont définies comme la formation spontanée de structures complexes, ordonnées sur une surface solide, à partir de blocs moléculaires. Leur méthode d'application simple, par immersion du substrat dans une solution contenant les molécules actives et leur capacité à s'organiser naturellement sous forme de superstructure, en font d'excellents candidats pour de nombreuses applications. Les molécules de base des SAMs peuvent être définies comme des surfactants avec un groupement d'accroche, une ou même plusieurs chaînes carbonées, et une fonction terminale. La modularité de ces trois parties est l'un des attraits de ces molécules, permettant ainsi d'obtenir les structures et les propriétés souhaitées sur un substrat déterminé. La Figure 2.1 propose une description schématique d'une molécule adsorbée sur un substrat.

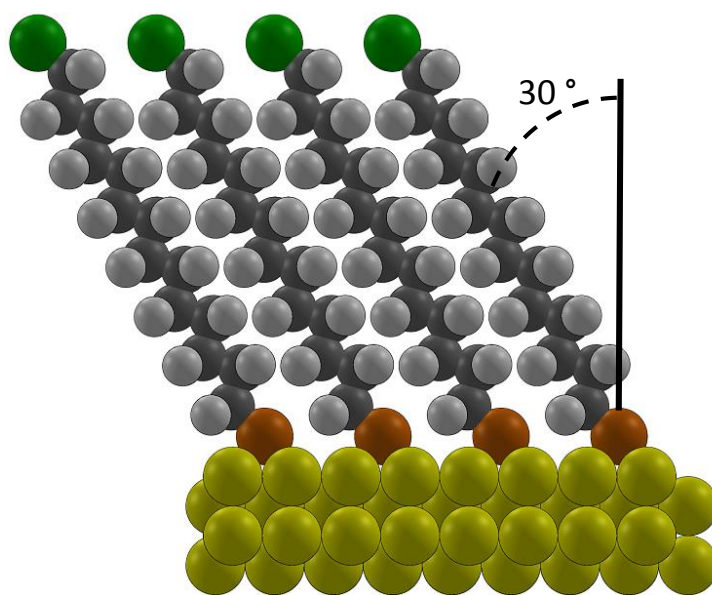


Figure 2.1 : Schéma d'une monocouche auto-assemblée. En jaune les atomes du substrat, en orange les groupements d'accroche, en gris foncé les atomes de carbone, en gris clair les atomes d'hydrogène) et en vert les fonctions terminales

- **Le groupement d'accroche** : il va venir s'adsorber chimiquement sur la surface. Il a pour rôle d'amorcer le greffage et est un moteur de la croissance de la monocouche. Le choix du groupement dépend de sa taille, de sa réactivité intra ou intermoléculaire avec les composants de la solution de modification et du substrat. Les liaisons formées peuvent être covalentes (organosilanes sur oxyde de titane [19] ou de silicium [20], organothiols sur or [21] ou argent [22], acides organophosphoniques sur acier [23], etc.) ou ioniques (acides alcanoïque sur alumine, AgO, etc.).
- **La chaîne carbonée** : grâce aux interactions de Van der Waals, elle organise les molécules sous forme de structure compacte. Elle est constituée la plupart du temps de carbone et d'hydrogène (chaînes aliphatiques ou cycliques) mais peut aussi contenir d'autres atomes notamment des fluors [24,25].
- **La fonction terminale** : elle a pour but d'apporter les propriétés de surface souhaitées pour le matériau, comme par exemple l'hydrophobie, la réactivité, un site d'ancrage pour d'autres molécules, etc.. L'encombrement stérique ou la polarité de cette fonction peuvent jouer un rôle sur la structure de la monocouche.

II. Les forces mises en jeu

Le greffage spontané et l'organisation sous forme de structures sont le résultat de nombreuses interactions, que ce soit entre la molécule et le substrat, entre plusieurs molécules ou à l'intérieur d'une même molécule. Ces énergies rentrent en jeu pour l'adsorption sur le substrat des premières molécules mais aussi dans la croissance du film sur la surface (cf. chap2. IV.2).

- **Interactions substrat-adsorbé, l'adsorption :** Cette interaction est décrite comme la différence entre les énergies des molécules libres et l'énergie de l'état adsorbé. Pour les SAMs, elle est l'interaction avec la plus forte énergie, c'est la force motrice du greffage des premières molécules et elle joue un rôle important dans la croissance des structures moléculaires. Dans les premiers instants de la modification, deux types d'adsorption sont possibles, la chimisorption et la physisorption. Dans le premier cas, des liaisons fortes (covalentes, ioniques) entre le substrat et le groupe d'accroche sont créées. Pour la physisorption, les liaisons créées sont de type faible (interaction de Van der Waals). Pour augmenter la contribution de cette adsorption, la chaîne carbonée de la molécule va avoir tendance à s'étaler sur la surface. Ce mécanisme permet suivant la chaîne carbonée de se rapprocher plus ou moins des énergies obtenues par chimisorption (l'exemple du décanethiol sur Au(111) montre une énergie de 108 kJ/mol pour les espèces physisorbées contre 126 kJ/mol pour les chimisorbées [26]). Lors de la densification des monocouches, les molécules ne pouvant plus rester « allongées », celles-ci vont se redresser.
- **Interactions substrat-adsorbé, localisation :** Cette interaction fait référence aux différences d'énergie entre les sites d'adsorption possibles du substrat. En effet, suivant la surface, les SAMs peuvent réagir avec le sommet d'un atome ou avec les sites creux de la surface. Cette force est importante pour la mobilité des molécules pendant la croissance et fait partie des interactions jouant un rôle dans le bilan énergétique des structures formées. Plus la surface du substrat a des défauts (lacunes, substitutions, etc.) ou de la rugosité, plus cette interaction a un impact sur les monocouches.
- **Interactions chaîne-chaîne :** Ces interactions entre différentes chaînes moléculaires sont dans la plupart des cas guidées par les forces de Van der Waals (66 kJ/mol pour le

décanethiol, en comptant l'interaction thiol-thiol). Mais d'autres interactions peuvent intervenir (liaison hydrogène [27], dipole-dipole [28,29], etc.) lorsque l'on introduit de nouveaux groupes dans la chaîne carbonée (SO₂, NHCO, etc.). Les interactions chaîne-chaîne deviennent de plus en plus fortes avec l'augmentation du recouvrement. Elles sont l'un des moteurs importants, avec l'adsorption, de la formation de monocouches, de leur croissance ainsi que de la stabilité de ces structures.

- **Energies conformationnelles** : à l'intérieur des chaînes, des énergies de conformation peuvent jouer un rôle sur la géométrie des molécules. Par exemple, pour les liaisons H₂C-CH₂, des effets gauches interviennent, amenant à la conformation all-trans (dite aussi zigzag) où tous les atomes de carbone sont dans le même plan. Cette géométrie donne une certaine flexibilité à la chaîne, très utile lors de la formation de la structure. D'autres conformations sont possibles notamment lorsque des défauts dans les effets gauches apparaissent (avec un coût énergétique de 2,1 kJ/mol pour chaque CH₃) ou lorsque des atomes de carbone sont remplacés par d'autres types d'atomes.
- **Interaction groupes terminal-terminal** : l'encombrement stérique, les charges répulsives, ou encore la polarité des groupements terminaux viennent perturber la structure finale de la monocouche. Si les groupements terminaux méthyle ont peu d'effet, d'autres groupements peuvent peser dans la balance des forces.
- **La barrière physisorption-chimisorption** : lors du passage des molécules de l'état physisorbé à l'état chimisorbé, une barrière énergétique doit être franchie. Celle-ci est dépendante de l'environnement proche des molécules. Cette barrière a un impact important sur la cinétique de formation du film. Par exemple pour les alcanethiols, elle est de 29 kJ/mol pour une molécule isolée contre 203 kJ/mol lors de la croissance du film [26].
- **Energie d'adsorption sur la couche moléculaire** : cette interaction fait référence à l'énergie nécessaire pour adsorber des molécules actives sur la couche formée. Elle apparaît lorsqu'un certain recouvrement est atteint. L'énergie nécessaire est comprise entre celles des interactions dans la solution et celle de la physisorption. Les couches ainsi formées, appelées multicouches sont souvent partiellement recouvrantes et peuvent servir de réservoir pour la couche inférieure.

La formation d'un revêtement de SAMs est la résultante de nombreuses interactions. Un changement dans l'une d'elles peut entraîner une modification de l'organisation, des défauts du film ou peut empêcher la formation du revêtement. Comme l'interaction la plus importante est celle substrat-adsorbé, il est important d'adapter le groupement d'accroche au substrat choisi.

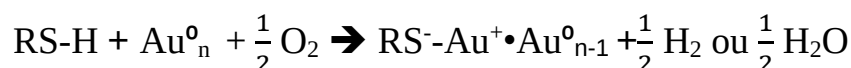
III. Les organothiols sur or

Parmi les différents couples SAMs/substrats, le système thiol sur or a été particulièrement étudié dans la littérature. L'or a l'avantage de ne pas avoir d'oxyde de surface stable et d'être peu réactif. De plus son dépôt, par phase vapeur, sous forme de couche mince et orientée est bien maîtrisé. La bonne affinité de l'or pour le soufre et la possibilité de contrôler l'orientation des plans réticulaires du substrat font de ce couple un système intéressant pour étudier l'auto-assemblage et les effets de la modularité du substrat ou des composantes de la molécule active sur la structure finale.

Les monocouches d'organothiols sont créées soit à partir d'alcanethiols, soit à partir de di-*n*-alkyl disulfure (R-S-S-R). Dans les deux cas, les films finaux formés ne sont pas différenciables [30]. En revanche, leur auto-assemblage présente quelques différences. Pour le mécanisme de greffage du di-*n*-alkyl disulfure, il a été proposé que la rupture de la liaison S-S soit due à un échange d'électron entre l'or et le soufre [31,32].



Dans le cas des alcanethiols, une réaction d'addition oxydante de la liaison S-H puis une élimination réductrice de l'hydrogène, amène au greffage sur or. Le proton ainsi éliminé se retrouve soit sous forme de dihydrogène soit sous forme d'eau en présence de trace d'oxygène dans le système.



Pour l'étape d'adsorption, la comparaison des énergies de liaison (364, 435 et 167,5 kJ/mol pour les liaisons RS-H, H₂ et RS-Au respectivement [31,33,34]), donne une réaction exothermique avec une valeur de - 21 kJ/mol. Expérimentalement, *Schlenoff et al.* [34] ont été en mesure de calculer par électrochimie une enthalpie libre standard d'adsorption de - 23kJ/mol. Pour les disulfures une enthalpie de -100 kJ/mol a été calculée, soit -50 kJ/mol par atome de

soufre. Bien que la réactivité des di-*n*-alkyl disulfures soit plus importante que celle des alcanethiols, la formation de monocouches d'organothiols est plus rapide avec ces derniers. Il a été montré que la différence de structure joue un rôle important dans la vitesse de croissance [32].

IV. Structures et croissances des monocouches

Les études sur le greffage des organothiols sur or ont permis de mieux comprendre la croissance des films ainsi que les structures réalisées lors de la formation des SAMs.

1. Structure des monocouches

Comme vu précédemment, l'auto-assemblage et la formation de monocouches est la résultante des nombreuses interactions. Dans le cas des organothiols sur Au(111) l'attraction des atomes de soufres est telle que les molécules vont venir s'adsorber sur les sites du dessus de la surface. Or il a été prouvé que les énergies de liaison sur ces sites sont plus élevées de 25,3 kJ/mol par rapport à celles des sites creux [35]. D'après les calculs *ab initio*, l'étape d'élimination de l'hydrogène se fait sur les sites du dessus [36] avant que la migration sur les sites creux ait lieu. Les mesures de génération de seconde harmonique ont montré que l'étape limitante est celle de migration [37].

Pour les SAMs, le plan que forment les groupes d'accroche sur le substrat est appelée la structure 2D. Elle décrit le type de symétrie, la cristallinité à longue portée, les paramètres du réseau. Par exemple les alcanethiols sur Au(111) ont une symétrie hexagonale [38–40] en recouvrant 1/6^{ème} des sites creux de l'or. L'espacement S••S est de 4,99 Å, se traduisant par une aire par molécule de 21.6 Å². La Figure 2.2(a) présente le recouvrement des atomes de soufre des alcanethiols sur Au(111). Cette symétrie a été confirmée par diffraction d'hélium [41,42] et par microscopie à force atomique[43] (AFM) et effet tunnel [44] (STM). Ces techniques montrent que les structures formées sont commensurables avec la couche d'or en surface formant des super-réseaux de la forme $c(4 \times 2)$ de structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$.

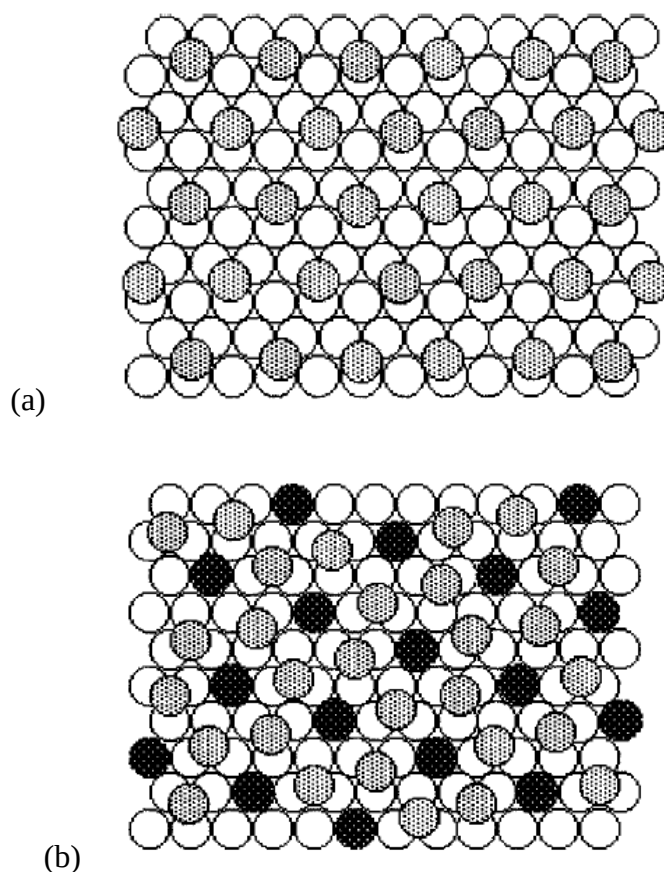


Figure 2.2: Schéma du recouvrement des alcanethiols sur Au(111) (a) et sur Ag(111) (b). Les atomes du substrat sont représentés par des cercles vides et les atomes de soufre par des cercles gris lorsqu'ils sont sur un site creux et par des cercles noirs lorsqu'ils sont sur un site du dessus [45].

Les chaînes carbonées vont être soumises aux forces de Van der Waals (VDW). Cela se traduit dans la plupart des cas par une inclinaison de la chaîne carbonée par rapport à la normale à la surface (voir Figure 2.1). Dans la structure, la distance entre les molécules influe sur le degré d'inclinaison. Dans le cas des alcanethiols, la distance optimale pour obtenir l'énergie de VDW minimale est de 4.6 Å; or comme vu précédemment pour l'Au(111) la distance S...S est de 4,99 Å. Les chaînes carbonées vont donc s'incliner pour diminuer ces énergies formant un angle de 30° avec la normale à la surface [33,46].

Il existe quasiment autant de structures 3D (structure 2D associé à un angle d'inclinaison) qu'il existe de couples SAMs/substrats. Le plan cristallin du substrat ou son type, ainsi que le groupe d'accroche, la chaîne carbonée et la fonction terminale de la SAMs peuvent jouer un rôle sur la conformation de la structure 2D ou l'inclinaison de la chaîne carbonée. Ainsi lors du greffage des alcanethiols sur Au(100), l'espacement des liaisons S...S est plus petit (4,54 Å) et l'inclinaison est réduite à environ 33,5° formant un super-réseau de la forme c(2 x 8) [35,47]

alors que sur Au(110) le super-réseau est de la forme $c(2 \times 2)$. Les surfaces d'Ag(111) ont la même symétrie et pratiquement le même espacement entre atomes proches que l'Au(111) (2,89 et 2,88 Å, respectivement). La même structure et la même inclinaison pour les alcanethiols greffés sur ces surfaces sont attendues. Or les mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) montrent une structure hexagonale $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R10,9^\circ$ incommensurable avec la surface Ag(111), avec un espacement $S \cdots S$ de 4,61 Å [48,49], donnant une aire de 18,5 Å² par molécule. La différence d'énergie entre les sites creux et les sites supérieurs de l'argent est assez faible, 13,8 kJ/mol (celle de l'Au(111) étant de 25,1 kJ/mol) rendant possible l'accroche sur des sites du dessus. La Figure 2.2(b) présente le réseau formé par les atomes de soufre des alcanethiols sur Ag(111).

L'organisation et l'encombrement des monocouches sont dus en grande partie à des interactions de VDW. Il est donc normal que suivant la longueur, le type ou les atomes présents dans la chaîne carbonée, les SAMs soient plus ou moins ordonnées. Les études sur les longueurs des chaînes carbonées des alcanethiols ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-SH}$) révèlent qu'il existe deux types de comportement. Les mesures par ellipsométrie [50,51] montrent que lorsque $n < 9$, il n'existe pas de relation linéaire entre l'épaisseur et le nombre d'atomes de carbone, cependant une approximation est possible avec une variation de 0,56 Å par carbone. En revanche, quand $n \geq 9$ une droite peut être tracée, présentant une pente de 1,5 Å et une ordonnée à l'origine de 3,8 Å. Les résultats obtenus par Porter et al. [50] sont présentés sur la Figure 2.3.

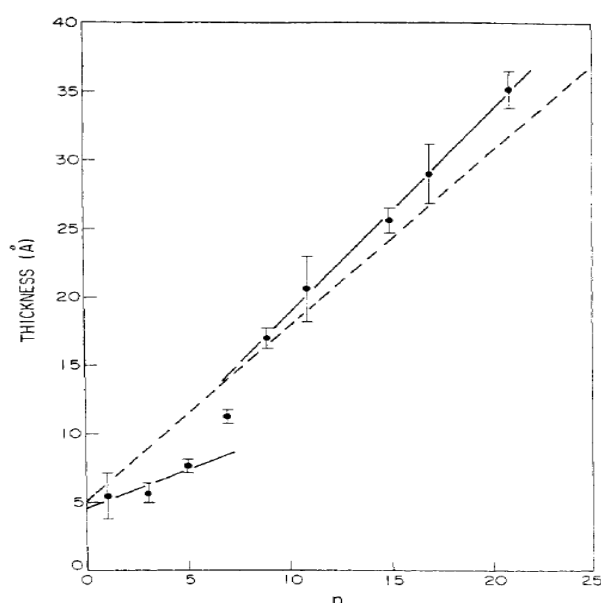


Figure 2.3: Epaisseur de film pour les alcanethiols adsorbés sur Au(111) [50].

Cette relation entre épaisseur et nombre de CH₂ est le fruit de la bonne organisation de la monocouche. Lorsque n est faible, les molécules adoptent un comportement plus anarchique avec une conformation moins dense et une inclinaison supérieure à 30°. Les études STM [52] de ces monocouches ont montré que lorsque $n < 7$, il y a existence d'une phase liquide 2D (SAMs et solvant) à température ambiante. Cette phase mène à la formation d'un domaine ordonné avec une unité de cellule de $Px\sqrt{3}$ (avec p compris entre 8 et 10). Pour les monocouches avec une chaîne carbonée $n \geq 7$ aucune phase liquide 2D n'a été observée et un réseau plus compact et ordonné de type $c(4 \times 2)$ de structure $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ a été trouvé.

Afin de comprendre l'influence de la chaîne carbonée dans la formation des structures des monocouches, des études sur les monocouches de 4-méthyl-4'mercaptobiphenyl (MMB) sur Au(111) ont été entreprises. Les groupes phényles qui sont plus rigides que les alkyles et qui apportent des interactions fortes (molécule-molécule et molécule-substrat) ont un impact sur les structures. Les mesures de GIXD [53] montrent une structure hexagonale commensurable de type $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ mais sans super-réseau de type $c(4 \times 2)$. L'inclinaison mesurée par cette technique indique un angle inférieur ou égal à 19°. Kang *et al.* [54], quant à eux, trouvent par mesure infrarouge que les molécules se tiennent droites. En comparant les dimensions optimales pour les interactions de VDW des phényles (21,1 Å²) à l'aire par molécule dans la structure $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ (21,6 Å²), l'inclinaison théorique de ces monocouches devrait être d'environ 14° ($\arccos\left(\frac{21,1}{21,6}\right) = 14^\circ$).

Les études portant sur l'incorporation de groupements sulfones dans les chaînes carbonées des alcanethiols enseignent que les structures des monocouches sont peu impactées, malgré l'ajout d'interaction dipôle-dipôle [23]. Avec ces groupements, la conformation all-trans est conservée mais l'inclinaison des chaînes est grandement changée. La taille du groupement sulfone vient perturber l'organisation de la chaîne carbonée. Néanmoins, les interactions dipôle-dipôle compensent ces perturbations et permettent une bonne organisation de ces monocouches. Pour les alcanethiols partiellement fluorés, lorsque les atomes de fluors remplacent les atomes d'hydrogène d'un seul méthyle, aucun changement de structure, ni d'inclinaison n'est observé [55]. Si plus d'atomes de fluor sont ajoutés dans la chaîne, celle-ci prend une inclinaison plus faible d'environ 16° et avec un espacement intermoléculaires de 5,9 Å, entraînant un changement de structure de la forme $p(2 \times 2)$ ou $c(7 \times 7)$ [56–58]. La Figure 2.4 montre

l'évolution de l'inclinaison des chaînes carbonées avec l'augmentation du nombre d'atomes de fluor.

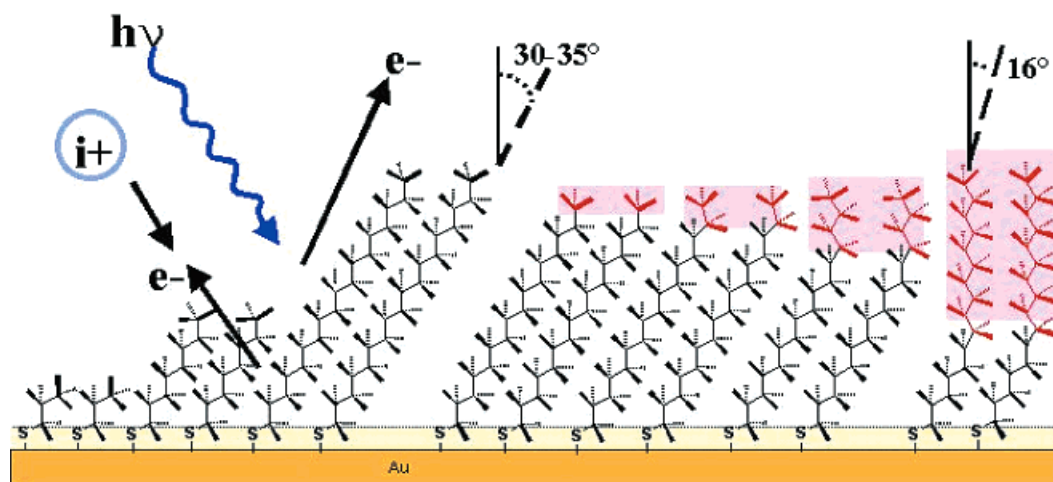


Figure 2.4 : Schéma de l'organisation des alcanethiols normaux (C_3SH , C_8SH et $C_{18}SH$) et des alcanethiols partiellement fluorés ($F_yC_{16-y}SH$ avec $y = 1, 2, 4$ et 10) [24]

La fonction terminale permet d'adapter l'interface des monocouches en fonction de l'application souhaitée. Ce peut être : $-OH$, $-COOH$, $-COOCH_3$, $-NH_2$, $-Cl$, $-CN$ ou $-CONH_2$. Lors du choix de celle-ci, une attention particulière sera apportée à sa réactivité vis-à-vis du substrat. La fonction ne doit pas rentrer en compétition avec le groupement d'accroche pendant l'adsorption. L'encombrement stérique et les interactions intermoléculaires de ces fonctions jouent un rôle important dans la structure finale de la monocouche. Dans le cas des alcanethiols terminés par un groupement $-OH$, les études montrent que la longueur de la chaîne carbonée a une influence sur la structure de la monocouche. Pour les chaînes carbonées courtes (6 carbones), Poirier *et al* [59] ont trouvé que la structure formée est de type oblique de paramètre $a = 3$, $b = \sqrt{13}$, $\alpha = a \tan 2\sqrt{3}$. Les résultats IR ou de spectroscopie des structures fines d'absorption X proches du seuil (NEXAFS) montrent un angle d'inclinaison proche de celui des alcanethiols pour les chaînes à 16 carbones [60,61]. Pour les thiols terminés par $-COOH$ les liaisons hydrogène qui sont trois fois plus fortes que pour les $-OH$ perturbent la croissance de la monocouche, donnant une structure finale très désorganisée [61].

2. Croissance

Pendant le greffage des alcanethiols sur Au(111), deux étapes cinétiques se distinguent, une rapide (de l'ordre de plusieurs secondes à quelques minutes) puis une deuxième beaucoup plus

longue (plusieurs heures, voire jours). A la fin de la première étape, la monocouche présente déjà une épaisseur correspondant à 80-90 % de l'épaisseur maximum et un angle de contact proche de la valeur limite [51]. En fait, une grosse partie des alcanethiols qui forment la monocouche finale s'adsorbent durant cette étape. Une adsorption contrôlée par diffusion s'opère durant cette étape et la cinétique d'adsorption est dépendante de la concentration en molécules actives. A une concentration de 10^{-3} M, cette étape se termine au bout d'environ une minute, alors que pour 10^{-6} M, il faut au moins 100 min.

La cinétique de cette étape est aussi régie par les réactions entre les groupes d'accroche et le substrat. Plus la densité électronique est importante plus l'étape est rapide. Les mesures AFM et STM indiquent que les molécules ainsi adsorbées sont couchées parallèlement au substrat en conformation all-trans [62,63]. Des interactions de VdW entre le substrat et les chaînes carbonées se forment. Pour les alcanethiol un arrangement sous forme de motif, d'unité cellulaire $m \times \sqrt{3}$, est observé, avec $m = 0,83 \pm 0,04$ par méthyl [64]. La Figure 2.5 expose le motif du greffage des molécules durant la première phase. Les molécules vont prendre un arrangement tête à tête, avec une distance $S \cdots S$ de 2,2 Å. Cette distance correspond à la longueur de liaison d'un disulfure.

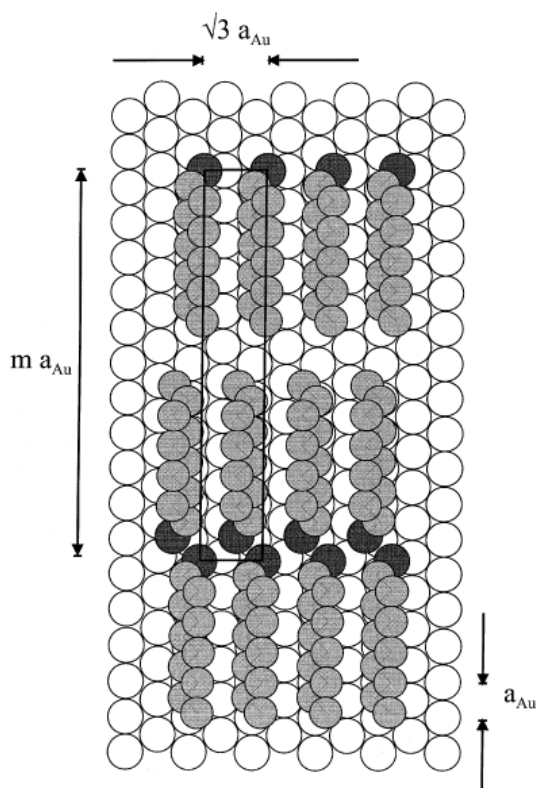


Figure 2.5 : Schéma 2D de la structure formée par les molécules d'alcanethiol lors de la première étape d'auto-assemblage [26].

La seconde étape va structurer les molécules sous forme de réseaux, voire même de super-réseaux. Cette étape qui est décrite comme un procédé de cristallisation à la surface du substrat voit sa cinétique dépendre du degré de désorganisation, des différentes interactions intermoléculaires (VdW, dipôle-dipôle, etc.) et de la mobilité des molécules à la surface du substrat. Ainsi lorsqu'on augmente la longueur des chaînes carbonées, et par conséquent les interactions de VdW, le greffage est accéléré [51]. De nombreuses études ont montré que la cristallisation des SAMs se fait à travers la croissance d'îlots [65–68]. Au cours du greffage ces îlots deviennent de plus en plus grands et de moins en moins nombreux. Cette croissance est associée à une densification de la monocouche et à une suppression des défauts. Dans certains cas les deux étapes peuvent avoir lieu en même temps, par exemple quand la chaîne carbonée contient un groupement volumineux [29,69].

V. Paramètres influant sur le greffage des monocouches

En dehors du choix des molécules actives et du substrat, d'autres paramètres peuvent intervenir ou non dans la formation de la monocouche. Ces paramètres, sans jouer sur la réactivité du substrat ou sur le type de structures formées, influencent la qualité, le recouvrement ou la stabilité de la monocouche.

- **La concentration en molécules actives :** comme cité précédemment, la cinétique de greffage et la concentration en molécules actives sont étroitement liées [70,71]. A noter qu'à partir d'une certaine concentration (1 mM dans le cas des alcanethiols), un seuil est atteint et la cinétique devient indépendante de la concentration [72]. Cependant une concentration trop élevée engendre des défauts dans la couche.
- **La nature du solvant :** un des paramètres importants du greffage des SAMS est le solvant utilisé [73,74]. Il est important de limiter les interactions du solvant avec le substrat pour que celui-ci ne soient pas en concurrence avec l'adsorption des molécules actives. Il est aussi nécessaire que le solvant ne réagisse pas avec ces molécules (groupement d'accroche, chaînes carbonées spécifiques ou fonction terminale). Suivant les applications, la tendance ou non du solvant à s'incorporer dans la monocouche peut être un choix important. Dans le choix du solvant, d'autres points sont à prendre en compte, comme sa pureté, son coût, sa toxicité, la solubilité et la mobilité des SAMs

dans ce milieu. Le solvant joue aussi sur l'apparition de défauts, le bon recouvrement et la stabilité de la monocouche (apparition de trous ou d'îlot isolés) [75].

- **Le temps d'immersion** : le temps d'immersion optimal, afin d'obtenir une monocouche dense, organisée et bien couvrante, est en lien avec la concentration. Il peut être d'une dizaine d'heures pour des concentrations de l'ordre de 1 mM à plusieurs jours pour des concentrations plus faibles. Mais l'augmentation d'un temps de greffage risque d'engendrer une baisse de la qualité de la monocouche, due à un problème de stabilité des molécules actives en solution (oxydation, agrégation, etc.).
- **La température** : la température de formation des monocouches semble avoir une influence faible sur la formation de celles-ci [71].

VI. L'utilisation de SAMs comme lubrifiants

Dès les années 90, les propriétés lubrifiantes des SAMs ont été mises en évidence par Xiao *et al* [77]. Les mesures AFM indiquent que les monocouches d'alcanesilane greffées sur mica diminuent les forces de friction du substrat. Les chercheurs ont aussi mis en évidence que la longueur de la chaîne carbonée a une influence sur les propriétés de friction. Les monocouches de molécules à chaîne courte donnent des résultats moins bons que le mica nu, quand celles formées avec des chaînes à 18 atomes de carbone montrent de très bons résultats. L'hypothèse a été émise que les monocouches de petites chaînes carbonées étant moins organisées, elles ont tendance à s'entortiller (flexion de chaîne, rotation de l'axe C-C, etc.), amenant à des énergies de dissipation plus importantes. Le même comportement a été trouvé pour les alcanethiols [78]. Au-delà de la longueur de chaîne nécessaire pour atteindre la meilleure organisation, un palier dans les forces de friction est atteint [79], ce qui confirme l'hypothèse émise précédemment. Salmeron *et al.* [80–82] ont montré que pour des monocouches organisées, la pression exercée amenait un changement de l'angle d'inclinaison de ces molécules. Ce changement d'inclinaison s'accompagne d'une augmentation des forces de friction due aux pertes d'énergie de cohésion au sein de la monocouche. Lorsque la pression appliquée est faible, après avoir enlevé la charge, la monocouche retrouve son inclinaison initiale et les propriétés de lubrification sont conservées. En revanche, si la pression dépasse une valeur seuil de l'ordre de plusieurs GPa,

une rupture irréversible de la structure de la monocouche survient, provoquant la perte de l'effet de lubrification.

Outre la longueur de chaîne, un autre paramètre a une importance capitale dans le frottement sur SAMs. Il s'agit du groupement terminal qui est en contact direct avec le frotteur et qui affecte la mouillabilité de la monocouche ainsi que les forces de friction à l'interface air/solide. De surcroît, le groupement terminal doit aussi interagir le moins possible avec le matériau à la surface du frotteur. Les mesures de frottement entre deux SAMs révèlent que les forces de friction diminuent quand les forces d'adhésion entre les groupements terminaux des deux SAMs se réduisent [83,84]. Lee *et al* [85,86] ont montré que des SAMs d'alcanethiols sur Au(111), avec la même longueur de chaîne carbonée, et terminés par des groupements -CH₃, -C₆H₅ et -C₆₀, avaient des forces de friction différentes. Comme attendu, la valeur maximale fut trouvée pour les monocouches avec les C₆₀, dans la mesure où ces groupements perturbent la bonne organisation des SAMs. Pour les deux autres molécules, les monocouches formées par l'une ou par l'autre dévoilent des structures similaires. Pourtant les forces de friction des SAMs, avec des groupements terminaux phényle, sont plus importantes que celles avec des groupements -CH₃. La taille du groupement terminal a donc une importance. Kim *et al* [87,88] ont montré que les forces de friction augmentent avec l'encombrement stérique à l'interface, car les énergies transmises au film pendant le frottement sont dépendent de la liberté de mouvement de la fonction terminale.

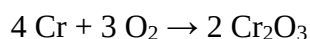
Les interactions entre le groupement d'accroche et le substrat vont jouer un rôle dans la stabilité et la résistance des SAMs soumis à un frottement. Chandross *et al* [89] ont montré que le frottement sur une monocouche composée uniquement de molécules physisorbées, même avec une charge extrêmement faible, amène à la création de dommages dans le film. Ceci entraîne une augmentation des forces de frottement. Bliznyuk *et al.* [90] ont observé qu'une couche d'acide stéarique sur une surface de silicium uniquement physisorbée a un comportement instable et peu reproductible lors des mesures de frottement. En comparaison, les SAMs qui forment des liaisons covalentes avec le substrat ont une durabilité plus élevée. Pour conserver les propriétés tribologiques lors du frottement, il est donc nécessaire que les interactions substrat/adsorbé soient importantes : c'est le cas des acides alkylphosphoniques sur acier inoxydable.

Chapitre 3 : Les acides alkylphosphoniques sur acier inoxydable

Les acides alkylphosphoniques, de formule $R-PO(OH)_2$, (C_nP) ont la faculté de se lier aux oxydes de nombreuses surfaces, comme les oxydes d'aluminium [91–93], de cuivre [92], de silicium [94] et ceux formés par l'acier [92,95]. Ils forment des films robustes comparés aux acides gras, aux alcanethiols ou aux organosilanes, ce qui constitue un avantage certain en vue de leur utilisation comme lubrifiants. C'est dans cette optique que des membres des instituts UTINAM et FEMTO-ST se sont associés. En 2010, T. Patois a montré que le comportement tribologique du cuivre est nettement amélioré lorsqu'il y a formation de SAMs d'alcanethiols fluorés en surface. Par la suite M. Moine, durant sa thèse soutenue en 2013 [96,97], a montré que le comportement est encore amélioré quand les groupements thiols sont remplacés par des groupements acides phosphoniques. Ces résultats intéressants conduisent à poursuivre les recherches dans une vision plus industrielle depuis 2014, avec la thèse de M. Borgeot. En partenariat avec APERAM, ce travail exprime que la mise en forme, notamment l'emboutissage d'acier inoxydable, est rendue possible par le greffage des acides alkylphosphoniques et un brevet a été déposé en 2014 puis étendu en 2015. En parallèle, AFULudine SAS a été créée en 2016, proposant un lubrifiant sec et "écologique", reposant sur le brevet, pour remplacer les huiles d'emboutissage pour acier.

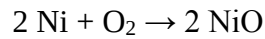
I. L'acier inoxydable

L'acier inoxydable (inox) est un alliage ferreux qui contient plus de 10,5 % de chrome et moins de 1,2 % de carbone. L'attrait principal de ce matériau est sa résistance à la corrosion. Le fer ayant tendance à s'oxyder facilement en formant de la rouille qui fragilise le matériau, il est couplé avec du chrome qui lorsqu'il s'oxyde forme une couche passive à la surface. Le chrome réagit avec le dioxygène présent dans l'air pour former une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .



Le carbone permet d'augmenter la solidité des aciers inox mais de trop hautes teneurs en carbone mènent à la formation de carbure, notamment de carbure de chrome ($Cr_{23}C_6$) qui fragilise la couche passive (concurrence entre la formation de la couche passive et les carbures

de chrome). C'est pour cette raison que la norme limite la teneur en carbone à 1,2 %. L'ajout d'autres éléments donne aux aciers inoxydables l'adaptabilité nécessaire dans leurs nombreuses applications au sein de milieux variés (température, salinité, humidité, etc.). Le nickel a pour but d'améliorer la couche passive en formant des oxydes.



Par ailleurs, cet élément apporte des propriétés de malléabilité, de résilience et de ductilité. L'ajout de petites quantités de manganèse permet de remplacer les sulfures de fer par du sulfure de manganèse moins nocif, améliorant l'usinabilité et réduisant la fragilisation à chaud de ces matériaux. Le manganèse lorsqu'il est en plus grande quantité (entre 1 et 2 %) permet d'augmenter la ductilité des aciers inox. Il sert aussi de substituant au nickel (élément coûteux). Le silicium permet lui aussi de renforcer la résistance à la corrosion des aciers, il s'associe au carbone pour former des carbures de silicium et augmente la protection vis-à-vis des acides fortement oxydants. Le titane diminue la fragilisation lors du travail à chaud du matériau en réagissant sous forme de carbure (TiC) avant le chrome. Le niobium permet de rendre l'acier à la fois plus résistant et plus léger. Ce choix dans la composition du matériau va conduire à la fabrication de nombreuses nuances d'acier inoxydable. Ces nuances sont classées sous forme de familles. Le Tableau 3.1 détaille les différentes nuances, familles et compositions des aciers utilisés dans ce travail.

- **Les martensitiques** : ils combinent une résistance à la corrosion modérée et des caractéristiques mécaniques élevées dues à leur haute teneur en carbone. Les structures martensitiques sont obtenues par traitement de trempe.
- **Les ferritiques** : ils disposent de bonnes caractéristiques mécaniques et d'une bonne résistance à la corrosion dans les milieux modérément agressifs. Ils proposent une limite d'élasticité importante et un plus faible coefficient de dilatation.
- **Les austénitiques** : ils présentent d'excellentes aptitudes à la déformation et une résistance à la corrosion élevée grâce à la présence de nickel (couramment entre 8 et 10 %). La stabilité de la structure austénitique permet leur utilisation à haute et basse température.

- **Les duplex** : ce sont des structures mixtes austénitiques-ferritiques. Leurs caractéristiques mécaniques et de résistance à la corrosion sont supérieures à celles des aciers inoxydables austénitiques ou ferritiques.

Tableau 3.1: Les différentes nuances et compositions chimiques des aciers inoxydables utilisés. Les cases vides correspondent à l'absence de l'élément dans le matériau.

Nuances	Familles	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)	Ti (%)	Nb (%)
441	Ferritique	0,075	0,6	0,25	17,65		0,14	0,38
304	Austénitique	0,05	0,42	1,1	18,15	8,05		
304 L	Austénitique	0,025	0,42	1,4	18,15	8,05		

II. Réactivité et structure des acides phosphoniques sur substrat d'acier inoxydable

Les acides phosphoniques avec leur groupement d'accroche -PO(OH)_2 vont s'adsorber sur les oxydes de surface des métaux. Il a été montré que deux voies étaient possibles suivant la nature des oxydes présents en surface. Pour les oxydes métalliques à caractère acide de Lewis, les oxygènes des groupes phosphoryles (P=O) vont se coordonner avec ces sites. L'atome de phosphore devenant plus électrophile, une hétérocondensation avec les oxydes métalliques voisins s'opère [98,99] (Figure 3.1 route 1), formant des liaisons P-O-M covalentes. Pour les oxydes présentant une acidité faible au sens de Lewis, l'hétérocondensation apparaît après la formation de liaisons hydrogène [100] (Figure 3.1 route 2). La température et la densité d'oxyde en surface sont les paramètres clés [101].

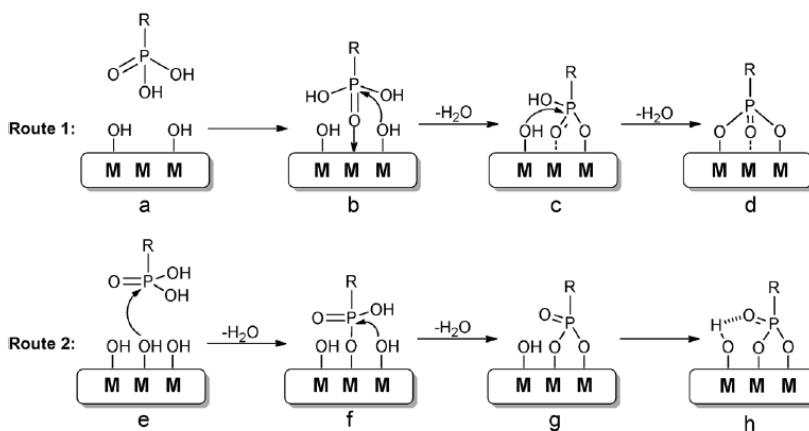


Figure 3.1 : mécanismes d'adsorption des acides phosphoniques 1) aux oxydes métalliques se comportant comme des acides de Lewis 2) aux oxydes métalliques présentant une acidité faible au sens de Lewis [102].

Pour les deux mécanismes d'adsorption, suivant les conditions de modification et les oxydes de surface, des liaisons hydrogène peuvent remplacer les liaisons covalentes créées pendant l'hétérocondensation. Ainsi la chimisorption des acides phosphoniques sur oxyde de métal peut amener à différents modes de greffage (mono-, bi-, tri-denté). De plus, les oxygènes peuvent être chélatés (deux ou trois des atomes sont liés au même oxyde de métal). Cela conduit à une grande variété de configurations de greffage [103–105]. La Figure 3.2 développe les différents modes de liaisons possibles lors du greffage des acides phosphoniques sur métal.

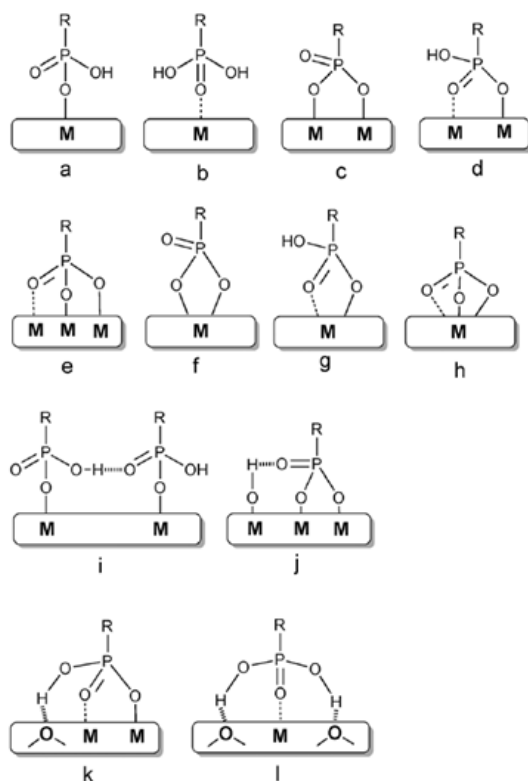


Figure 3.2 : Les différents modes de liaison des acides phosphoniques sur oxyde de métal [102].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, réalisée par Raman *et al.* [95] montre la disparition de la bande $\nu_{\text{P-O-H}}$, la conservation de la bande $\nu_{\text{P=O}}$ et l'apparition de la bande $\nu_{\text{P-O}}$ lors du greffage d'acides phosphoniques sur acier inoxydable. Les chercheurs ont exprimé l'hypothèse que ces acides formaient des monocouches avec des liaisons covalentes et bidentées sur ce substrat. Peu d'études ont été menées sur la ou les structures des monocouches d'acides phosphoniques. Il est néanmoins prouvé que la densité finale des monocouches dépend de plusieurs facteurs : la taille importante du groupement d'accroche, la disponibilité et la densité des oxydes présents en surface, l'aire par molécule dans la structure 2D ($24 \text{ \AA}^2$) [106,107] et la présence d'autres facteurs stabilisants (comme par exemple des forces de VdW ou des

interactions acides-bases plus ou moins importantes). La cinétique de greffage dépend de la densité d'oxyde en surface ainsi que du prétraitement de l'acier [101,108].

III. Lubrification et multicouches

La grande stabilité des liaisons P-O-M font des acides phosphoniques de bons candidats pour la lubrification des métaux. En 1998, Berman *et al.* [109] ont été les premiers à montrer que les monocouches d'acides phosphoniques sur oxyde d'aluminium diminuent le coefficient de frottement pour des pressions assez faibles (1,4 MPa). La stabilité de la couche a aussi été mise en évidence. Cette stabilité se retrouve aussi dans les travaux de 2004 de Soullier *et al.* [110] sur titane même quand le film est soumis à des conditions alcalines sévères avant le frottement. Ils ont aussi montré que les propriétés tribologiques augmentent avec le temps de greffage. En 2012, Wan *et al.* [111] ont montré que la friction diminue et que la durée de vie de la monocouche est nettement améliorée sur cuivre, lorsque la couche de Cu_2O est préalablement activée par une attaque à la soude avant la modification. De plus, la durabilité augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. En 2013, Cichomski *et al.* [112] ont fait le même constat sur aluminium. En 2003, Ren *et al.* [113] proposent de créer une deuxième couche moléculaire, par réaction chimique, d'acide stéarique sur une monocouche de 3-aminopropyltriethoxysilane greffé sur silicium. Les analyses de frottement montrent d'excellents résultats. Les chercheurs ont poursuivi les études en utilisant cette fois-ci des polyéthylèneimines contenant des groupes amines comme sous-couches [14]. Ces films de doubles monocouches possèdent de meilleures propriétés tribologiques qu'une monocouche de polyéthylèneimine seule. Leurs bonnes capacités anti-usures restent stables avec le nombre de passages du frotteur même sous des charges élevées. Cependant, la réalisation couche par couche de ces édifices demande plusieurs manipulations successives. Quelques études dévoilent que grâce aux interactions d'adsorption sur la couche moléculaire, il est possible de créer des édifices multicouches spontanément. Pour arriver à ce résultat il est nécessaire d'utiliser un solvant polaire lors de la modification [114]. En solution éthanolique les greffages sur de nombreux substrats présentent de bons résultats [115,116]. La Figure 3.3A est une illustration schématique d'un édifice multicouche d'acide phosphonique greffé sur aluminium. Les études axées sur la configuration de ces multicouches dévoilent des organisations différentes même au sein d'un même édifice [117–119]. La Figure 3.3B expose les configurations tête-tête (liaison hydrogène) et queue-queue obtenu par DFT pour les acides phosphoniques. Nie *et al.* ont montré que les multicouches ainsi formées ont un excellent comportement tribologique [94].

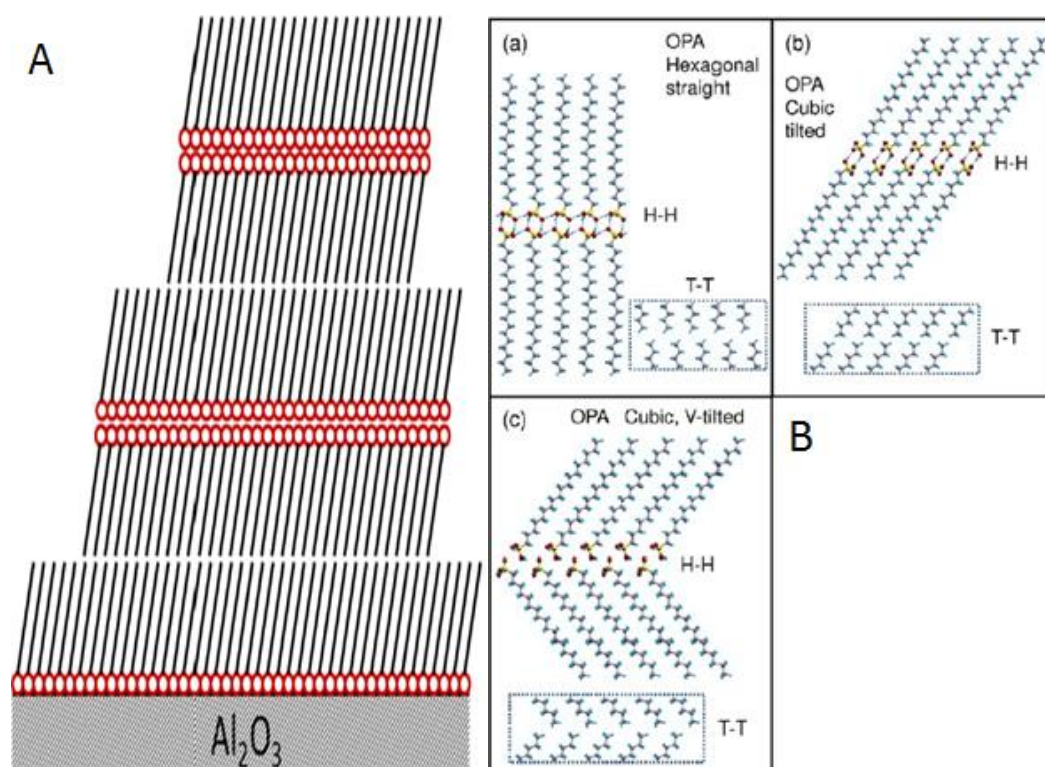


Figure 3.3 : A) est une illustration schématique d'un édifice multicouche d'acide phosphonique greffé sur aluminium [116]. B) montre les configurations tête-tête (H-H) et queue-queue (T-T) pour l'acide octadécylphosphonique (OPA) [117]. Les résultats DFT sont représentés par des structures a) hexagonales à enchevêtrement droit b) cubiques à enchevêtrement incliné c) cubiques à enchevêtrement incliné en V.

Chapitre 4 : L'utilisation de l'acide hexadécylphosphonique pour l'emboutissage d'acier inoxydable

Il existe plusieurs opérations de mise en forme de matériaux, comme l'étirage, le filage et l'usinage. L'emboutissage est une opération qui permet d'obtenir à partir de tôle mince (en général moins de 5 mm) un objet dont la forme est non développable, c'est-à-dire qui ne peut être remis à plat sans étirements ou déchirements. Ces objets ne peuvent donc pas être reproduits par pliage d'une tôle. Généralement, les appareils d'emboutissage sont composés de trois instruments : le poinçon, la matrice et le serre-flan. Comme un moule, la matrice prend la forme de l'objet souhaité en creux. Une fois le matériau placé sur celle-ci, le serre-flan vient appliquer un effort de retenue sur les extrémités de la tôle pendant que le poinçon de géométrie complémentaire à la matrice applique une pression afin de mettre en forme l'objet. La Figure 4.1 illustre les étapes du procédé d'emboutissage.

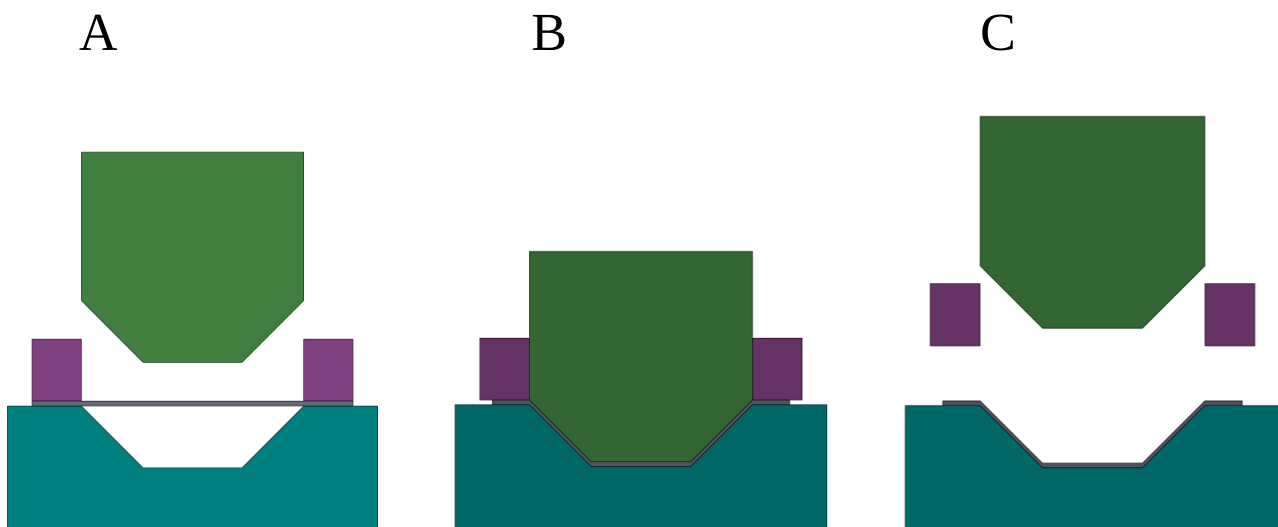


Figure 4.1 : Schéma d'une coupe d'un appareil d'emboutissage avec en bleu la matrice, en vert le poinçon, en violet les serre-flans et en gris la tôle à différentes étapes. A) le pourtour de la tôle est serré entre la matrice et les serre-flans. B) le poinçon est descendu et vient plaquer la tôle sur le fond de la matrice. C) Le poinçon et les serre-flans sont relevés, il ne reste plus qu'à sortir l'objet.

Durant l'emboutissage, le matériau va subir une déformation "plastique" irréversible par glissement des plans cristallographiques les uns sur les autres amenant à un durcissement du matériau appelé écrouissage. Bien sûr, le choix du matériau suivant ses caractéristiques mécaniques est important dans ce type de procédé, tout comme l'état de surface de celui-ci. La

rugosité, l'énergie de surface, la dureté, etc. vont influencer les interactions instrument/matière lors de la mise en forme. La lubrification des pièces permet de modifier l'énergie et la dureté de surface. L'effort nécessaire à l'emboutissage fourni par le poinçon est alors modifié. Colgan *et al.* [120] ont montré que la lubrification est partie prenante pour environ 30 % dans l'influence des différents paramètres d'emboutissage. L'utilisation de lubrifiants à base de SAMs lors d'emboutissages a été étudiée, en particulier ceux à base d'acide alkylphosphonique. Pour cela et afin de préserver les appareils industriels de mise en forme, des études préliminaires sur tribomètres expérimentaux ont été réalisées. La tribologie est la science correspondant à l'étude du frottement et de l'usure. Les travaux de M. Moine, en 2013, ont porté sur le comportement tribologique du cuivre modifié par l'acide dodécylphosphonique (C12P). La modification pendant 16 heures dans une solution éthanolique contenant 10^{-3} M de molécules actives entraîne la formation d'agrégats sur la surface. L'apparition d'agrégats physisorbés après la formation de la monocouche est un système rencontré dans de nombreux greffages, avec tout type de SAMs. Cependant, très peu d'études ont porté sur ce sujet puisque ces agrégats sont indésirables dans la plupart des applications. Habituellement les espèces physisorbées sont éliminées par rinçage sous ultrasons. Ces agrégats ont néanmoins été mis en évidence par Liakos *et al.* [121] lors du greffage de l'acide octadécylphosphonique (C18P) sur alumine (0001). La Figure 4.2 montre les images topographiques AFM correspondantes.

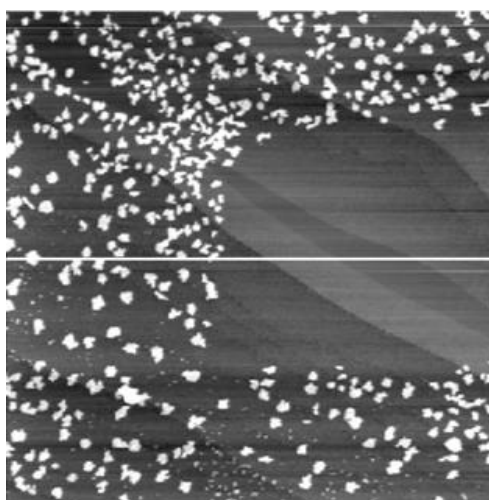


Figure 4.2 : Images AFM (mode contact) d'agrégats d'acide octadécylphosphonique observés sur alumine après modification pendant 35 min. [121]

Les essais de M. Moine avec un tribomètre pion-plan linéaire en mode alternatif sur une monocouche affranchie d'agrégats physisorbés (traitement ultrasonore) ont montré un coefficient de frottement assez faible pendant 30 cycles puis une augmentation rapide de ce

dernier jusqu'à une valeur de 0,8 proche des résultats obtenus pour le frottement sur substrat nu. Par contre, lorsque les agrégats sont conservés, un coefficient de frottement moyen très faible ($< 0,2$) est observé pendant 6000 cycles. Pour la lubrification, il semble que les agrégats améliorent les propriétés tribologiques des films d'acide phosphonique. Les évolutions des coefficients de frottement moyen à sec pour le cuivre nu et fonctionnalisé avec ou sans agrégats sont représentés dans la Figure 4.3.

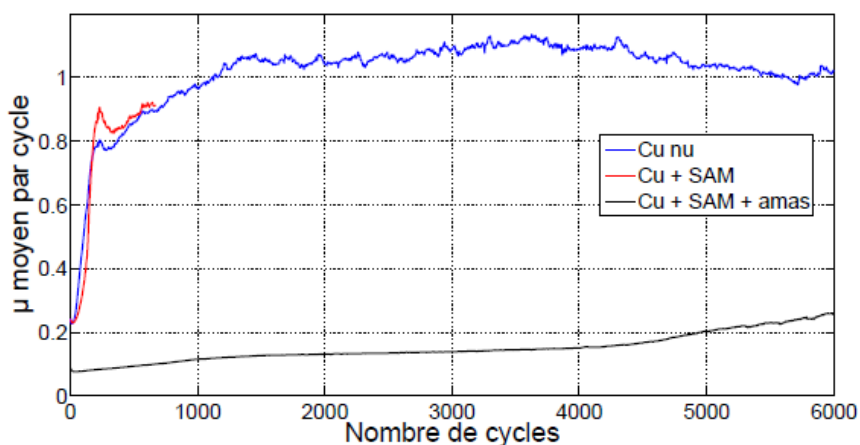


Figure 4.3 : évolution du coefficient de frottement moyen sur tribomètre pion-plan pour le cuivre nu (bleu) et le cuivre fonctionnalisé avec (gris) et sans (rouge) agrégats (amas). Amplitude de frottement de 1mm, vitesse de 1mm/sec, force normale de 0,2 N et bille en nitrure de silicium de diamètre de 20 mm [96].

Après ces premiers résultats sur cuivre, des études pour la lubrification d'aciers inoxydables ont été entreprises. Dans le cas présent, les molécules utilisées ont des chaînes carbonées plus longues de 4 carbones (les acides hexadécylphosphoniques (C16P)) dans le but de diminuer les forces de friction. Une tournure plus industrielle a été prise pendant la thèse de M. Borgeot sous la forme d'une collaboration avec APERAM, spin off d'Arcelormittal. Sur la base du brevet déposé en 2014, la start-up AFULudine SAS est créée en septembre 2016. Les résultats obtenus précédemment demandent un temps de modification trop long (plusieurs heures) incompatible avec la production industrielle. Une nouvelle méthode de greffage est donc mise au point. Il s'agit d'immerger le substrat dans la solution de C16P pendant une seconde, puis de laisser le solvant (éthanol) s'évaporer totalement en gardant le substrat horizontal. Le protocole de greffage mis au point par Mélanie Borgeot est détaillé dans la Figure 4.4 (a).

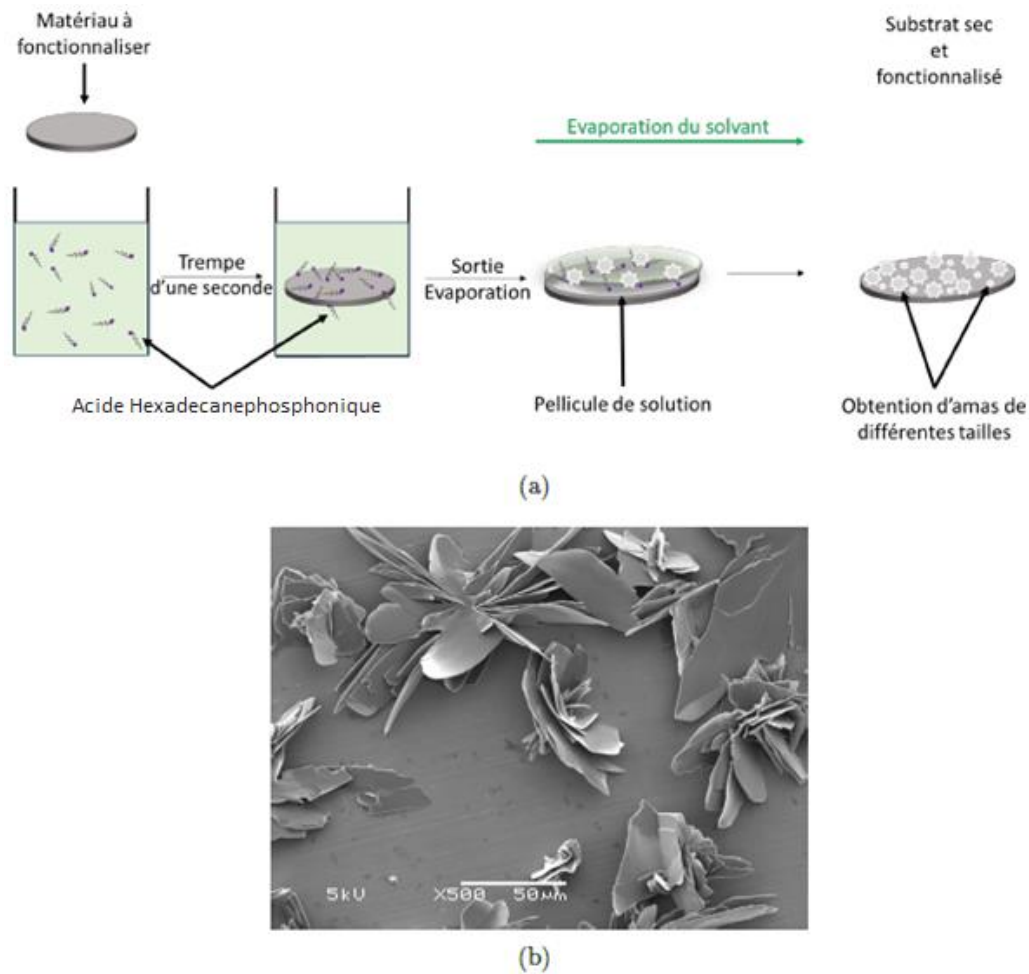


Figure 4.4 : (A) schéma des différentes étapes de greffage sur acier inoxydable. (B) Image MEB des agrégats présents sur un échantillon d'acier inoxydable fonctionnalisé avec une solution d'acide hexadécylphosphonique à $5 \times 10^{-2} M$.

Pour les essais industriels d'emboutissage, le matériau peut-être imbibé de la solution de modification de plusieurs façons (au rouleau, par buse d'aspersion, etc.). L'étape d'évaporation peut varier entre 5 et 10 minutes. [122]

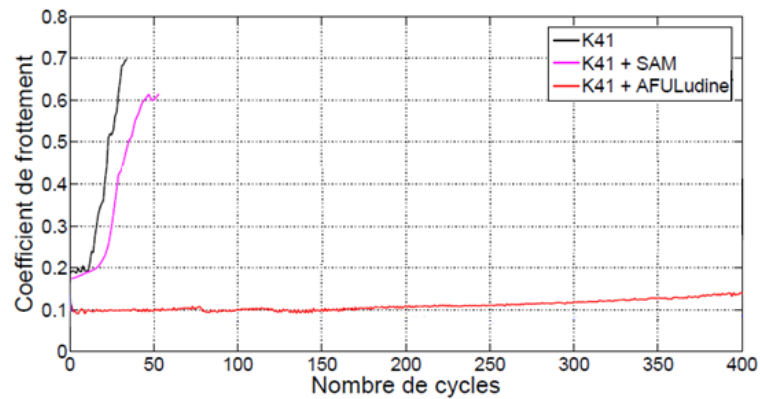
Afin d'accroître le nombre et la taille des agrégats, la concentration en molécules actives dans la solution est augmentée à $5 \times 10^{-2} M$ (soit 15 g/L). A concentration élevée, ces agrégats vont former des structures tridimensionnelles de géométrie étoilée. Les images de microscopie électronique à balayage de ces agrégats sont présentées dans la Figure 4.4 (b). Les images montrent une cristallisation en feuillets isolés ou organisés sous structure en forme d'étoile. Un recouvrement moyen des amas d'environ 40 % de la surface a été mesuré.

Des analyses tribologiques avec une bille en acier inoxydable de 5 mm de diamètre et une pression de 860 MPa sont réalisées. La Figure 4.5 montre les résultats obtenus sur acier

Chapitre 4 : L'utilisation de l'acide alkylphosphonique pour l'emboutissage d'acier inoxydable

inoxydable (K41) nu, sur K41 recouvert d'une SAMs sans cristaux et sur K41 recouvert d'une SAMs avec cristaux.

A



B



Figure 4.5 : (A) Evolution du coefficient de frottement moyen en fonction du nombre de cycles (B), godets obtenus par emboutissage d'acier inoxydable, lubrifié par C16P [5×10^{-2} M]

En absence d'agrégats, le comportement est similaire à celui trouvé lors des mesures avec le cuivre. C'est-à-dire que le coefficient de frottement moyen est faible (ici 0,2) pendant les 20 premiers cycles. Par contre, lorsque ce nombre de cycles est dépassé, le coefficient de frottement augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur proche de celle de l'acier nu. En revanche, en présence d'agrégats, le coefficient de frottement moyen reste faible (de valeur 0,1) et stable pendant les 400 cycles. Les essais d'emboutissage ont permis de confirmer le bon comportement de ce lubrifiant lors de la mise en forme d'acier inoxydable. La Figure 4.5(B) montre des godets obtenus par emboutissage de flan de 72 mm de diamètre, lubrifié avec une solution d'acide hexadécylphosphonique.

Afin de comparer la performance de la solution AFULudine à celles des lubrifiants industriels actuellement utilisés, des rapports limites d'emboutissage (LDR) sont déterminés. Ce ratio correspond au rapport entre le diamètre maximal du flan (D_{max}), qui peut être embouti sans se rompre, et le diamètre du poinçon (d).

Pour cette étude, 4 types de lubrifiants sont choisis :

- des huiles additivées non chlorées
- des huiles additivées chlorées
- une solution non huileuse
- une graisse à base de graphite.

La Figure 4.6 présente les résultats obtenus pour tous les lubrifiants étudiés. Les huiles montrent des performances, en lien avec la présence ou non d'additifs chlorés dans leur composition. Sans additif le LDR est compris entre 1,98 et 2,16, alors qu'avec il varie entre 2,18 et 2,25. Avec un traitement de type industriel par une solution AFULudine, un LDR supérieur à la majorité des lubrifiants testés est obtenu. Seule l'huile chlorée HAC6 et la graisse à base de graphite sont plus performantes. Par contre, si le traitement par AFULudine est optimisé (avec une étape supplémentaire de préparation de surface et un temps d'immersion dans la solution de modification de 2 heures) le niveau de LDR obtenu s'avère être supérieur à tous les lubrifiants industriels testés.

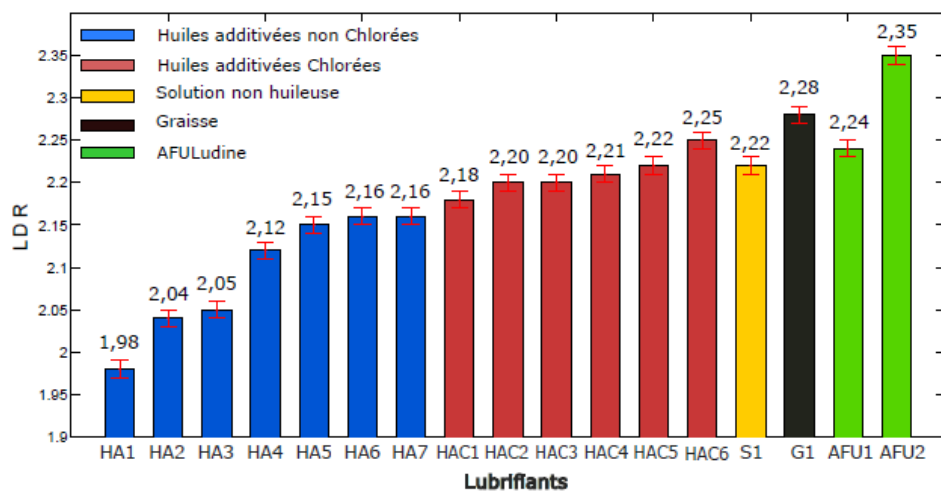


Figure 4.6 : Valeurs LDR obtenues pour des huiles industrielles additivées chlorées (HAC, bâtonnets roses), non chlorées (HA, bâtonnets bleus), une solution non huileuse (S1, bâtonnet jaune), une graisse de laboratoire (G1, bâtonnet noir) et pour le traitement AFULudine [15 g/L] industriel noté AFU et laboratoire noté AFU2 (bâtonnets verts).

Chapitre 5 : Problématique de la thèse

Les essais expérimentaux et industriels des lubrifiants à bases d'acides alkylphosphoniques montrent d'excellents résultats. Néanmoins leurs comportements sont encore mal compris. Un éclaircissement et un approfondissement des mécanismes mis en jeu sont nécessaires. Par ailleurs, les contraintes industrielles amènent de nouvelles problématiques, demandant le développement de nouveaux procédés. Cette thèse s'inscrit dans ce contexte et explore des méthodes de greffage alternatives, ainsi que des méthodes de désorption du revêtement contrôlée, tout en cherchant à comprendre les propriétés viscoélastiques des films formés par les solutions d'acides phosphoniques.

Voici les problématiques qui sont traitées dans ce manuscrit.

- **La diminution du temps de greffage de la monocouche par l'utilisation d'ultrasons durant la modification** : dans le cas du greffage industriel, décrit précédemment, le temps de greffage est réduit, en forçant la précipitation des molécules actives (agrégats). Il en résulte un temps de greffage court (environ 15 min) durant lequel la monocouche n'a pas le temps de se structurer ni de se densifier. La monocouche ne sert donc plus à lubrifier le substrat mais à retenir les agrégats formés sur sa surface. Une autre méthode de greffage a donc été développée afin de diminuer le temps de modification. Il s'agit d'utiliser les irradiations ultrasonores afin d'activer le greffage sur le substrat. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés au système SAMs/substrat le plus étudié dans la littérature, en greffant des alcanethiols sur or sous irradiation ultrasonore à haute fréquence. A la suite de ces examens, une étude similaire a été réalisée sur le greffage des acides alkylphosphoniques sur acier inoxydable.
- **Etude de la cristallisation de l'acide C16P** : les analyses tribologiques, réalisées précédemment au laboratoire, ont établi que les agrégats jouent un rôle prédominant dans la lubrification des tôles à emboutir. Cependant, les connaissances sur la formation ou sur les structures de ces agrégats sont limitées. Par exemple, ces derniers peuvent se former en solution ou à partir de la monocouche (ou multicouche). Un suivi microscopique de leur formation, pendant l'évaporation du solvant, couplé avec des mesures de la concentration en espèces actives au cours du temps ont été réalisés. Les

vidéos montrent plusieurs étapes dans la formation des agrégats. Des analyses de rhéologie sont donc réalisées sur ces solutions, afin de déterminer le caractère viscoélastique de ces solutions et ainsi pouvoir extrapoler la structure des agrégats.

- **Utilisation de solutions aqueuses d'acide phosphonique pour la modification de l'acier inoxydable; influence sur le greffage:** bien que l'éthanol ait des caractéristiques intéressantes, bonne solubilité des molécules actives, évaporation rapide, biodégradabilité, bonne mouillabilité sur acier inoxydable, il présente comme inconvénient d'être très inflammable. Le risque est présent lors de son stockage et de son utilisation. De plus, l'éthanol a des effets physiologiques sur le corps humain et peut même être toxique à dose importante. La méthode de greffage industrielle demande l'évaporation du solvant : il y a donc un risque d'inhalation de cette substance par l'utilisateur. Afin de s'affranchir de ce risque, le remplacement de l'éthanol par l'eau sera expérimenté. Cependant, les chaînes carbonées présentant un caractère hydrophobe, les études porteront sur des molécules à petite chaîne, l'acide butylphosphonique (C4P).
- **La désorption des SAMs d'acide hexadécylphosphonique greffées sur acier inoxydable** : industriellement, après l'emboutissage de tôle, des finitions peuvent être nécessaires (soudage, traitement de surface, assemblage, etc.). Le contrôle de l'état de surface du substrat est nécessaire pour certaines de ces finitions. Les revêtements formés peuvent convenir dans certains cas, alors que pour d'autres finitions il est nécessaire de les retirer. Différents niveaux de désorption sont envisageables :
 - Une élimination des agrégats redonnant l'aspect visuel d'origine à l'acier inoxydable.
 - La désorption des espèces présentes sur la monocouche (agrégats, multicouches et espèces physisorbées).
 - La désorption complète des SAMs (élimination des espèces précédemment citées mais aussi de la monocouche).

Pour rester dans le même esprit que le paragraphe précédent, il a été décidé de se limiter à l'emploi du milieu aqueux. Suivant le type de désorption choisi, les échantillons seront soit traités par des solutions d'hydroxyde de sodium, soit par des ultrasons basse fréquence, soit par un couplage de ces deux méthodes.

Conclusion

Lors de la mise en forme de matériaux, la lubrification est un paramètre fondamental. Dans l'industrie la majorité des lubrifiants employés sont des huiles comportant de nombreux additifs notamment chlorés. Même si ces huiles sont très performantes, elles ont un impact négatif sur l'environnement. Depuis plusieurs années des lubrifiants solides organiques sont développés, afin de remplacer les huiles. Les monocouches auto-assemblées (SAMs) sont une de ces alternatives. Les molécules actives de SAMs sont généralement composées d'un groupement d'accroche, d'une chaîne carbonée et d'une fonction terminale. Elles forment spontanément des structures complexes et ordonnées sur une surface solide. Ces revêtements sont la résultante de nombreuses interactions qui vont influencer l'organisation, la densification et la vitesse de formation de ceux-ci. Les SAMs ont un fort potentiel de lubrification mais ont tendance à se dégrader sous forte contrainte. Pour réduire ce problème, il est important que leurs interactions avec le substrat soient fortes.

Les acides alkylphosphoniques ont une réactivité importante avec l'acier inoxydable. La lubrification apportée par ces composés une fois greffés sur le substrat est intéressante, notamment lorsque des multicouches sont élaborées avant frottement. Au laboratoire, des essais tribologiques sur métaux lubrifiés par les acides alkylphosphoniques ont été réalisés. L'élaboration de ces revêtements entraîne la formation d'agrégats de molécules sur la surface. Lorsque les essais sont effectués sans ces agrégats, le coefficient de frottement, faible au début, augmente fortement après plusieurs passages du frotteur. Par contre, si les agrégats sont laissés sur la surface, le coefficient reste faible, même après de nombreux passages du frotteur. La mise en forme d'acier inoxydable par emboutissage est donc rendue possible par les SAMs et leurs agrégats. Les analyses d'emboutissage montrent que ces revêtements sont aussi efficaces que les meilleures huiles industrielles. Ces résultats ont donné lieu à la création d'AFULudine SAS.

Les propriétés viscoélastiques des revêtements d'acides alkylphosphoniques sont encore à élucidées, de plus la commercialisation de ces produits entraîne de nouvelles problématiques, comme le remplacement du solvant éthanol et le contrôle de l'état de surface du substrat après emboutissage. De plus, le temps de formation de ces revêtements industriels ne permet pas d'obtenir des couches bien organisées et denses. Pour cela, il faudrait un temps de greffage de plusieurs heures. La prochaine partie sera consacrée au greffage des molécules de SAMs sous irradiation ultrasonore, afin de réduire le temps de modification.

Partie B : Greffage sous irradiation ultrasonore

Introduction

Cette partie explore une méthode pour accélérer le greffage des molécules actives sur le substrat. Afin d'y parvenir, une comparaison du greffage en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore haute fréquence sera réalisée. Cette partie se compose de 3 chapitres.

Le premier comporte une étude bibliographique sur les ultrasons (US) de puissance. La définition et les caractéristiques d'une onde ultrasonore seront présentées dans le premier chapitre. Les différents générateurs d'US seront cités. La propagation de l'onde dans un milieu liquide sera développée, notamment les interactions ultrasons/liquide.

Dans les deux chapitres suivants, on cherchera à connaître l'influence de l'utilisation d'US pendant le greffage des molécules actives. Dans un premier temps en s'intéressant au système le plus étudié dans la littérature, les thiols sur or. Le deuxième chapitre est ainsi consacré au greffage d'undecanethiol (C11SH) sur or polycristallin soumis à une onde ultrasonore haute fréquence (575 kHz). Une caractérisation du réacteur sera présentée puis une comparaison du greffage avec et sans US sera réalisée. Enfin pour mieux comprendre les différences obtenues avec les deux méthodes de greffage, l'influence des différents phénomènes induits par US sera étudiée.

Le dernier chapitre s'intéresse aux monocouches auto-assemblées d'acides phosphoniques greffées sur acier inoxydable. Le greffage en condition silencieuse de divers acides phosphoniques aliphatiques à différentes longueurs de chaînes sera entrepris, avant d'étudier plus particulièrement le greffage de l'acide hexadécylphosphonique (C16P) sous US.

Chapitre 6 : Les ultrasons de puissance

I : L'onde ultrasonore

3. Définition d'une onde

Une onde est la propagation d'une perturbation produisant une variation des propriétés physiques locales. Cette variation étant réversible, une onde transporte uniquement de l'énergie (pas de transport de matière). On peut distinguer deux types d'ondes.

- **Les ondes mécaniques** : elles sont définies comme des perturbations mécaniques de l'état d'équilibre d'un milieu. Elles ont donc besoin d'un milieu de propagation élastique (gaz, liquide ou solide). Les ondes sismiques, les vagues sur l'eau, les ondes sonores, etc. font partie de cette catégorie.
- **Les ondes électromagnétiques** : elles sont issues de la mise en phase d'un champ magnétique et d'un champ électrique. Parmi elles, on compte les ondes micro-ondes, les rayons X, les ondes radio ou à la lumière (infrarouge, visible ou ultraviolet), la propagation des ondes électromagnétiques ne nécessite aucun milieu.

4. Les ultrasons de puissance

Les ultrasons font partie des ondes mécaniques sonores, c'est-à-dire que l'élasticité du milieu permet la propagation de la vibration du support (fluide ou solide). Leur gamme de fréquences commence juste au-dessus de la limite audible pour l'être humain, 16 kHz et s'arrête à 1 GHz. Lors du passage des ultrasons, le milieu est soumis à des surpressions et des dépressions successives. On les classe en deux catégories.

- **Les ultrasons de faible puissance** : aussi appelés ultrasons de diagnostic, leurs fréquences sont comprises entre quelques centaines de kHz et 1 GHz. Les intensités à ces fréquences sont souvent inférieures à quelques W/cm². A ce niveau d'intensité, toutes les modifications du milieu de propagation sont réversibles, permettant leur utilisation dans les contrôles non destructifs, comme l'échographie médicale, la mesure

de distance, la mesure des propriétés élastiques des matériaux, etc.. Ces techniques ont un principe commun : une impulsion ultrasonore est émise dans le milieu à étudier puis l'écho produit par les hétérogénéités ou les interfaces entre deux milieux, est capté.

- **Les ultrasons de puissance** : leur gamme de fréquences est comprise entre 16 kHz et quelques MHz. Leurs intensités acoustiques sont beaucoup plus importantes que celles des ultrasons de faible puissance et peuvent atteindre plusieurs centaines de Watt/cm². Leurs interactions avec le milieu provoquent des modifications physico-chimiques irréversibles. Ils apportent donc des effets nouveaux qui sont utilisés dans des applications industrielles variées : soudure, émulsification, dégazage, nettoyage, applications thérapeutiques, etc. Les ultrasons de puissance sont eux-mêmes divisés en deux groupes : les ultrasons de basse fréquence de 20 à 100 kHz (les plus utilisés dans l'industrie) et les ultrasons de haute fréquence allant de 100 kHz à quelques MHz.

5. Les générateurs d'ultrasons.

Les ultrasons peuvent être générés de plusieurs manières. Cette sous-partie présente les générateurs les plus utilisés.

a. Générateur mécanique

Parmi les générateurs mécaniques, le plus simple reste le sifflet de Galton mis au point en 1883 [123]. Il est composé de deux parties :

- Un dispositif permettant de former un jet de fluide (gazeux ou liquide).
- Une cavité résonante dans laquelle entre le fluide projeté. La Figure 6.1 schématise le sifflet de Galton.

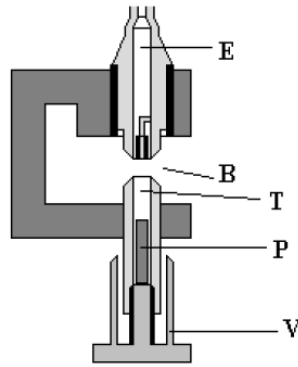


Figure 6.1 : Sifflet de Galton [123]

Le fluide comprimé sort du cylindre E par le biseau B pour rentrer dans le tube T. L'air contenu dans le tube est mis en vibration. Le piston P et la vis V permettent d'ajuster le volume du tube, afin de modifier la fréquence entre 3 à 50 kHz. Néanmoins, l'intensité ultrasonore ainsi produite n'est pas suffisante pour induire des effets chimiques. Ce dispositif est utilisé surtout pour la production d'aérosols ou d'émulsion.

b. Transducteur piézomagnétique

Ce dispositif est basé sur la capacité de certains matériaux ferromagnétiques à se déformer lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique (appelé magnétostriction ou piézomagnétisme). Le champ magnétique est engendré par un solénoïde. Un barreau en nickel ou en alliage cobalt nickel est inséré à l'intérieur de la bobine. La variation du champ magnétique va contraindre le barreau à se déformer de manière périodique. Si une résonance entre la fréquence du champ magnétique alternatif et la fréquence du barreau est appliquée, le dispositif va générer des ondes ultrasonores. Le schéma d'un transducteur piézomagnétique est présenté Figure 6.2

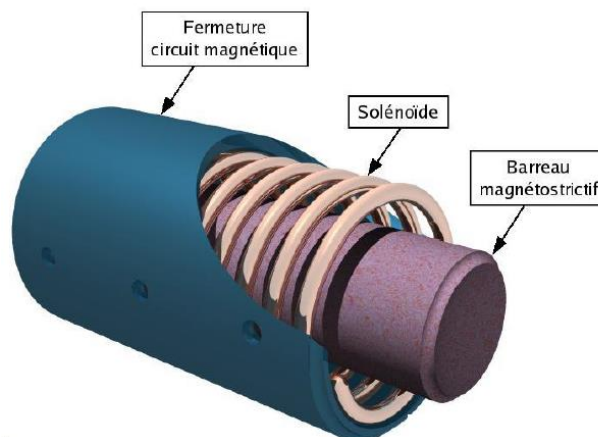


Figure 6.2 : représentation 3D d'un transducteur piézomagnétique.[123]

L'utilisation des dispositifs piézomagnétique est réservée aux ultrasons de basses fréquences (<100 kHz) car l'augmentation de la fréquence conduit à une réduction de la taille du barreau qui serait trop importante dans le cas de hautes fréquences. Leur atout majeur est leur bonne robustesse surtout aux températures élevées (>180°C). Ils sont utilisés lorsque de fortes puissances (plusieurs kW) sont nécessaires. Leur inconvénient majeur est leur faible rendement.

c. Transducteur piezoélectrique

Les matériaux piézoélectriques ont la particularité de se polariser électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. A l'état de repos, dans les mailles élémentaires de ces matériaux, les barycentres des charges positives et négatives sont confondus. En leur appliquant une pression, les mailles vont se déformer entraînant le déplacement des deux barycentres qui se dissocient. Il y a alors création de dipôles électriques et des charges vont apparaître à la surface du matériau : c'est l'effet piézoélectrique direct qui est utilisé entre autre dans certains capteurs ou hydrophones. La Figure 6.3 décrit l'effet piézoélectrique subi par un cristal de quartz. La génération d'ultrasons utilise l'effet réciproque (inverse) de ces matériaux, c'est-à-dire leur capacité à se déformer lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique externe.

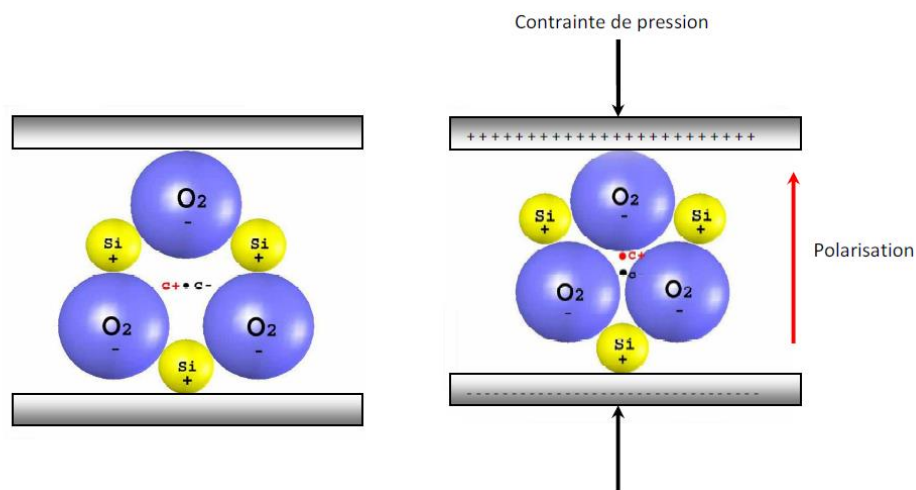


Figure 6.3 : Piézoélectricité du quartz à l'équilibre (à gauche) et en présence d'une contrainte de pression. Les barycentres des charges sont représentés par les C⁺ et les C⁻.

Il existe trois classes principales de matériaux piézoélectriques : les cristaux, les polymères et les céramiques. Actuellement les céramiques sont les matériaux piézoélectriques les plus utilisées car elles ont le meilleur coefficient de couplage électromagnétique, notamment les céramiques de la famille des zirconotitanates de plomb (PZT) de formule $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Leur structure cristalline de type pérovskite leur confère de nombreuses propriétés intéressantes telles que la ferroélectricité et la pyroélectricité. Cependant, ces matériaux perdent leur piézoélectricité au-delà d'une certaine température appelée point de Curie ou température de Curie [124]. Dans nos études, nous utiliserons exclusivement des céramiques PZT.

II : Propagation des ondes ultrasonores dans un milieu liquide

1. Caractérisation d'une onde acoustique.

Une onde acoustique est décrite comme le déplacement d'une perturbation infiniment petite par rapport aux conditions régnant dans le milieu non perturbé. Les particules du milieu sont alors soumises à un mouvement oscillatoire périodique autour de leur position d'équilibre. Cela induit des zones de compression et de dépression au sein du milieu, représentées dans la Figure 6.4.

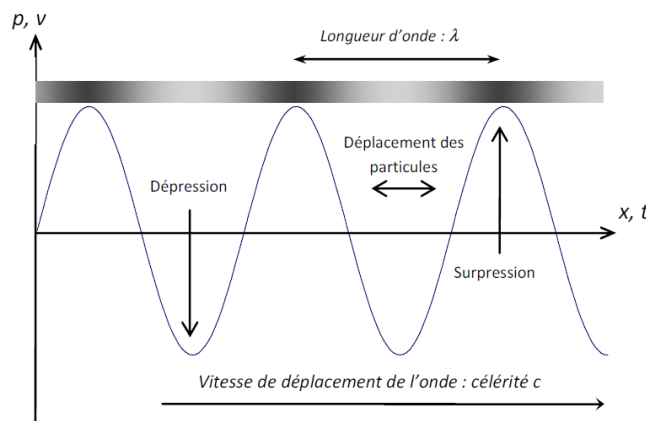


Figure 6.4 : Propagation d'une onde acoustique.

Plusieurs paramètres caractérisent l'onde acoustique :

- La fréquence (Hz) : f

- La longueur d'onde (m) : λ
- La période (s) : $T = \frac{1}{f}$
- La pulsation (rad/s) : $\omega = 2\pi f$
- La célérité (m/s) : $c = \lambda f$
- Le nombre d'onde (m^{-1}) : $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$

Les particules du milieu soumis à une onde peuvent avoir plusieurs modes de vibration :

- **Les ondes longitudinales** : dans ce mode, la direction des vibrations est parallèle à la direction de propagation de l'onde. C'est le seul type de propagation qu'induisent les ultrasons en milieu liquide.
- **Les ondes transversales** : elles sont aussi appelées ondes de cisaillement. Ici, les particules ont une vibration perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. Elles ne sont possibles que dans les solides ou les liquides très visqueux.
- **Les ondes de surface et d'interface (ondes guidées)** : ce sont des modes de propagation spécifique. Citons les ondes de Rayleigh ou de Bleustein-Gulyaev dans les milieux semi-finis, les ondes de Lamb dans les plaques, les ondes de Stoneley-Scholze entre deux solides ou encore les ondes de Love à l'interface entre un substrat et une couche mince.

2. Propagation d'une onde dans un milieu infini

Mathématiquement pour vérifier la propagation d'une onde, une grandeur physique $\Psi(x,y,z,t)$ doit être solution d'une équation de forme :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - \Delta \Psi = 0 \quad \text{éq. (1)}$$

En simplifiant l'équation d'onde, en ne prenant en compte que sa propagation sur l'axe x à un temps t dans un fluide parfait, on obtient :

$$\Psi(x, t) = F\left(t - \frac{x}{c}\right) + G\left(t + \frac{x}{c}\right) \quad \text{éq. (2)}$$

Avec $F\left(t - \frac{x}{c}\right)$: composante progressive de l'onde, se déplaçant dans le sens des $x > 0$ et $G\left(t + \frac{x}{c}\right)$: composante régressive de l'onde, se déplaçant dans le sens des $x < 0$.

En prenant l'hypothèse que le milieu est infini, il n'existe pas d'onde régressive et $G=0$. Grâce à cette simplification il est possible de remonter aux équations caractéristiques de la propagation de l'onde suivant les paramètres du milieu et de l'onde. Par exemple pour la célérité de l'onde on obtient :

$$c = \frac{1}{\sqrt{\rho_0 \cdot \chi}} \quad \text{éq. (3)}$$

- ρ_0 , la masse volumique du milieu avant perturbation.
- χ , le coefficient de compressibilité du milieu.

Donc plus le milieu est dense et compressible, moins l'onde se propage rapidement. L'amplitude maximale de déplacement des particules au passage de l'onde acoustique peut être calculée grâce à l'équation (4) :

$$A_{max} = \frac{P_{max}}{\rho \cdot c \cdot \omega} = \frac{v_{max}}{\omega} \quad \text{éq. (4)}$$

- P_{max} , la surpression (ou dépression) maximale créée par l'onde.
- v_{max} , la vitesse de déplacement maximale des particules soumis à une onde.
- ρ , la masse volumique du liquide.

L'intensité acoustique est la moyenne temporelle des quantités d'énergie transportées par unité de temps par l'onde acoustique traversant une unité de surface perpendiculaire à la direction de propagation. Elle s'exprime en W.m^{-2}

$$I_a = \frac{\rho_0 \cdot c_0 \cdot v_{max}^2}{2} = \frac{P_{max}^2}{2\rho_0 \cdot c_0} \quad \text{éq. (5)}$$

P_a est la puissance acoustique en Watt reçue par une surface S . Elle est définie par l'équation (6)

$$P_a = I_a \cdot S \quad \text{éq. (6)}$$

Expérimentalement en sonochimie, les milieux ne peuvent pas être considérés comme infinis à cause de la petite taille des espaces de propagation.

3. Propagation d'une onde dans un milieu fini

a. Réflexion et réfraction

Une onde incidente progressive à l'interface entre deux milieux est en partie réfléchi (r) sous forme d'onde régressive, tandis que l'autre partie est transmise (t) dans le second milieu sous forme d'onde progressive (Figure 6.5). La fréquence de l'onde reste inchangée. La pression doit être la même de part et d'autre de l'interface : $P_i + P_r = P_t$.

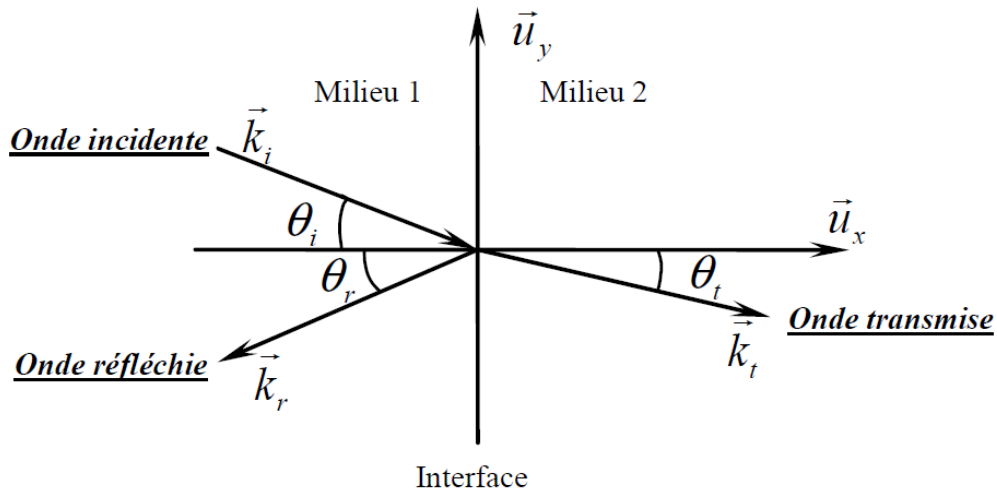


Figure 6.5 : réflexion et transmission d'une onde progressive incidente.

b. Ondes stationnaires

Lors de l'interaction entre les ondes incidente et réfléchi, une onde stationnaire peut prendre naissance. L'expression de la surpression induite par une onde progressive plane est :

$$P_i = P_{i_{max}} \cdot \sin(\omega t - kx) \quad \text{éq. (7)}$$

Si l'onde incidente est normale à la surface, la surpression induite par l'onde réfléchie qui se propage dans l'autre sens s'écrit :

$$P_r = P_{rmax} \cdot \sin(\omega t + kx) \quad \text{éq. (8)}$$

La superposition des deux ondes s'écrit comme la somme des 2 ondes :

$$P = P_{imax} \cdot \sin(\omega t - kx) + P_{rmax} \cdot \sin(\omega t + kx) \quad \text{éq. (9)}$$

Dans le cas d'une réflexion totale ($t_p = 1$), on obtient $P_{imax} = P_{rmax}$, donc :

$$P = 2P_{imax} [\sin(\omega t) \cdot \cos(kx)] \quad \text{éq. (10)}$$

Dans cette équation les variables sont séparées, il n'existe plus de dépendance spatio-temporelle. Il apparaît donc une période temporelle $T_\omega = \frac{2\pi}{\omega}$ et une période spatiale (longueur d'onde) $T_x = \frac{2\pi}{k} = \lambda$. Dans l'espace, cette onde appelée onde stationnaire ne se déplace plus. La surpression s'annule pour les points vérifiant la relation $x = (2n + 1) \frac{\pi}{2k} = (2n + 1) \frac{\lambda}{4}$ avec n entier. Ces points sont nommés nœuds de pression. Quant aux points vérifiant la relation $x = n \frac{\pi}{k} = n \frac{\lambda}{2}$, la surpression acoustique oscille entre deux extrema ($\pm 2P_{max}$ pour une surpression totale). Le déplacement des particules $A(x,t)$ étant déphasé de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à la surpression, les nœuds de déplacement correspondent donc à des ventres de pression et réciproquement. Dans le cas d'une onde plane, si l'on considère des plans perpendiculaires à la direction de propagation distants de $\frac{\lambda}{4}$, ces plans sont tour à tour des ventres et des nœuds de pression. Les ventres de pression se situent aux abscisses $x = n \frac{\lambda}{2}$ et les nœuds de pression aux abscisses $x = (2n + 1) \frac{\lambda}{4}$. Par ailleurs, aux interfaces rigides (eau/verre, par exemple), $A(x,t)$ est nul au niveau des parois, alors que pour une interface libre (eau/air), c'est la surpression qui est nulle au niveau de la surface (Figure 6.6).

Chapitre 6 : Les ultrasons de puissance

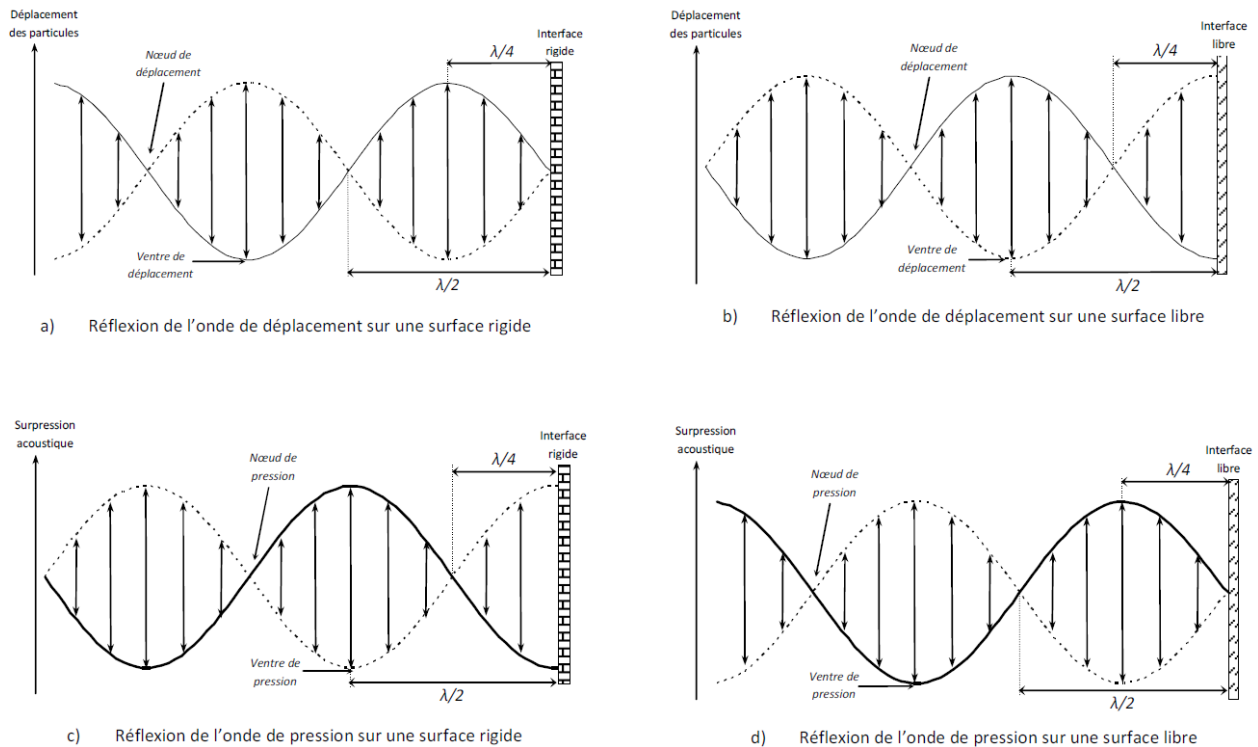


Figure 6.6 : Établissement d'une onde stationnaire par réflexion de l'onde de déplacement (a,b) et de l'onde de pression (c,d) sur une interface rigide ou libre [124].

c. Atténuation acoustique

Au sein d'un fluide réel, l'absorption et la diffusion de l'onde entraînent une dissipation de l'énergie acoustique d'une onde, de manière graduelle et irréversible.

Il existe trois causes de l'absorption de l'onde :

- **La viscosité du fluide** : elle est à l'origine de frottements internes des particules du fluide et de frottements du fluide sur les parois.
- **La conductivité thermique** : entre les zones dont la température augmente (zones comprimées) et les zones dont la température diminue (zones relaxées), un échange de chaleur s'opère. L'énergie relâchée dans le milieu est donc plus faible lors de la détente d'une zone de surpression que lors de sa compression, entraînant une perte d'énergie acoustique [125].

- **La relaxation moléculaire** : le mouvement des molécules (translation, rotation, vibration) va interagir avec l'onde acoustique à travers des échanges d'énergie [126]. Ce facteur devient négligeable à haute fréquence quand la période du signal est plus courte que le temps de relaxation [127].

La présence d'hétérogénéités dans le milieu de propagation entraîne la diffusion du rayonnement ultrasonore dans toutes les directions. Ces hétérogénéités sont principalement les bulles de cavitation lesquelles possèdent leur propre mécanisme de dissipation d'énergie.

En prenant en compte toutes ces modes de dissipations d'énergie, le rapport d'amplitude de l'onde de pression entre deux points d'abscisses x_1 et x_2 (avec $x_2 > x_1$) devient r_{12} :

$$r_{12} = \frac{P_{2max}}{P_{1max}} = e^{-\alpha(x_2-x_1)} \quad \text{éq. (11)}$$

α est le coefficient d'atténuation acoustique en m^{-1} .

En rapportant en termes d'énergie, d'intensité et de puissance acoustique, on obtient :

$$r_{12}^2 = \frac{E_{a1}}{E_{a2}} = \frac{I_{a2}}{I_{a1}} = \frac{P_{a2}}{P_{a1}} = e^{-2\alpha(x_2-x_1)} \quad \text{éq. (12)}$$

III : **Interactions ultrasons/liquide**

Lorsque l'onde ultrasonore se propage dans un milieu liquide, de nombreux phénomènes physico-chimiques vont apparaître, que l'on classe en deux catégories. Les effets primaires, directement liés à la propagation de l'onde et les effets secondaires qui sont les conséquences des premiers (notamment de la cavitation).

1. **Effets thermiques**

L'absorption de l'onde acoustique se traduit par un échauffement du milieu de propagation. Les causes de cette augmentation de température sont multiples. Une partie vient du transfert de chaleur qui survient entre les zones de compression et dépression. En effet, durant un cycle

acoustique, une partie de l'énergie thermique du milieu est absorbée durant la phase de compression, cependant une énergie plus importante est relâchée dans le milieu lors de la phase de relaxation. L'autre partie provient des frottements visqueux entre les différentes tranches du liquide, mises en mouvement au passage de l'onde. Ces phénomènes sont donc dépendants de la nature du liquide (viscosité, conductivité thermique). La puissance volumique absorbée Q_{us} (en $W.m^{-3}$) par le milieu de propagation correspond à l'énergie absorbée par unité de volume et de temps. Pour une onde monochromatique elle s'exprime par la relation de Pierce [128]:

$$Q_{us} = \frac{2\alpha}{\rho_0 \cdot c_0 \cdot \omega^2} \left(\frac{\partial P_a}{\partial t} \right)^2 \quad \text{éq. (13)}$$

Ce qui revient à :

$$Q_{us} = 2\alpha_{abs} I_a \quad \text{éq. (14)}$$

- α , le coefficient d'absorption.
- I_a , l'intensité acoustique.

Cette équation est vraie pour un échauffement du milieu par une onde acoustique en l'absence de cavitation et ne prend pas en compte les éventuelles réactions sonochimiques, exothermiques et endothermiques. Le coefficient d'absorption augmente avec la fréquence de l'onde ultrasonore. A noter également, qu'une partie des échauffements du milieu est due à l'élévation de température du transducteur lors de la conversion électro-acoustique. Pour des raisons technologiques, cet échauffement est plus important à basse qu'à haute fréquence.

2. Courant de convection

Outre l'échauffement, l'absorption acoustique entraîne la formation de courants de convection. Au sein d'un réacteur, deux types de courants de convection sont discernés.

- **Le courant de Rayleigh** : les tensions de Reynolds (contrainte tangentielle (force par unité de surface) responsable du transfert de quantité de mouvement dans un fluide turbulent) agissent sur les couches limites acoustiques qui se développent le long des parois solides.

- **Le courant d'Eckart** : les tensions de Reynolds créent le mouvement au sein du liquide. L'énergie absorbée par le liquide initie des courants acoustiques dirigés dans le sens de propagation de l'onde. L'expression de la vitesse $U_{(r)}$ des courants de convection en un point repéré par sa position r par rapport à l'axe de transducteur est donnée par Eckart[129,130] :

$$U_{(r)} = \frac{\alpha \cdot I_a \cdot R_t^2}{\eta_d \cdot c} G(r) \quad \text{éq. (15)}$$

- c la célérité (m/s).
- R_t , le rayon de transducteur.
- η_d , la viscosité dynamique (Pa.s).
- I_a , l'intensité acoustique.
- $G(r)$, un facteur géométrique dépendant du rayon du transducteur et du réacteur dans le cas d'un transducteur plan.

L'agitation du milieu provoquée par les courants de convection a un intérêt particulier pour la sonochimie, puisqu'elle accélère le transfert de matière. L'échauffement du transducteur peut aussi être un moteur de mouvement convectif du liquide. Pour les transducteurs hautes fréquences, cet effet peut être négligé, dû à leur faible apport calorifique, ce qui n'est pas le cas à basses fréquences. Dans le cadre de notre étude, les ultrasons basses fréquences seront utilisés uniquement pour désorber les monocouches. Pour cette application, le transfert de matière ne sera en aucun cas un paramètre influent.

3. **Pression de radiation et geyser**

a. Pression de radiation

Un objet (bulle, particule, interface) subit une force de pression lorsqu'il est placé dans un champ acoustique. Cette force est appelée pression de radiation. Il existe deux types de pression de radiation.

- **La pression de Rayleigh** : la masse volumique d'un milieu soumis à une pression acoustique est différente de la masse volumique de ce même milieu au repos. La différence entre la pression moyenne sur une surface en mouvement et la pression qui

existerait sur un fluide au repos de même densité, est définie comme la pression de Rayleigh [131] :

$$P_{rad,rayl} = \frac{(1+\gamma)I_a}{2c} \quad \text{éq. (16)}$$

- **La pression de Langevin** : la différence entre la pression moyenne exercée sur un obstacle soumis à un champ acoustique et la pression qui règnerait dans le même milieu au repos derrière cet obstacle, s'exprime par la pression de Langevin :

$$P_{rad,lang} = (1 + r_e) \frac{I_a}{c} \quad \text{éq. (17)}$$

- r_e , le coefficient de réflexion en énergie.

La pression de Rayleigh ne s'applique qu'aux systèmes fermés. En sonochimie, la pression de Langevin est la plus utilisée.

b. Geyser

A l'interface liquide/air, les pressions de radiation engendrent un soulèvement de l'interface, appelé geyser ou fontaine acoustique. La hauteur du geyser est proportionnelle à l'intensité acoustique et dépend fortement de la viscosité du fluide. Un geyser suffisamment intense peut disperser le milieu en fines gouttelettes (nébulisation du liquide).

4. Cavitation acoustique

Au sein de l'onde stationnaire, l'activité ultrasonore est maximale dans les ventres de pression. Dans ces zones, le liquide étant soumis à des compressions et dépressions successives des bulles de cavitation peuvent apparaître à partir d'un certain seuil. La cavitation correspond à la nucléation, la croissance et l'implosion de microcavités, alimentées par les gaz dissous et les vapeurs de solvant. Ces bulles ont la particularité de concentrer l'énergie acoustique dans un petit volume. Les conditions de pression et de température à l'intérieur sont drastiques

(plusieurs GPa et des milliers de K). Durant les phases de dépression, les bulles vont croître, tandis que lors des phases de compression, elles vont diminuer en taille. Le volume de gaz entrant lors de la croissance est plus grand que le volume sortant pendant la compression (les surfaces d'échange avec le liquide étant plus petites), ce phénomène est appelé diffusion rectifiée, cela se traduit par l'accroissement de la bulle de cavitation à chaque cycle de dépression/compression (Figure 6.7). Quand la bulle atteint une taille critique, elle implose violemment libérant de grandes quantités d'énergie qui engendrent des effets supplémentaires.

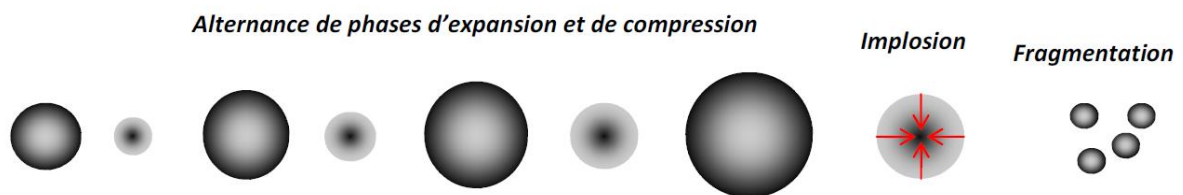


Figure 6.7 : Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore par diffusion rectifiée [132].

Deux types de cavitation peuvent être distingués [133]:

- **La cavitation stable :** les bulles croissent par diffusion rectifiée, leur taille variant peu à chaque cycle. Elles ont une durée de vie relativement longue et lorsqu'elles atteignent la taille de résonance, elles oscillent en phase avec l'onde acoustique. L'implosion de ces bulles est amortie par les gaz qu'elles contiennent, menant à la formation de microbulles.
- **La cavitation inertielle :** les bulles croissent très rapidement et très peu de gaz est absorbé. A l'implosion une énergie importante est dégagée, puisqu'aucun amortissement n'est possible.

Le comportement des bulles de cavitation est intimement lié aux propriétés de l'onde (intensité, fréquence) mais aussi à la nature du milieu (viscosité, tension de surface).

5. Ondes de choc et microjets

L'implosion des bulles de cavitation n'est pas la même au sein du liquide et à proximité d'une paroi rigide, entraînant ainsi l'apparition de deux effets secondaires: les ondes de choc et les microjets.

a. Ondes de choc

A l'intérieur du liquide, la bulle de cavitation inertielle implose de manière symétrique, en générant des ondes de choc. Les gaz contenus amortissent l'effondrement et conduisent à l'oscillation de la bulle qui va à son tour émettre des ondes ultrasonores, ce phénomène est appelé « bruit acoustique » (Figure 6.8). La mesure hydrophonique des ondes de choc et des bruits acoustiques est d'ailleurs utilisée pour l'étude des bulles de cavitation.

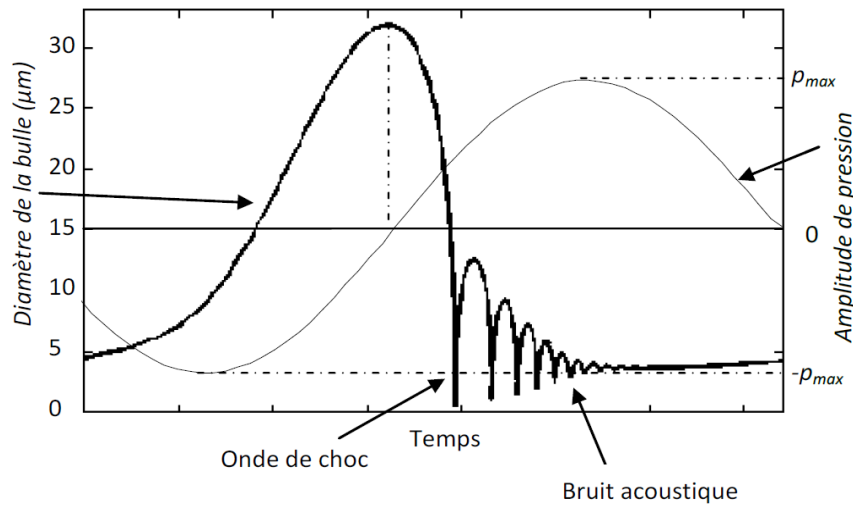


Figure 6.8 : Evolution du rayon d'une bulle de cavitation inertielle sur une période de l'onde acoustique [134]

Sirotyuk [135] donne une valeur de la pression de l'onde de choc lors de l'implosion d'une cavité (P_{chb}), en fonction de son rayon avant l'implosion (R_{max}), de son rayon à la fin de l'implosion (R_{min}) et de la pression à l'intérieur de la bulle avant l'implosion (P_{int}) :

$$P_{chb} = \frac{P_{int}}{4^{4/3}} \left(\frac{R_{max}}{R_{min}} \right) \quad \text{éq. (18)}$$

A basse fréquence, le rayon maximum des bulles est plus élevé qu'à haute fréquence. L'onde de choc est donc plus importante, ce qui explique, entre autre, l'utilisation d'US de basses fréquences pour le nettoyage.

b. Microjets

Un nouveau phénomène apparaît lors de l'implosion des bulles de cavitation au voisinage d'une surface rigide. Les bulles s'effondrent de manière toroïdale (asymétrique) entraînant la formation d'un microjet dirigé vers la paroi, dont la vitesse, dépendante de p_{ints} , peut atteindre plusieurs centaines de mètres par seconde [136]. La superposition de l'onde de choc due à l'implosion de la bulle et des microjets issus de l'implosion asymétrique, donne naissance à des pics de pression très élevés (entre plusieurs centaines de MPa et quelques GPa). La Figure 6.9 montre l'implosion d'une bulle de cavitation à proximité d'une paroi.

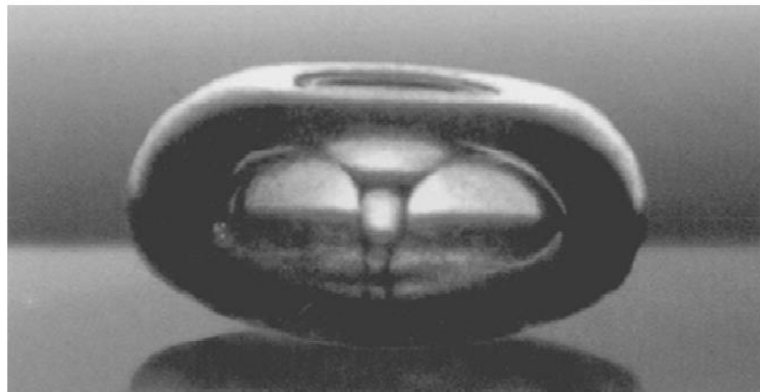
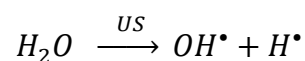


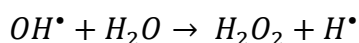
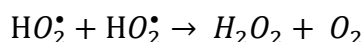
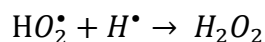
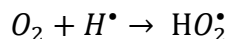
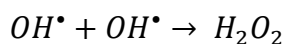
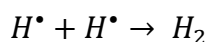
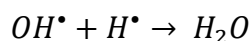
Figure 6.9 : Implosion d'une bulle de cavitation à 10 Hz, à proximité d'une surface rigide [137]

6. Sonolyse

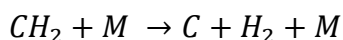
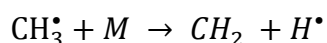
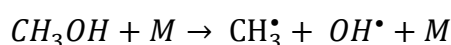
Les quantités d'énergie libérées pendant l'implosion des bulles ($T > 1000$ K et $P > 100$ bars) [138] provoquent la rupture homolytique de liaisons au sein des molécules du milieu de propagation. Dans le cas de l'eau, les molécules de H_2O vont donner des radicaux hydroxyle et hydrogène [139] :



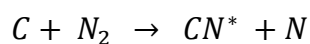
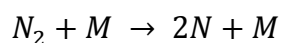
Ces radicaux, à la durée de vie très courte, peuvent ensuite se recombiner entre eux ou interagir avec les espèces en solution pour donner lieu à d'autres réactions radicalaires. Lorimer donne une liste des recombinaisons possibles des radicaux avec les espèces en solution [140].



La sonolyse de l'éthanol a fait l'objet de peu de publications. Hayashi et Choi [141] ont montré la présence des radicaux OH, CH, lors de l'irradiation ultrasonore de solution eau/éthanol. Ils ont aussi mis en évidence la formation de radicaux CN, provenant de la sonolyse de l'éthanol et du diazote dissous. En 2002, Yasui [142] étudie la sonolyse de méthanol et donne une liste non exhaustive de réactions possibles :



En présence de diazote dissous :

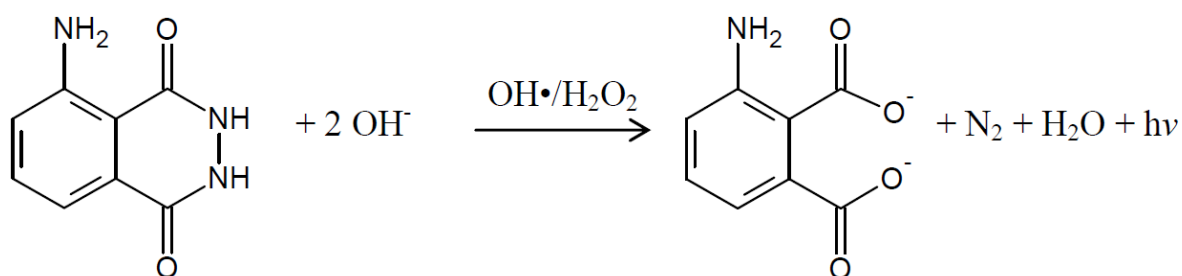


Ces radicaux sont à l'origine de nombreuses réactions d'oxydoréduction et peuvent interagir avec des ions métalliques ou des composés organiques présents en solution.

7. Sonochimiluminescence

Les bulles de cavitation sont naturellement luminescentes mais les intensités lumineuses émises sont très faibles. L'une des techniques pour mettre en évidence la cavitation est la

sonoluminescence du luminol. Le 3-aminophthalhydrazide (ou luminol) est connu pour émettre une lumière bleue (430 nm) lorsqu'il est oxydé. Les radicaux générés par l'implosion des bulles de cavitation et leurs recombinaisons, vont entraîner son oxydation (en milieu basique) en ion aminophthalate qui se désactive par phosphorescence. De l'azote et de l'eau sont également produits lors de la réaction [143] :



Cette méthode expérimentale nous renseigne sur les zones sonochimiquement actives et révèle la morphologie des champs cavitationnels au sein du réacteur. Cependant le matériel utilisé pour photographier l'intensité lumineuse ne permet pas une précision suffisante pour calculer quantitativement la cavitation.

Les effets physico-chimiques engendrés par la propagation d'une onde ultrasonore sont nombreux, dont certains sont propres à ce système. L'apport de l'irradiation ultrasonore sur le greffage de SAMs sera étudié dans les chapitres suivants.

Chapitre 7 : Auto-assemblage des alcanethiols sur or : influence des ultrasons haute fréquence sur la vitesse de modification

Dans la partie A, nous avons vu que l'utilisation de l'acide hexadécylphosphonique comme lubrifiant est soumise aux contraintes industrielles (greffage le plus rapide possible et demandant le minimum d'étapes). L'évaporation du solvant (quelques minutes) permet la création de gros agrégats physisorbés sur la monocouche. Néanmoins la formation d'une monocouche hautement organisée et dense nécessite un greffage de plusieurs heures. Afin de réunir les deux contraintes (monocouches denses et greffage accéléré) les ultrasons peuvent être utilisés pendant la modification afin d'accélérer la cinétique de greffage.

Peu d'études ont porté sur l'utilisation d'US pendant le greffage des SAMs [144–146]. Atobe *et al.* ont montré que le taux et la quantité d'espèces thiols aromatiques (4-pyridinethiol et phénylethiol) adsorbés sur or augmentent sous irradiation ultrasonore basse fréquence (20 kHz) [145]. Dai *et al.* montrent qu'il est possible de former sous irradiation ultrasonore basse fréquence (40 kHz), des structures presque sans défauts de dodécane-thiol sur or polycristallin en peu de temps (15 min) [144]. Même s'il est connu que la cavitation et les activités mécaniques sont beaucoup moins agressives pour les US haute fréquence [147–151], aucune étude n'a été réalisée sur la formation de SAMs sous ultrasons haute fréquence. Pour mieux appréhender le greffage des SAMs sous ces conditions, nous nous intéressons, dans un premier temps, à l'étude d'un système connu. Ce chapitre sera donc consacré au greffage d'undécane-thiol (C₁₁SH) sur or polycristallin soumis à une onde ultrasonore haute fréquence (575 kHz). Pour caractériser les revêtements à base d'undécane-thiol, des analyses d'angle de goutte, de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et de spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de phase (PM-IRRAS) sont réalisées. Des analyses de voltamétrie cyclique et de chronoampérométrie in-situ sont utilisées pour examiner le transfert d'électrons à travers la monocouche greffée, afin de déterminer le taux de blocage électrochimique, qui est relié au taux de recouvrement et d'étudier la cinétique d'adsorption.

I : Dispositif ultrasonore haute fréquence

1. Transducteur

Les ultrasons haute fréquence sont générés par un transducteur multifréquence plan E/805/T (de Meinhardt Ultraschalltechnik). Trois fréquences sont disponibles (575, 856 et 1135 kHz). Dans notre cas, uniquement la fréquence 575 kHz est utilisée, que ce soit pour les thiols sur or ou les acides phosphoniques sur acier (Chapitre 8).

2. Dispositif expérimental

Les manipulations sont effectuées avec une cellule en acier inoxydable remplie de 120 mL d'eau distillée dans laquelle est immergé un bécher contenant la solution de modification, dont le volume est de 8 mL. La Figure 7.1 présente le dispositif expérimental. Un flux d'air constant refroidit les parois et par conséquent le milieu. Le substrat est plongé par le haut dans la solution de modification.

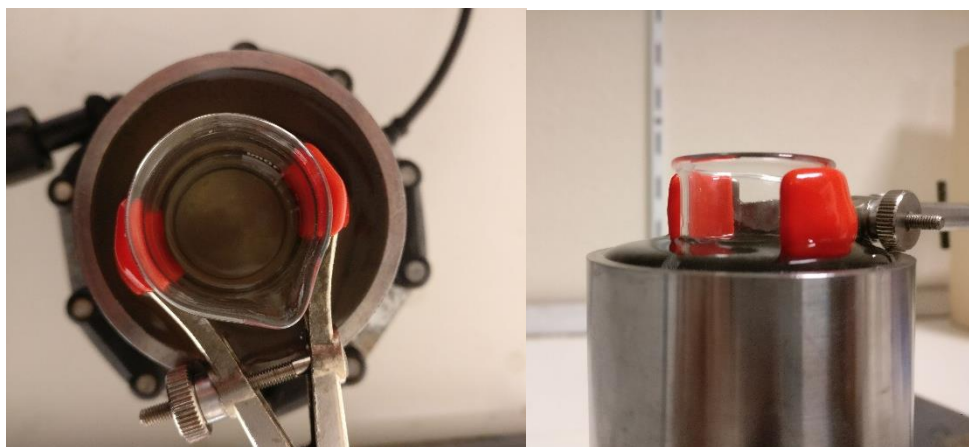


Figure 7.1 : dispositif expérimentale avec le bécher immergée dans le sonoréacteur multifréquence.

Le substrat est une électrode en or polycristallin de surface (0,24 cm²). Pour compléter le montage à trois électrodes, une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et une contre-électrode de platine sont utilisées. Le potentiostat utilisé est un AUTOLAB PGSTAT30 piloté par le logiciel Nova. 10.

3. Caractérisation

Pour contrôler les conditions expérimentales, une caractérisation de l'activité acoustique au sein de la cellule sonochimique est entreprise. Différentes techniques de caractérisation apportent chacune des informations diverses concernant l'activité énergétique, cavitationnaire, chimique, d'agitation ainsi que la forme des champs acoustiques. Nous présentons dans ce paragraphe les principales techniques que nous utilisons, ainsi que les résultats correspondant à cette étude.

a. Calorimétrie

Le générateur mesure grâce à un wattmètre la puissance électrique fournie au transducteur. Mais les pertes énergétiques (Effet Joule, échauffement du transducteur, etc.) font que la puissance acoustique réellement transmise par le transducteur est inférieure. La calorimétrie est la méthode la plus simple pour mesurer l'énergie transmise globale. Nous avons vu dans le paragraphe Chapitre 6 : III : 1 que lors de la propagation d'une onde acoustique dans un milieu liquide, l'énergie acoustique est majoritairement transformée en chaleur. En prenant comme hypothèse que le réacteur est adiabatique, il est possible de remonter à la puissance acoustique transmise au milieu grâce à la formule suivante :

$$P_a^{cal} = mc_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t=0} \quad \text{éq. (19)}$$

- P_a^{cal} , la puissance acoustique (W) déterminée par calorimétrie.
- m , la masse (kg) du liquide dans le réacteur.
- c_p , la chaleur spécifique ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) du liquide à pression constante.
- T , la température (K) du milieu.
- t , le temps (s) de sonification.

Cette technique de quantification de la puissance acoustique est très largement utilisée en sonochimie, mais il faut rester prudent quant à son interprétation car d'autres phénomènes peuvent participer à l'élévation de température du milieu comme la cavitation acoustique, les éventuelles réactions chimiques ou l'élévation de température du transducteur.

La mesure par calorimétrie est réalisée grâce à un thermocouple placé dans le réacteur en dehors du champ acoustique afin d'éviter l'absorption de l'onde par le thermocouple. La Figure 7.2

Chapitre 7 : Auto-assemblage des alcanethiols sur or : influence des ultrasons haute fréquence sur la vitesse de modification

présente l'élévation de la température en fonction du temps d'irradiation ultrasonore dans le cas du dispositif expérimental de greffage des thiols sur or. En 5 minutes la température augmente de 11.3 °C, ce qui correspond à une puissance transmise de 19,6 W.

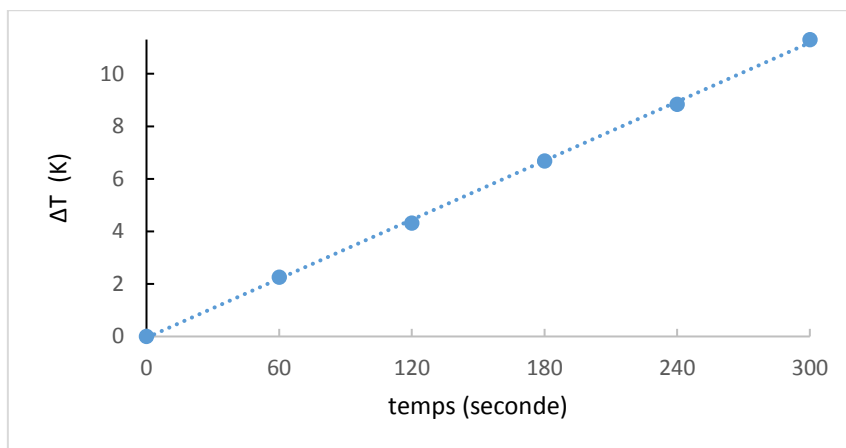


Figure 7.2 : Courbe de calorimétrie à 575 kHz pour la puissance utilisée lors du greffage de C11SH sur or.

b. Sonochimiluminescence

Les expériences se font dans le sonoréacteur contenant une solution saturée en oxygène avec 10^{-1} M en NaOH et 10^{-3} M en luminol. Les images sont prises avec un appareil photo CANON PowerShot G2 (12 MPixels). Toutes les expériences ont été réalisées dans le noir le plus complet possible. L'appareil photo est placé de manière à observer la totalité du champ acoustique.

Les parois en fer du sonoréacteur ne permettant pas de visualiser la solution en vue de côté, les prises de vue sont effectuées en vue de dessus. La photographie obtenue est présentée Figure 7.3.

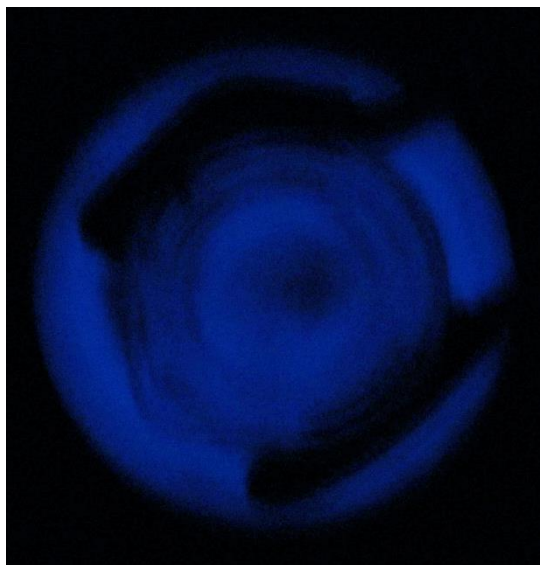


Figure 7.3 : Photographie de la sonochimiluminescence du dispositif expérimental à 575 kHz

Sur la photo on distingue les parois du bécher et deux taches noires dues à l'attache du bécher. Quant au cercle lumineux extérieur, il correspond à la solution contenue dans la cellule en acier. Une émission lumineuse apparaît aussi au centre du dispositif, cela peut-être due à une activité acoustique au sein du milieu de modification (dans le bécher) mais il est aussi possible que cette activité se passe uniquement à l'extérieur du bécher et que l'émission lumineuse soit visible par transparence.

c. Transfert de matière

Comme décrit Chapitre 6 : III : 2, la propagation de l'onde dans un milieu liquide engendre des courants convectifs. Des mesures électrochimiques ont été réalisées afin de déterminer les perturbations hydrodynamiques du milieu au voisinage de l'électrode de travail. Nous nous plaçons en régime stationnaire en utilisant des espèces électroactives en faible concentration et dont l'oxydation et la réduction sont rapides. Le transfert de matière devient donc la cinétique limitante. Le greffage des SAMs se faisant dans l'éthanol, les mesures de transfert de matière sont réalisées dans ce solvant, le ferrocène jouant le rôle d'espèce électroactive. Le transfert ionique dans un électrolyte dilué est la composante de trois facteurs : la migration, la convection et la diffusion. Le ferrocène étant neutre, le transfert des espèces vers l'électrode ne s'effectue donc plus que par diffusion et convection.

Chapitre 7 : Auto-assemblage des alcanethiols sur or : influence des ultrasons haute fréquence sur la vitesse de modification

Lors de mesures en conditions silencieuses (sans US) avec une électrode tournante, la loi de Levich montre que l'intensité du palier de diffusion est proportionnelle à la vitesse de rotation de l'électrode [152,153].

$$j_{lim} = (0,62)nFSD^{2/3}\nu^{-1/6}C\omega_{rot}^{1/2} \quad \text{éq. (20)}$$

- j_{lim} , le courant limite de diffusion (A).
- n , le nombre d'électrons échangés (mol).
- F , la constante de Faraday (C.mol⁻¹).
- S , la surface de l'électrode (cm²).
- D , le coefficient de diffusion (cm².s⁻¹).
- ν , la viscosité cinématique (cm².s⁻¹).
- C , la concentration en espèces électroactives (mol.cm⁻³).
- ω , la vitesse de rotation de l'électrode (rad.s⁻¹).

En faisant coïncider les intensités de palier de diffusion lors des mesures avec et sans US, il est possible de connaître la vitesse de rotation de l'électrode où l'agitation est équivalente à celle obtenue sous US. Pour cela, des courbes de polarisation sont réalisées dans une solution à 10⁻² M de ferrocène et 0,1 M de perchlorate de lithium dans EtOH. Une vitesse de balayage de 1mV.s⁻¹ est employée. Cette faible vitesse facilite l'établissement d'un régime stationnaire et l'apparition de plateaux de diffusion nets. La plage électrochimique balayée, de 100 à 600 mV/ ECS, ne prend en compte que l'oxydation du ferrocène. La Figure 7.4 montre les résultats obtenus sous agitation mécanique (en conditions silencieuses) et sous irradiation ultrasonore.

Chapitre 7 : Auto-assemblage des alcanethiols sur or : influence des ultrasons haute fréquence sur la vitesse de modification

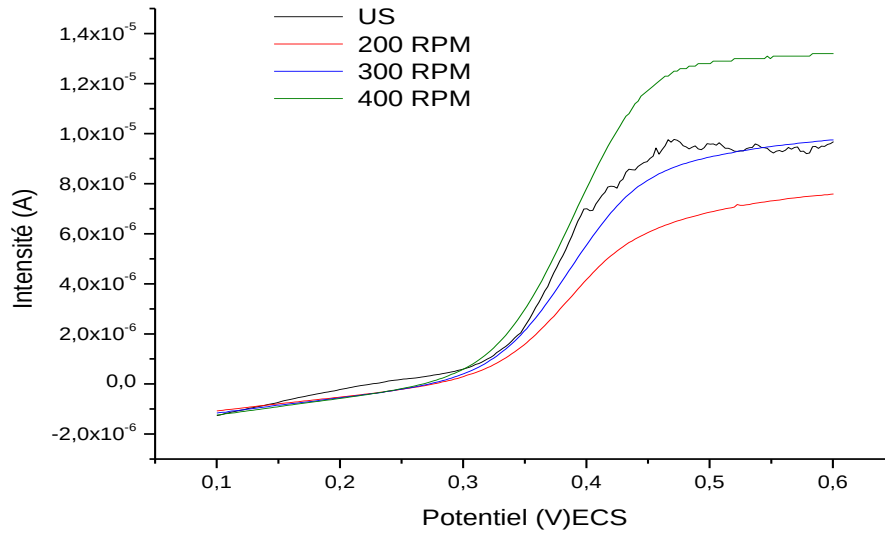


Figure 7.4 : polarisation anodique d'une électrode d'or sous US haute fréquence (noir) ou sous agitation mécanique à 200 (rouge), 300 (bleu) et 400 RPM, dans une solution à 10^{-2} M de ferrocène et 0,1 M de perchlorate de lithium dans EtOH. Vitesse de balayage : 1 mV/s.

Sous irradiation ultrasonore, la légère oscillation du plateau de diffusion est imputable à l'implosion des bulles de cavitation se situant à la surface de l'électrode ; c'est un phénomène temporel qui ne dépend pas du potentiel appliqué. Le palier de diffusion sous ultrasons est assez proche de celui obtenu pour une rotation de 300 rotations par minutes (RPM). La vitesse d'agitation mécanique équivalente est donc de 300 RPM. Le coefficient de transfert de matière k_d peut être calculé à partir des densités de courant limites en divisant par le nombre de charges échangées et la concentration.

$$k_d = \frac{j_{lim}}{nFC} \quad \text{éq. (21)}$$

Sachant que :

$$j_{lim} = \frac{i_{lim}}{S} \quad \text{éq. (22)}$$

- i_{lim} , le courant limite de diffusion.
- S , la surface d'électrode ($0,24 \text{ cm}^2$).

Dans nos conditions, la densité de courant limite j_{lim} est égale à $0,40 \text{ A.m}^{-2}$ et le coefficient de transfert de matières k_d vaut $4,10 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$.

II : Greffage des alcanethiols sur or sans et sous irradiation ultrasonore

1. Préparation de surface et méthode de greffage

L'électrode d'or polycristallin est polie mécaniquement par des draps avec une taille de grain de 10, 1 et 0,25 μm puis rincée deux fois à l'eau distillé. Le substrat subit ensuite un traitement par voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 0,5 M d'acide sulfurique. 50 cycles entre 0 et 1,7 V/Ag | AgCl à 100 mV.s^{-1} sont réalisés. Ce traitement permet de travailler avec un état de surface contrôlé, tout en s'assurant qu'aucun oxyde d'or ne soit présent en surface. La surface réelle de l'électrode de travail est déterminée en intégrant la charge du pic de réduction des oxydes d'or et en se basant sur une valeur de 400 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ [144,154]. Une surface de 0,24 cm^2 est relevée. La Figure 7.5 présente le premier cycle obtenu. L'oxydation de l'or apparaît à environ 1200 mV/Ag | AgCl et la réduction de la couche d'oxyde d'or en or métal à environ 700 mV/Ag | AgCl. La réduction du solvant ($2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$) commence à 210 mV/Ag | AgCl et l'oxydation du solvant ($2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4e^- + 2\text{H}^+_{(aq)}$) à 1420 mV/Ag | AgCl.

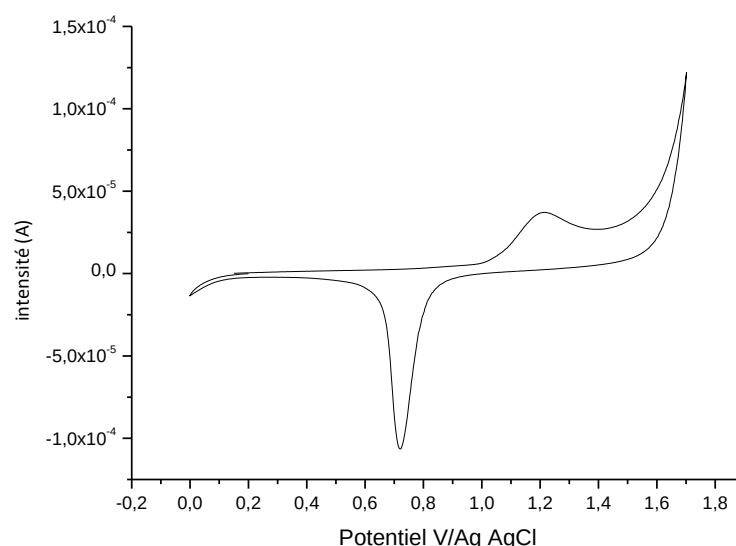


Figure 7.5 : Premier cycle de la voltamétrie cyclique de l'électrode d'or dans une solution aqueuse avec 0,5 M de H_2SO_4 . Balayage à 100mV/s.

Ensuite l'électrode est rincée à l'eau distillée puis à l'éthanol à 96 %. Les échantillons ainsi préparés sont caractérisés par XPS. La zone de l'or 4f (Figure 7.6) montre un seul doublet correspondant à l'or métallique (sans oxyde). Le principe des analyses XPS est développé dans l'annexe 1.

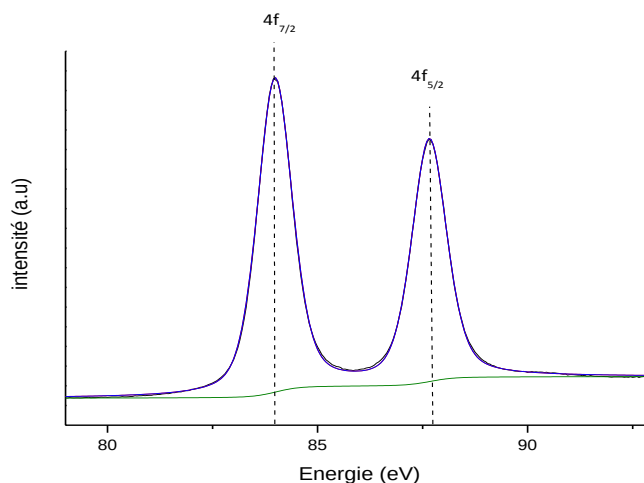


Figure 7.6 : signal Au4f de l'analyse XPS pour les échantillons d'or ayant subi la préparation de surface.

Une fois la préparation de surface terminée, les échantillons sont immergés dans la solution de modification (10^{-3} M d'undecanethiol ($C_{11}SH$) dans l'éthanol absolu) durant un temps défini. Dans le cas des analyses in-situ (suivi du taux de blocage électrochimique au cours du temps) du ferrocène et du perchlorate de lithium sont ajoutés à la solution de modification. Les échantillons sont ensuite rincés à l'éthanol 96% puis à l'eau distillée et séchés sous flux d'argon. Les analyses ex-situ sont réalisées à la suite de toutes ces étapes.

2. Caractérisation des revêtements

a. Electrochimie

Les chaînes carbonées des molécules formant les couches auto-assemblées isolent la surface du substrat. Cette isolation dépend fortement de la structure de la couche greffée et est favorisée par la compacité de cette dernière. Cependant, même à travers une SAM exempte de défauts et recouvrant entièrement la surface, les électrons peuvent être acheminés par effet tunnel. Ce courant est atténué par l'épaisseur (et donc la longueur de chaîne) du dépôt. En ce qui concerne

les multicouches, Gretic *et al.* [114] ont montré que les mesures électrochimiques sont affectées uniquement quand les couches supplémentaires formées recouvrent entièrement la surface de manière ordonnée et dense.

i. Suivi in-situ du greffage par chronoampérométrie

L'objectif de cette partie est le suivi électrochimique de la densification de la monocouche au cours du temps. Cette étude est réalisée dans le sonoréacteur décrit précédemment. Comme décrit précédemment, le ferrocène (10^{-2} M) est utilisé comme sonde redox car il a l'avantage d'être un système rapide et soluble dans l'éthanol. Lors des mesures de chronoampérométrie in-situ on cherche à suivre la diminution du courant d'oxydation du ferrocène à la surface de l'électrode. Une étude préliminaire est réalisée afin de déterminer le potentiel de travail. Pour cela des mesures de voltamétrie cyclique sont réalisées. La courbe est présentée Figure 7.7. L'oxydation et la réduction du ferrocène est observées. Afin de suivre l'oxydation du ferrocène sur la surface du substrat au cours du temps et donc d'étudier l'évolution du blocage électrochimique, un potentiel de 460 mV/ECS est choisi. A titre de comparaison la courbe obtenue après greffage de C11SH pendant 19 heures est tracée en bleu.

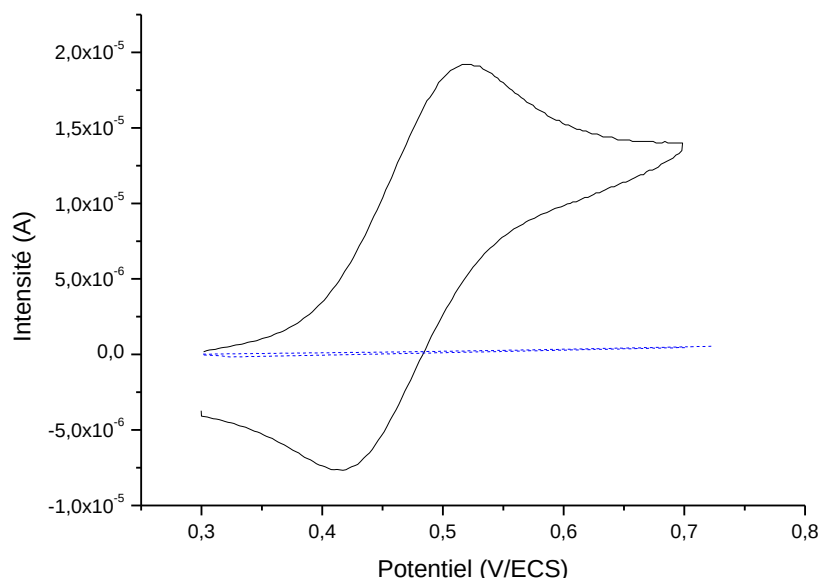


Figure 7.7 : Voltamogramme en solution éthanolique (10mM de ferrocène + 0,1 M de perchlorate de lithium) pour de l'or pur (noir, ligne pleine) et pour de l'or modifié par C11SH pendant 19 heures (bleu, pointillé). Balayage à 100mV/s

Le suivi du greffage in-situ comporte deux étapes :

- Dans la première les électrodes sont plongées dans une solution de 9 mL d'éthanol contenant 0,1 M de LiClO_4 et 10^{-2} M de ferrocène. Lorsqu'on applique le potentiel, la réponse en courant diminue jusqu'à atteindre un palier stable dû à la stabilisation de la couche de diffusion lors de l'étude en conditions silencieuses et de la couche de convection lors de l'étude sous ultrasons.
- Pour la deuxième étape, 1 mL d'éthanol contenant 0,1 M de LiClO_4 , 10^{-2} M de ferrocène et 10^{-2} M de C11SH, sont injectés dans la cellule le plus délicatement possible. La Figure 7.8 montre la réponse chronoampérométrique pendant l'auto-assemblage des molécules de C11SH. Le moment de l'injection est défini comme le temps $t=0$.

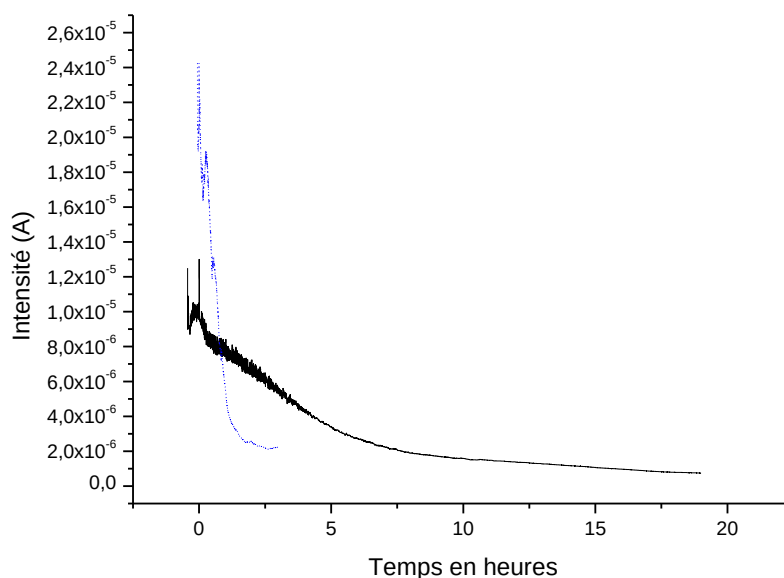


Figure 7.8 : Suivre du courant d'oxydation du ferrocène in-situ pendant le greffage (chronoampérométrie à 0,46 V/ECS). Expériences réalisées en condition silencieuse (noir) et sous irradiation ultrasonore.

En condition silencieuse (noire, ligne pleine), un pic apparaît juste après l'ajout de la solution de C11SH; ce changement est la conséquence de l'agitation générée par l'injection. Comme décrit par Kye *et al.* [155,156], la réponse en courant diminue avec le temps en deux étapes : une diminution importante correspondant à l'adsorption rapide de C11SH sur la surface est d'abord observée, puis ensuite une diminution plus faible due aux réarrangements des couches adsorbées conduisant à un revêtement bien organisé et dense. Après environ 10 heures, le courant tend à devenir stable indiquant un ralentissement du processus d'auto-assemblage.

Les effets des ultrasons haute fréquence durant le greffage de C11SH sur or sont présentés Figure 7.8 (bleu, pointillé). Avant l'ajout des C11SH, la réponse en courant de l'or nu est

supérieure à celle trouvée en condition silencieuse à cause de l'agitation générée par l'activité des US. Après l'injection, comme en condition silencieuse, un pic de courant est observé. Cependant la chute du courant est encore plus rapide sous US, indiquant l'adsorption accélérée des molécules. La stabilisation du courant apparaît après seulement 2 h 30. La valeur de courant atteinte après 3 heures de modification sous US, correspond à celle obtenue au bout de 8 heures lors du greffage en condition silencieuse.

ii. Voltamétrie cyclique

Afin d'étudier le taux de blocage électrochimique, des analyses par voltamétrie cyclique sont effectuées sur les échantillons avec différents temps de modification. Pour le greffage en condition silencieuse, les différents échantillons sont modifiés pendant 15 min, 3, 7 ou 19 heures. Sous ultrasons la durée de modification est limitée à 3 heures à cause de l'élévation de température du transducteur ; des échantillons de 9 min, 1, 2 ou 3 heures sont donc confectionnés. Les analyses électrochimiques ont cette fois-ci été réalisées ex-situ. Les quantités de charge électrique totale (Q) (calculées en intégrant les aires sous les courbes) avant et après greffage peuvent être comparées afin de déterminer le taux de blocage électrochimique (τ) donné par la formule :

$$\tau (\%) = \frac{Q_{avant\ greffage} - Q_{après\ greffage}}{Q_{avant\ greffage}} \times 100 \quad \text{éq. (23)}$$

La Figure 7.9 montre les voltamogrammes des échantillons d'or modifié, dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} M de ferrocyanure de potassium ($K_4Fe(CN)_6$) et 0,2 M de sulfate de sodium pour les différents temps de modification. Les taux de blocage électrochimique sont répertoriés dans le Tableau 7.1. Avant greffage, le signal réversible de l'oxydation/réduction des complexes $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ sur l'or nu est observé, comme attendu.

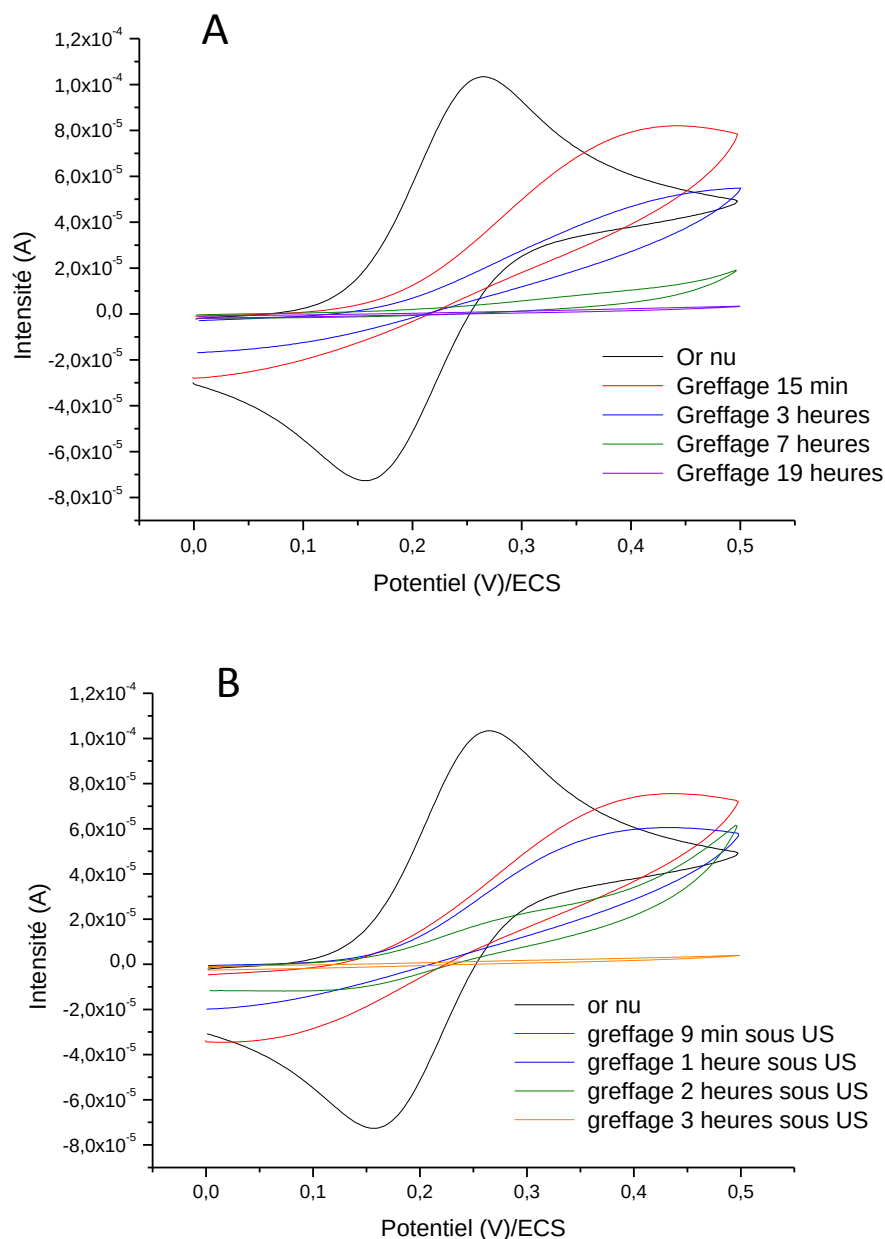


Figure 7.9 : Voltammogramme dans une solution aqueuse ($10 \text{ mM Fe(CN)}_6^{4-} + 0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) pour l'or nu et l'or modifié avec des C11SH en condition silencieuse (A) et sous irradiation ultrasonore (B). Balayage à 100 mV/s

En condition silencieuse (Figure 7.9 (A)), après 15 min d'immersion dans la solution de C11SH, le pic de réduction disparaît et l'intensité du pic d'oxydation diminue. L'augmentation du potentiel du pic d'oxydation à 440 mV/ECS (pour l'acier nu le pic est à 270 mV/ECS) ainsi que le signal aplati suggèrent un transfert d'électrons plus lent. Cette tendance est amplifiée pour un greffage de 3 heures, donnant un pic d'oxydation à 490 mV/ECS et un taux de blocage électrochimique de 46 %. Quand le temps d'immersion est augmenté à 7 heures, le sommet du pic d'oxydation n'est plus visible dans la fenêtre électrochimique étudiée ($> 500 \text{ mV/ECS}$) et le taux passe à 67%. Pour 19 heures de modification, un taux maximum est atteint. Le taux de

blocage électrochimique de 97 % prouve que la monocouche formée est compacte et bien organisée.

La Figure 7.9 (B) montre que le greffage des C11SH sur or polycristallin est aussi possible sous sonification haute fréquence. Effectivement tous les échantillons modifiés présentent une diminution marquée de l'électroactivité, due au greffage de monocouches de C11SH sur la surface. Comme pour la modification en condition silencieuse, le greffage sous irradiation ultrasonore mène à une diminution dans la réponse électrochimique quand le temps de greffage augmente. En comparant les taux de blocage de l'échantillon modifié 9 min sous US (20%) avec l'échantillon modifié 15 minutes en condition silencieuse (16%), la couche ayant subi la sonication est plus isolante. Pour cet échantillon modifié sous US, le pic d'oxydation apparaît à 430 mV/ECS. Lors du greffage pendant 1 heure sous US, le pic d'oxydation reste le même que précédemment mais le taux de blocage passe à 34 %. Pour les temps de greffage de 2 heures et 3 heures sous US, les pics d'oxydation ne sont pas visibles dans la fenêtre électrochimique étudiée. Le taux quant à lui, continue à augmenter pour atteindre 55 % au bout de 2 heures. Pour 3 heures de modification, les résultats sont très différents entre la méthode de greffage classique et celles sous irradiation ultrasonore. En condition silencieuse, le pic d'oxydation est toujours présent dans le signal électrochimique avec un taux de blocage de 46 %, alors que pour l'autre méthode le taux atteint 97 % et le signal est plat. En condition silencieuse, un temps de modification de 19 heures est nécessaire pour parvenir à cette valeur.

Atobe a aussi souligné ce fait lors de l'adsorption de thiols sur or sous US basse fréquence et a suggéré une réorientation cavitative conduisant à des adsorbats plus denses [145]. En effet, des travaux antérieurs ont montré que la réorientation des monocouches auto-assemblées en une structure énergétiquement plus favorable peut se produire à des températures suffisamment élevées pour rompre réversiblement l'interaction soufre-or [157]. Par conséquent, compte tenu des forts dégagements de chaleur localisés lors de l'implosion des bulles de cavitation [138], l'hypothèse suivante est avancée : l'augmentation locale de la température peut diminuer les barrières d'activation locale et améliorer l'orientation des molécules adsorbées ; ce qui pourrait expliquer en partie un tel blocage de surface pour les échantillons irradiés

Chapitre 7 : Auto-assemblage des alcanethiols sur or : influence des ultrasons haute fréquence sur la vitesse de modification

Tableau 7.1 : Taux de blocage électrochimique pour les échantillons d'or modifiés en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.

Taux de blocage électrochimique ($\pm 3\%$)			
Temps de modification	Condition silencieuse	Temps de modification	Sous ultrasons
15 min	16%	9 min	20%
3 heures	46%	1 heure	34%
7 heures	88%	2 heures	55%
19 heures	97%	3 heures	97%

b. Angle de contact

Pendant l'organisation des SAMs, les chaînes carbonées sont redressées et forment ainsi l'interface avec le milieu extérieur. Bain *et al.* [51] ont montré que pour des monocouches avec la même organisation, l'angle est indépendant de la longueur de la chaîne carbonée. Dans ce cas, l'hydrophobicité des SAMs est due exclusivement au groupement terminal. En revanche, l'angle de contact est dépendant de la structure et de l'organisation des monocouches. Moins celles-ci sont compactes, plus le nombre de groupements méthyl exposés augmente, créant plus de contact et diminuant les interactions de dispersion latérale. Ce qui entraîne un étalement de la goutte. Afin de caractériser les échantillons, des mesures d'angle de contact avec de l'eau sont réalisées. Ces mesures permettent un contrôle macroscopique de la surface. Ainsi, plus l'angle est important plus la monocouche est compacte et homogène (sans défaut). Le Tableau 7.2 montre les résultats pour les échantillons d'or modifiés par C11SH avec ou sans US.

Tableau 7.2 : Angles de contact pour les échantillons modifiés par C11SH en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.

Angles de contact ($\pm 1^\circ$)			
Or polycristallin nu	68°		
Temps de modification	En condition silencieuse	Temps de modification	Sous ultrasons
15 min	96°	9 min	93°
3 heures	99°	1 heures	97°
7 heures	101°	2 heures	100°
19 heures	102°	3 heures	103°

Pour l'or nu un angle de 68° est mesuré. Les mesures d'angle de contact confirment la présence de couches de C11SH sur tous les échantillons, même ceux où les ultrasons sont utilisés. De surcroît, il est intéressant de noter que les valeurs des angles de contact suivent la même

tendance que les résultats électrochimiques. Effectivement, en condition silencieuse, l'angle augmente rapidement pendant les 7 premières heures de modification, passant de 96° à 101° . Après cette période, l'angle de contact grandit plus lentement pour atteindre 102° après 19 heures de modification. Sous irradiation ultrasonore haute fréquence, l'angle de contact augmente, s'intensifiant progressivement pendant les 3 heures de modification, passant de 93° à 103° . Ces résultats indiquent que le même comportement hydrophobique de surface est obtenu pour 19 heures de greffage en condition silencieuse et pour 3 heures de modification sous irradiation ultrasonore.

c. Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de phase (PM-IRRAS)

La PM-IRRAS dont le principe est rappelé en Annexe 1, est une méthode d'analyse infrarouge rasante qui permet d'analyser un revêtement fin tout en éliminant les bandes de vibration dues au substrat et aux pollutions atmosphériques. Pour les SAMs, on s'intéresse aux bandes de vibration des liaisons C-H entre 2820 et 2980 cm^{-1} . Pour les monocouches hautement organisées, 4 bandes sont généralement observées : les bandes symétriques et asymétriques des CH_2 , autour de 2850 ($\nu_s(\text{CH}_2)$) et 2917 cm^{-1} ($\nu_a(\text{CH}_2)$), et les bandes symétriques et asymétriques des CH_3 , autour de 2871 ($\nu_s(\text{CH}_3)$) et 2955 cm^{-1} ($\nu_s(\text{CH}_3)$). Les échantillons modifiés par C11SH pendant 15min, 3h, 7h et 19h en condition silencieuse et pendant 9min, 1h, 2h et 3h sous irradiation ultrasonore sont analysés par infrarouge. Pour cela un spectromètre Brucker VERTEX 70 PMA 50 équipé d'un détecteur au tellure de mercure-cadmium (MCT) et d'un modulateur photoélastique PMA : ZnSe est utilisé. La lumière infrarouge arrive à la surface avec un angle de 82° , et une fréquence de modularisation de 50 kHz. 250 passages ont été réalisés pour chaque spectre avec une résolution de 2 cm^{-1} . La Figure 7.10 présente les spectres obtenus et le Tableau 7.3 centralise les positions des pics pour tous les échantillons.

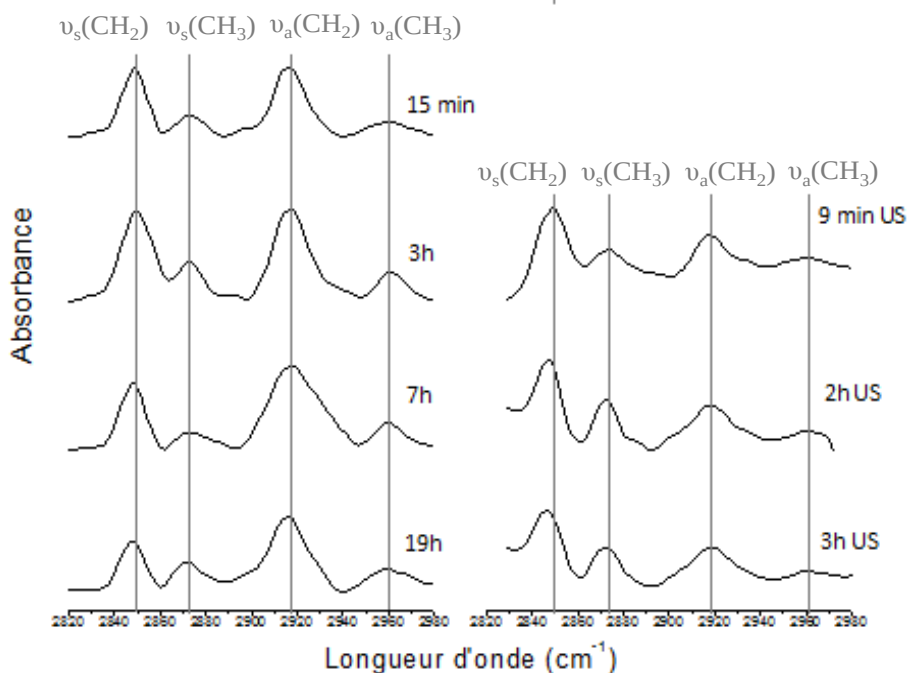


Figure 7.10 : Spectre infrarouge pour les échantillons modifiés avec des C11SH en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.

L'examen des positions des bandes d'élongation du CH₂ fournit des informations sur l'environnement local et l'orientation moléculaire des chaînes carbonées. L'interprétation de la fréquence d'absorption des bandes ν_s (CH₂) des monocouches renseigne sur le degré d'organisation des chaînes alkyl. Pour les deux modes de greffage de C11SH, plus le temps de greffage est long plus les fréquences d'absorption infrarouge des bandes des CH₂ diminuent. Elles passent de 2850 à 2848 cm⁻¹ pour la modification en condition silencieuse et de 2849 à 2847 cm⁻¹ pour la modification sous US [158]. Ce comportement est en accord avec une augmentation de l'organisation de la monocouche quand le temps de greffage augmente. Pour le greffage en condition silencieuse, la diminution des fréquences d'absorption est visible pour toutes les bandes de la chaîne carbonée alors que pour le greffage sous US, les fréquences d'absorption des bandes symétriques et asymétriques des CH₃ ne varient pas avec le temps de modification.

Aussi, il est difficile d'interpréter cette différence de comportement. On peut néanmoins souligner que pour tous les échantillons, les absorptions s'effectuent à des fréquences proches de celles de référence [33].

Les bandes des CH₂, asymétriques et symétriques, renseignent sur l'organisation de la monocouche. Pour 19 heures de modification en condition silencieuse, les bandes apparaissent à ν_a (CH₂) = 2916 cm⁻¹ et à ν_s (CH₂) = 2848 cm⁻¹, alors que pour le greffage de 3 heures sous

Chapitre 7 : Auto-assemblage des alcanethiols sur or : influence des ultrasons haute fréquence sur la vitesse de modification

irradiation ultrasonore, elles apparaissent à $\nu_a(\text{CH}_2) = 2917 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s(\text{CH}_2) = 2848 \text{ cm}^{-1}$. Une divergence minimale est donc révélée dans la fréquence d'absorption des bandes $\nu_a \text{ CH}_2$; cela peut provenir de l'appareillage (résolution de 2 cm^{-1}).

Pour les chaînes carbonées orientées perpendiculairement à la surface (sans angle d'inclinaison), les groupements CH_2 ont leurs dipôles vibratoires parallèles à la surface, tandis que les groupements CH_3 ont des composants dipolaires perpendiculaires à la surface. Lors des mesures, plus les chaînes carbonées sont proches de la normale à la surface, plus les intensités des bandes CH_2 diminuent de manière significative par rapport à celles des groupements CH_3 [159]. Le rapport d'intensité des bandes $\nu_s(\text{CH}_2)$ et $\nu_s(\text{CH}_3)$ donne donc une indication qualitative de l'orientation de la monocouche [160]. Les résultats pour chaque échantillon sont présentés dans le Tableau 7.3 (dernière colonne).

Tableau 7.3 : fréquence d'absorption IR et rapport d'intensité de la vibration symétrique des CH_2 et du CH_3 pour les échantillons modifiés par les C11SH en condition silencieuse sous irradiation ultrasonore.

Temps de modification	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (cm^{-1})	$\nu_s(\text{CH}_3)$ (cm^{-1})	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (cm^{-1})	$\nu_a(\text{CH}_3)$ (cm^{-1})	$I_{\nu_s(\text{CH}_2)}/I_{\nu_s(\text{CH}_3)}$
15 min	2850	2875	2917	2959	3,18
3h	2850	2874	2916	2960	3,00
7h	2849	2873	2916	2958	2,60
19h	2848	2871	2916	2958	1,54
9 min US	2849	2872	2918	2960	3,58
2h US	2848	2872	2918	2960	2,49
3h US	2848	2872	2917	2960	1,77

Pour les deux modes de greffage de C11SH, une diminution du ratio est observée avec l'augmentation du temps de modification. En condition silencieuse ce ratio passe de 3,18 pour 15 minutes de greffage à 1,54 pour 19 heures, alors que sous US, il passe de 3,58 pour 9 min à 1,77 pour 3 heures de greffage. Les chaînes carbonées ont donc tendance à se redresser avec le temps de modification, ce qui se traduit par des angles d'inclinaison plus faibles. Cette tendance est en accord avec les résultats obtenus par électrochimie et angle de goutte, sur une meilleure organisation et une densification de la monocouche avec le temps de greffage. Le ratio pour le greffage de 19 heures en condition silencieuse est plus faible que celui du greffage sous US pendant 3 heures. Ceci pourrait indiquer que les chaînes carbonées de C11SH ont des angles d'inclinaison plus faibles dans le premier cas que dans le deuxième néanmoins la méthode d'analyse ne permet pas de quantifier cette différence d'angle.

d. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Des analyses XPS ont été réalisées pour mesurer la composition chimique des éléments présents en proche surface. Pour l’XPS, seuls les échantillons montrant les meilleurs résultats pour les méthodes de greffage sont analysés. Les spectres sont obtenus en utilisant le rayonnement Al K α monochromatique (1486,6 eV). La source de rayonnement X est actionnée dans un vide de $3 \cdot 10^{-9}$ mbar. L’angle entre la parallèle à la surface et le détecteur est de 45° . Les énergies de liaison des niveaux de noyau sont étalonnées en fonction de l’énergie de liaison de C1s réglée à 284,8 eV, (une énergie caractéristique des groupements alkyl). Les déconvolutions sont réalisées à l’aide d’un mélange de courbes gaussiennes et lorentziennes (80% de caractère gaussien). La Figure 7.11 montre les spectres XPS généraux obtenus pour le greffage : 19 heures en condition silencieuse et 3 heures sous irradiation ultrasonore. En plus des signaux du substrat or (Au4d, Au4f, Au4p), les analyses XPS de ces échantillons montrent la présence de signaux S2p, C1s, confirmant le greffage de C11SH sur la surface.

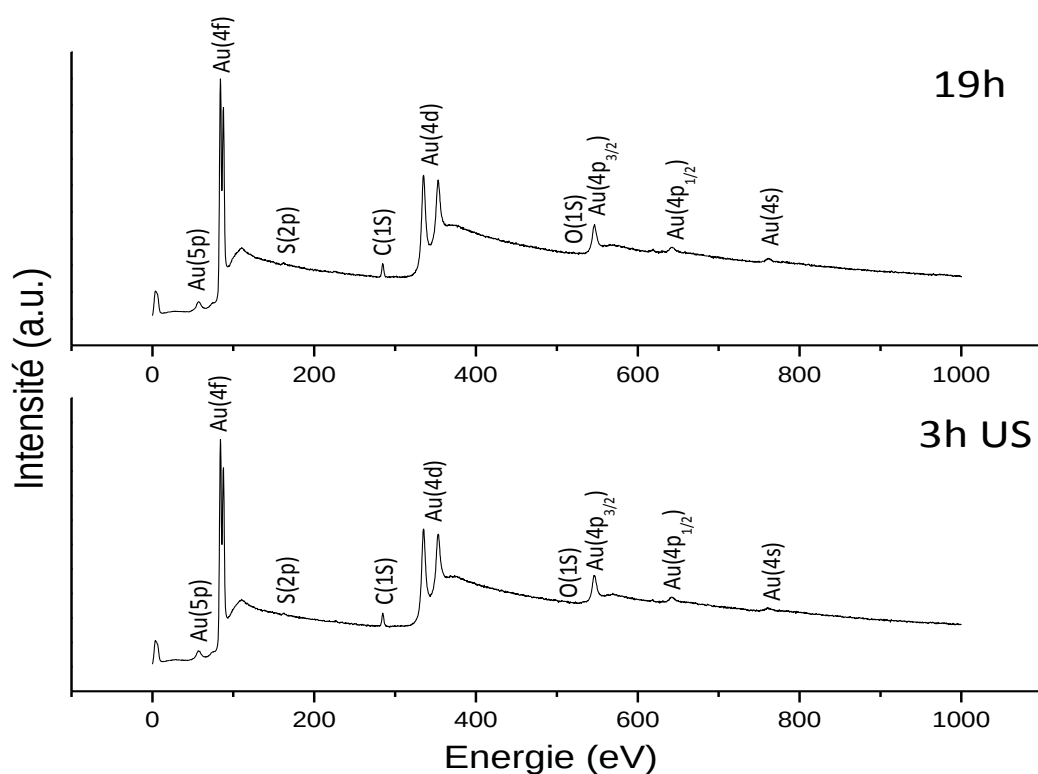


Figure 7.11 : Spectre XPS général des échantillons d'or modifiés (19 heures en condition silencieuse, 3 heures sous irradiation ultrasonore).

Chapitre 7 : Auto-assemblage des alcanethiols sur or : influence des ultrasons haute fréquence sur la vitesse de modification

Pour les deux méthodes de greffage les spectres C1s, Au4f et S2p montrent des apparences de pics similaires. Dans le cas de la modification sous US un signal O1s faible apparaît (non visible sur le spectre général). Afin de mieux distinguer les signaux Au4f, S2p, C1s et O1s, ceux-ci sont développés sur la Figure 7.12.

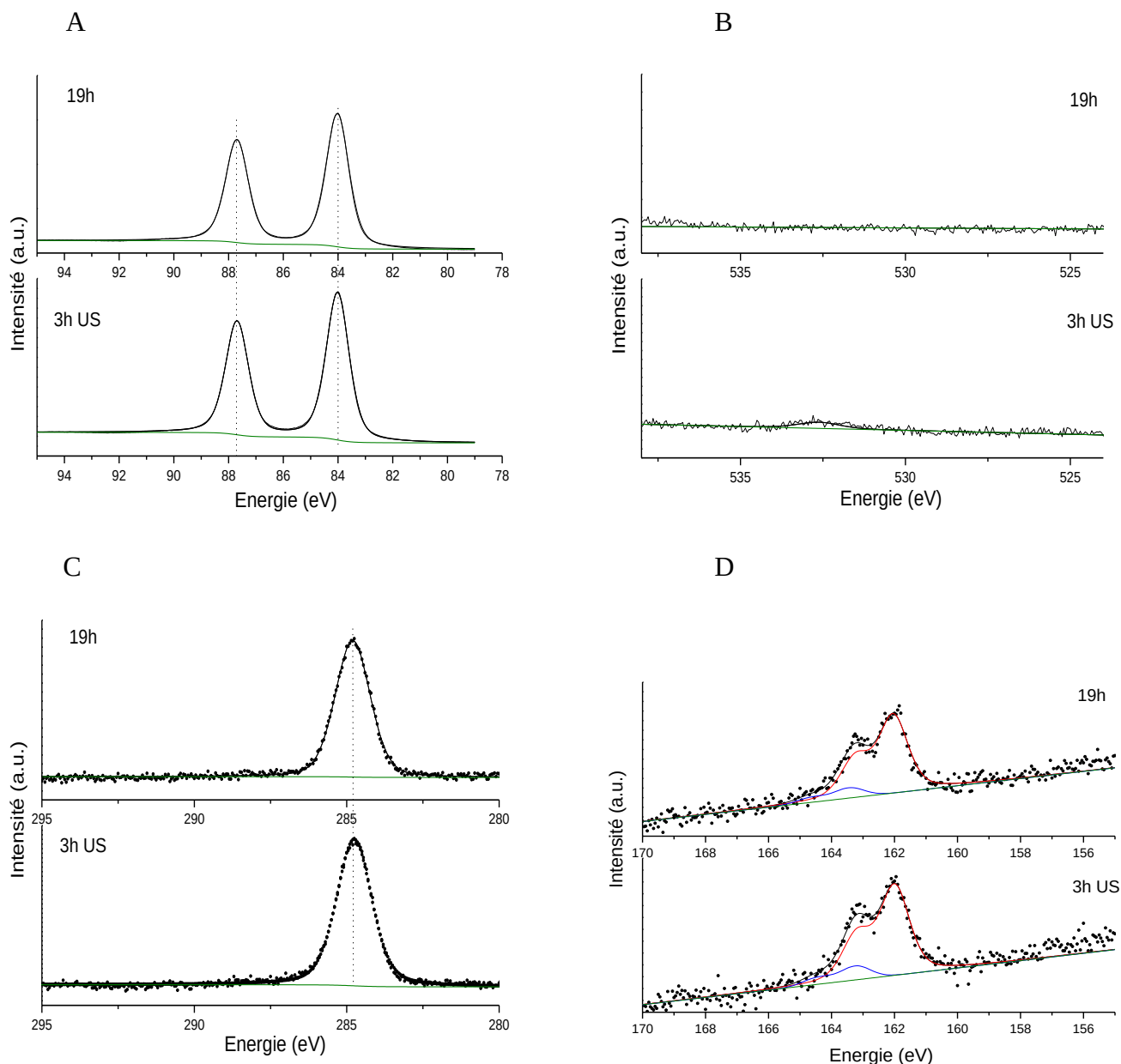


Figure 7.12 : signaux XPS Au4f, O1s, C1s et O1s pour les échantillons modifiés avec C11SH (19 heures en condition silencieuse, 3 heures sous irradiation ultrasonore). En vert le fond des différents signaux. Pour le spectre S2p la composante rouge (162 eV) correspond aux molécules d'undecanethiols chimisorbées alors que la composante bleue (163,5 eV) est due aux espèces physiquement adsorbées.

La présence d'impuretés dans le film est mise en évidence par l'existence ou non de pics dans la région O1s (énergie de liaison d'environ 535 eV). Dans le cas du greffage en condition silencieuse, aucun pic n'apparaît par contre pour le greffage sous US un pic d'une très faible

intensité est présent à 532,6 eV (Figure 7.12 B). De nombreuses impuretés peuvent être la cause de ce signal, notamment la présence d'oxyde d'or, d'acide sulfénique (oxydation des thiols) ou de contamination due à l'atmosphère. Pour les deux méthodes de greffage, les spectres C1s (Figure 7.12 C) révèlent un seul pic, attribué aux carbones aliphatiques des chaînes carbonées de C11SH à 284,8 eV. Si de l'éthanol était présent dans le film, un pic à 286,5 eV devrait apparaître, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons analysés. Le signal s2p (Figure 7.12 D) est séparé en deux composants : un centré à 162 eV pour les groupements thiols chimiquement greffés sur la surface du métal (-S-Au) et un autre à 163,5 eV pour les groupements thiols libres (-S-H) physiquement adsorbés sur la surface ou le revêtement. Afin de nous renseigner sur la proportion d'espèces chimisorbées, le ratio $S_{\text{chimisorbées}} / S_{\text{total}}$ peut-être calculé, en comparant les intensités des groupements -S-Au chimisorbés sur celui du signal S2p total. Le Tableau 7.4 montre la part de thiols chimisorbés lors des modifications pendant 19 heures sans US et 3 heures sous US en affichant le ratio $S_{\text{chimisorbées}} / S_{\text{total}}$. Pour la modification de 19 heures en condition silencieuse, ce ratio est de 0,9 alors que pour le greffage 3 heures sous irradiation ultrasonore il est de 0,88. On peut ainsi conclure que pour les méthodes de greffage la proportion d'espèces chimisorbées est similaire. Comme aucun autre pic n'est observé à 169 eV, la présence d'oxyde de soufre à la surface est rejetée, que ce soit pour la modification avec ou sans US.

Tableau 7.4 : Ratio du signal XPS des groupements -S-Au sur le signal S2p total et du ratio C1s/Au4f, épaisseurs et angle d'inclinaison pour les échantillons modifiés (19 heures en condition silencieuse, 3 heures sous irradiation ultrasonore). * Dans le cas d'une double couche.

Temps de greffage	$S_{\text{chimisorbées}}/S_{\text{total}}$	C1s/Au4f	d (Å)	Angle d'inclinaison
19 heures	0,90	0,87	15,5	30,4°
3 heures sous US	0,88	0,96	30,9	30,7°*

Pour le spectre Au4f (Figure 7.12 A) deux pics apparaissent, un à 84 eV et un autre à 87,7 eV, correspondant respectivement à Au4f_{7/2} et Au4f_{5/2}. Ces pics prouvent qu'aucun oxyde d'or n'est présent en surface pour les deux méthodes de greffage. La présence d'oxyde d'or ou d'acide sulfénique étant écarté par les spectres XPS du soufre et de l'or, le pic O1s du spectre de l'échantillon modifié sous irradiation ultrasonore est certainement dû à quelques résidus d'oxygène provenant de l'atmosphère présents à la surface. Pour les échantillons analysés, le Tableau 7.4, montre aussi le ratio d'aire normalisée des signaux C1s par rapport aux signaux Au4f. Ce ratio fournit des informations sur le remplissage (densité) des couches. Pour le greffage sous US, le ratio est de 0,96, alors qu'il est seulement de 0,87 pour la modification en

condition silencieuse, suggérant que la densité est plus faible dans le second cas. Les molécules de C11SH adsorbés diminuent l'intensité du signal XPS Au4f proportionnellement à la distance que doit parcourir le rayon X dans le revêtement. L'épaisseur de la couche de thiols sur or est calculée grâce à la relation suivante [161,162].

$$(Au) = (Au_0) \cdot e^{(d/\lambda \sin \gamma)} \quad \text{éq. (24)}$$

- (Au) désigne l'intensité photoélectronique de l'or atténuée par une couche d'épaisseur d (Å).
- (Au_0) l'intensité photoélectroniques de l'or du substrat seul.
- λ le libre parcours moyen du photoelectron (Å).
- γ l'angle entre la parallèle à la surface et le détecteur (45°).

Pour Au4f à une énergie cinétique de 1402 eV, si on se réfère à la littérature, la valeur de λ est de 42 Å [161]. En isolant d on obtient :

$$d = - \ln \left(\frac{(Au)}{(Au_0)} \right) \cdot \lambda \sin \gamma \quad \text{éq. (25)}$$

Les résultats obtenus pour d sont listés dans le Tableau 7.4. Pour la modification en condition silencieuse une valeur de 15,5 Å est calculée, alors qu'une épaisseur environ deux fois plus grande est trouvée pour le greffage pendant 3 heures sous irradiation ultrasonore. L'épaisseur d'une SAMs dépend de la longueur de sa chaîne carbonée. Les études théoriques réalisées par Bain *et al.* [51,161] ont montré que pour une monocouche de thiols sur or orientée perpendiculairement à la surface, l'épaisseur est de 1,27 Å par CH_2 à laquelle sont ajoutés 4 Å pour le soufre. Pour l'undecanethiol, on obtient une valeur de 18,0 Å. La différence entre cette valeur et celle trouvée expérimentalement permet de calculer l'angle d'inclinaison de la monocouche (Tableau 7.4). Il est de $30,4^\circ$ pour la modification en condition silencieuse. Pour le greffage sous US, la valeur de l'épaisseur calculée est grandement supérieure à celle théorique. En prenant comme hypothèse qu'une surcouche (multi-couche) est présente sur l'échantillon et en admettant que les deux couches aient la même épaisseur, on obtient une valeur de 15,5 Å par couche. Dans ce cas, les épaisseurs des deux monocouches pour les deux méthodes de greffage sont proches l'une de l'autre et l'angle d'inclinaison pour le greffage sous US est de $30,7^\circ$. Ces inclinaisons quasiment similaires sont en contradiction avec les résultats obtenus par PM-IRRAS, mais l'interprétation des analyses d'infrarouge peut être faussée, par la présence de la surcouche, tout comme il est normal que le ratio XPS C1s/Au soit plus

important pour le greffage de 3 heures sous ultrasons. En revanche, les mesures électrochimiques montrent des résultats similaires pour la modification de 19 heures sans US et 3 heures sous US. Il est donc fort probable que cette surcouche ne soit pas homogène macroscopiquement. De plus, le ratio élevé d'espèces soufre chimisorbées sur les soufres totaux (Tableau 7.4 : $S_{\text{chimisorbées}}/S_{\text{total}}$), confirme la faible densité de la surcouche.

3. Etude de l'influence des phénomènes induits par ultrasons

Comme vu dans le Chapitre 6 : III : les ultrasons génèrent de nombreux effets lorsqu'ils se propagent en solution. Le but de cette section est de mieux comprendre les raisons de l'accélération sous ultrasons du procédé de greffage des molécules de C11SH sur or et de déterminer si cette accélération est due aux effets propres aux ultrasons. Comme décrit dans la partie A : chapitre 2 : V, l'influence de la température globale de la solution sur la formation de monocouches est faible. A fortiori, les expériences sont toutes réalisées sous flux d'air avec une température globale de solution constante. L'accélération n'est donc pas due à l'échauffement du milieu. Un des autres phénomènes importants induits par les US est le courant de convection, qui augmente l'agitation au sein de la solution et donc le transfert de masse. De manière générale, l'onde haute fréquence est grandement atténuée par le milieu, augmentant d'autant plus ce phénomène. Pour comprendre son influence, il est important de vérifier si la formation rapide de SAMs sous US est due à l'agitation. Pour notre montage, une vitesse d'agitation équivalente de 300 RPM est mesurée dans la partie 0I : 3c. La Figure 7.13 présente les voltamétries cycliques en solution aqueuse (10 mM $K_4Fe(CN)_6$ + 0,2 M Na_2SO_4) pour les échantillons d'or modifiés par C11SH pendant 3 heures en condition silencieuse, sous agitation mécanique (300 RPM) et sous irradiation ultrasonore.

Chapitre 7 : Auto-assemblage des alcanethiols sur or : influence des ultrasons haute fréquence sur la vitesse de modification

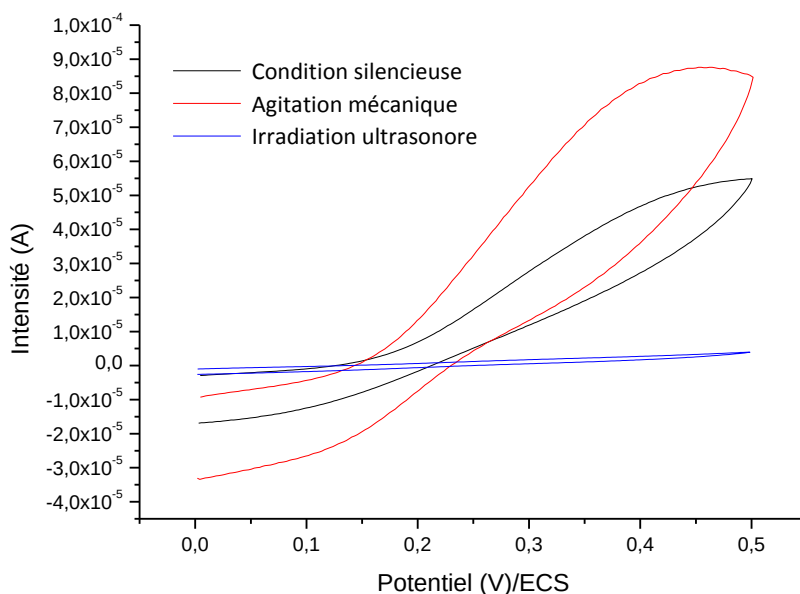


Figure 7.13 : Voltammogramme dans une solution aqueuse (10 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ + 0.2 M Na_2SO_4) pour les échantillons d'or modifiés pendant 3 heures en condition silencieuse (noir), sous agitation mécanique (rouge) et sous irradiation ultrasonore haute fréquence (bleu). Vitesse de balayage de 100 mV/s.

Les différents taux de blocage électrochimiques sont reportés au Tableau 7.5.

Tableau 7.5 : Taux de blocage électrochimique des échantillons d'or modifiés (3 heures en condition silencieuse, sous agitation mécanique et sous irradiation ultrasonore haute fréquence et 7 heures en condition silencieuse et sous agitation mécanique).

Taux de blocage électrochimique ($\pm 3\%$)			
Temps de modification	En condition silencieuse	Sous agitation mécanique	Sous US
3 heures	46%	13%	97%
7 heures	88%	52 %	

On peut constater que le taux de blocage électrochimique pour le greffage sous agitation mécanique est le plus faible (13 %), il en est de même pour le potentiel du pic d'oxydation (à 450 mV/ECS). Il semblerait que l'agitation mécanique ralentisse la formation des SAMs de C11SH. Pour vérifier ce résultat, la même expérience est réalisée avec un temps d'immersion de 7 heures en condition d'agitation mécanique (Figure 7.14).

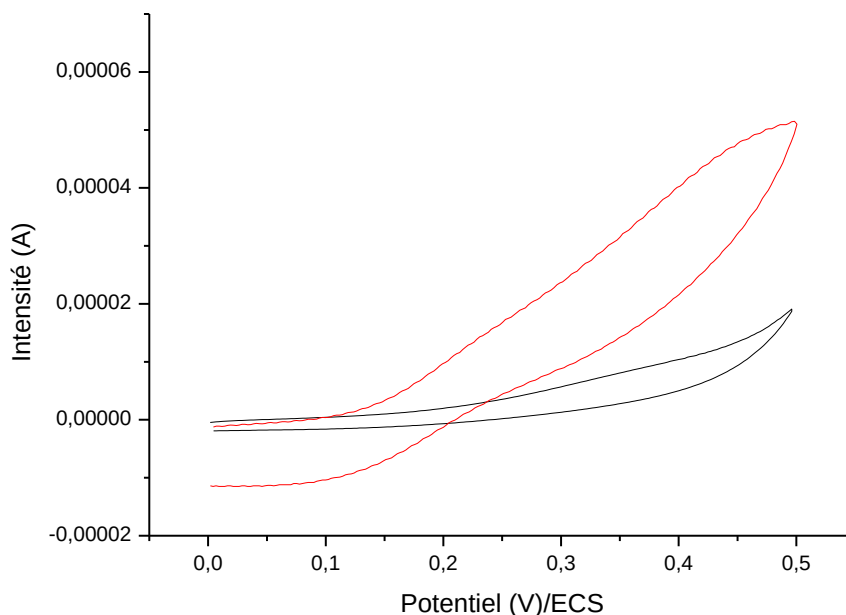


Figure 7.14 : Voltammétries cycliques dans une solution aqueuse (10 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ + 0.2 M Na_2SO_4) pour les échantillons d'or modifiés pendant 7 heures en condition silencieuse (noir), sous agitation mécanique (rouge). Vitesse de balayage de 100 mV/s.

Un taux de 52 % est relevé pour ce greffage, alors que ce taux est de 88% en condition silencieuse. Cela confirme que l'agitation du milieu défavorise le procédé de greffage des molécules de C11SH sur or. Par conséquent, la comparaison de l'utilisation d'ultrasons ou d'agitation mécanique dans les mêmes conditions convectives semble indiquer que les effets chimiques de l'irradiation peuvent être la contribution la plus importante. Effectivement, lors d'une des étapes du greffage des alcanethiols sur or, une rupture homolytique des liaisons S-H se produit, formant des radicaux $\text{R-S}\cdot$ qui interagissent et se lient à la surface métallique. Ainsi, la production d'espèces radicalaires par une activité ultrasonore peut probablement améliorer ce processus grâce à différents mécanismes de chimie radicalaire. A noter que les sommets des pics d'oxydation des deux courbes sont en dehors de la fenêtre électrochimique étudiée.

L'utilisation d'ultrasons haute fréquence pendant la modification accélère la cinétique de greffage de C11SH sur or. L'activité de cavitation s'est avérée être le mécanisme important dans l'activation des processus de greffage, par opposition à l'augmentation de la température et à la diffusion acoustique. Il reste à savoir si les ultrasons haute fréquence ont la même contribution sur le greffage d'acide hexadécylphosphonique sur acier inoxydable.

Chapitre 8 : Auto-assemblage d'acides phosphoniques sur acier 304 L

Ce chapitre est consacré à l'auto-assemblage des acides phosphoniques sur acier inoxydable 304L. Cela passe par un contrôle, post-modification, de l'état de surface des échantillons métalliques. A titre de comparaison, plusieurs acides alkylphosphoniques de différentes longueurs de chaîne (C4 à C16) seront utilisés. Pour chacun d'entre eux, l'évolution de la formation de la monocouche au cours du temps sera suivie par électrochimie. Dans le chapitre précédent, on a constaté que les ultrasons activent le greffage des thiols sur or. Ici on s'intéressera au greffage sous irradiation ultrasonore des molécules d'acide hexadécylphosphonique sur 304L. Comme précédemment, des analyses d'angle de goutte, de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), de spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de phase (PM-IRRAS) et de voltamétrie cyclique seront réalisées.

I : Préparation de surface et méthode de greffage

Les échantillons d'acier inoxydable 304 L (Goodfellow) sont enrobés dans une résine méthacrylate. Un polissage mécanique par un drap avec une taille de grains de 5 μm est effectué, pour enlever la couche d'oxyde native, diminuer la rugosité de l'échantillon et enlever la couche de contaminants présents en surface. Un nettoyage dans un bain à ultrasons (E-One 35 kHz) pendant 5 minutes est ensuite réalisé. Une couche d'oxyde est ensuite reformée grâce à une solution de HCl 35%, afin d'obtenir une nature surfacique constante et reproductible. La caractérisation de la surface par XPS est présentée Figure 8.1.

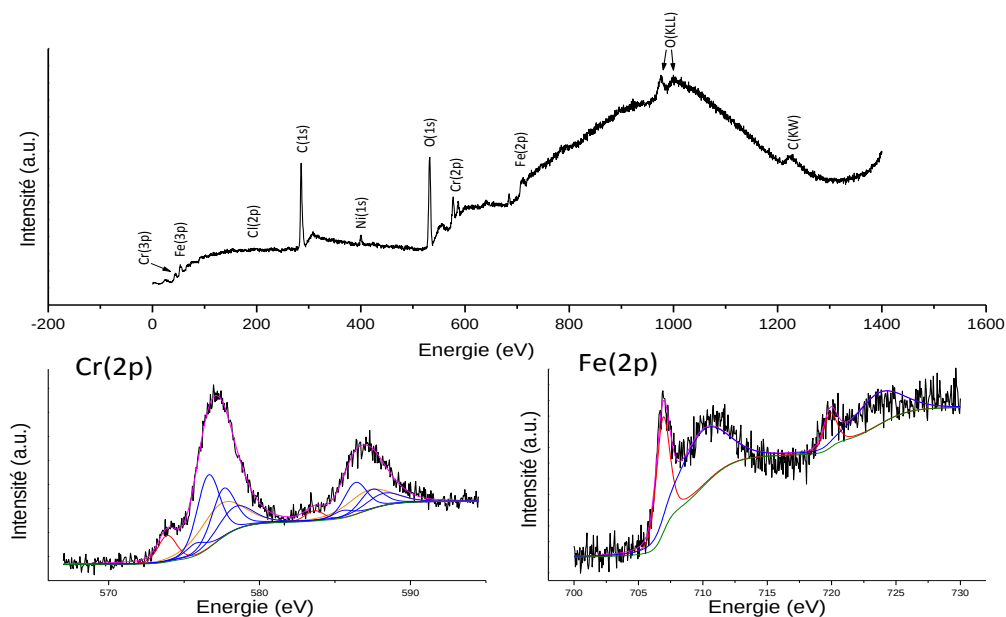


Figure 8.1 : Spectre XPS général et de cœur (chrome 2p et fer 2p) d'acier 304L après préparation de surface. Pour le spectre du Cr(2p) la composante rouge correspond au métal, la composante orange aux hydroxydes de chrome et les composantes bleues aux oxydes de chrome (III). Pour le spectre Fe(2p) la composante rouge correspond au métal et la composante bleu aux oxydes de fer(II).

On peut distinguer sur le spectre général les signaux du fer, du chrome, du carbone, du nickel, de l'oxygène caractéristiques du substrat. Mais il apparait aussi un signal Cl(2p) dû à l'oxydation par l'acide chlorhydrique. Le signal du chrome (2p) est divisé en plusieurs composantes, correspondant au métal, aux hydroxydes de chrome (III) et à l'oxyde de chrome (III). Pour le fer, il existe une composante pour le métal et une pour l'oxyde de fer (II). Les analyses XPS semblent démontrer qu'après le prétraitement des échantillons, il n'y a pas d'hydroxyde de fer en surface. Les positions des différents pics sont présentées dans le

Tableau 8.1. Les analyses XPS montrent que 66 % du fer présent en surface est sous la forme FeO. Pour le chrome, 65 % est sous forme de Cr_2O_3 et 27 % sous forme hydroxylé.

Tableau 8.1 : Position des pics XPS et ratios des signaux du chrome et du fer pour l'acier inoxydable 304L après préparation de surface.

Cr(2p)	Cr (eV)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ Et CrOOH (eV)	Cr_2O_3 (eV)	Cr_2O_3 (eV)	Cr_2O_3 (eV)	Cr_2O_3 (eV)	$\text{Cr}_{\text{hydroxyde}}/\text{Cr}_{\text{total}}$	$\text{Cr}_{\text{oxyde}}/\text{Cr}_{\text{total}}$
Nu	573.9	577.9	575.8	576.6	577.6	578.4	0,27	0,65
Fe(2p)	Fe (eV)	FeO (eV)					$\text{FeO}/\text{Fe}_{\text{total}}$	
Nu	706.9	709.9					0,66	

Une fois préparés, les échantillons sont immergés dans les solutions de modification (5 mM de l'acide phosphonique dans 50 ml d'éthanol absolu) durant un temps défini. Ils sont ensuite rincés à l'éthanol 96 % puis à l'eau distillée et séchés sous flux d'argon. Les différentes analyses sont effectuées à la suite de toutes ces étapes.

II : Influence du temps de modification et de la longueur de la chaîne carbonée

Quatre acides phosphoniques différents sont utilisés. Ils possèdent le même groupement d'accroche ($-\text{PO}(\text{OH})_2$) et la même fonction de terminaison ($-\text{CH}_3$), seul le nombre de groupes (CH_2) de la chaîne carbonée est différent. Les acides butylphosphonique (C4P), octylphosphonique (C8P), décylphosphonique (C10P) et hexadécylphosphonique (C16P) (Figure 8.2) sont greffés pendant 2, 8 ou 16 heures sur acier inoxydable 304 L.

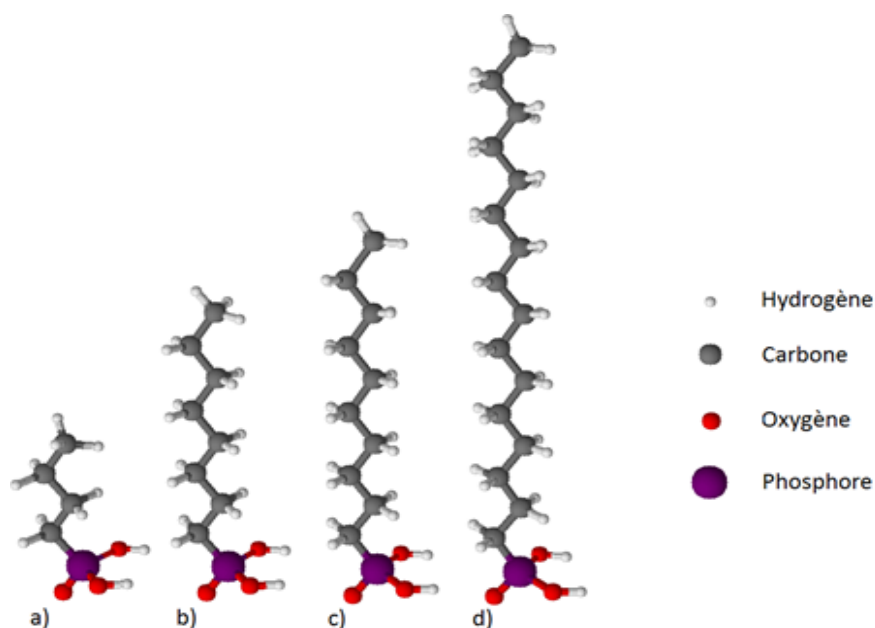


Figure 8.2 : Structures moléculaires des acides alkylphosphoniques étudiés : (a) acide butylphosphonique, (b) acide octylphosphonique, (c) acide décylphosphonique, (d) acide hexadécylphosphonique.

Les chaînes carbonées des couches auto-assemblées isolent la surface du substrat. Cette isolation dépend fortement de la structure de la couche greffée et de la compacité de cette dernière. Cependant, même à travers une SAM exempte de défauts et recouvrant entièrement la surface, les électrons peuvent être acheminés par effet tunnel. Ce courant est atténué par l'épaisseur (et donc la longueur de chaîne) du dépôt. En ce qui concerne les multicouches,

Gretic *et al.* [114] ont montré que les mesures électrochimiques ne sont pas affectées quand les couches supplémentaires formées comportent des défauts ou une faible compacité.

Des mesures de voltamétrie cyclique sont effectuées en solution aqueuse contenant une sonde redox de ferrocyanure de potassium ($K_4Fe(CN)_6$) à 5mM et du sulfate de sodium (Na_2SO_4) à 0,2 M. Une électrode de référence au sulfate mercureux est employée (ESM = 640 mV/ESH) ainsi qu'une contre électrode de platine ; l'électrode de travail est une plaque d'acier inoxydable de surface contrôlée ($0,79\text{ cm}^2$). Tous les voltamogrammes cycliques sont réalisés avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

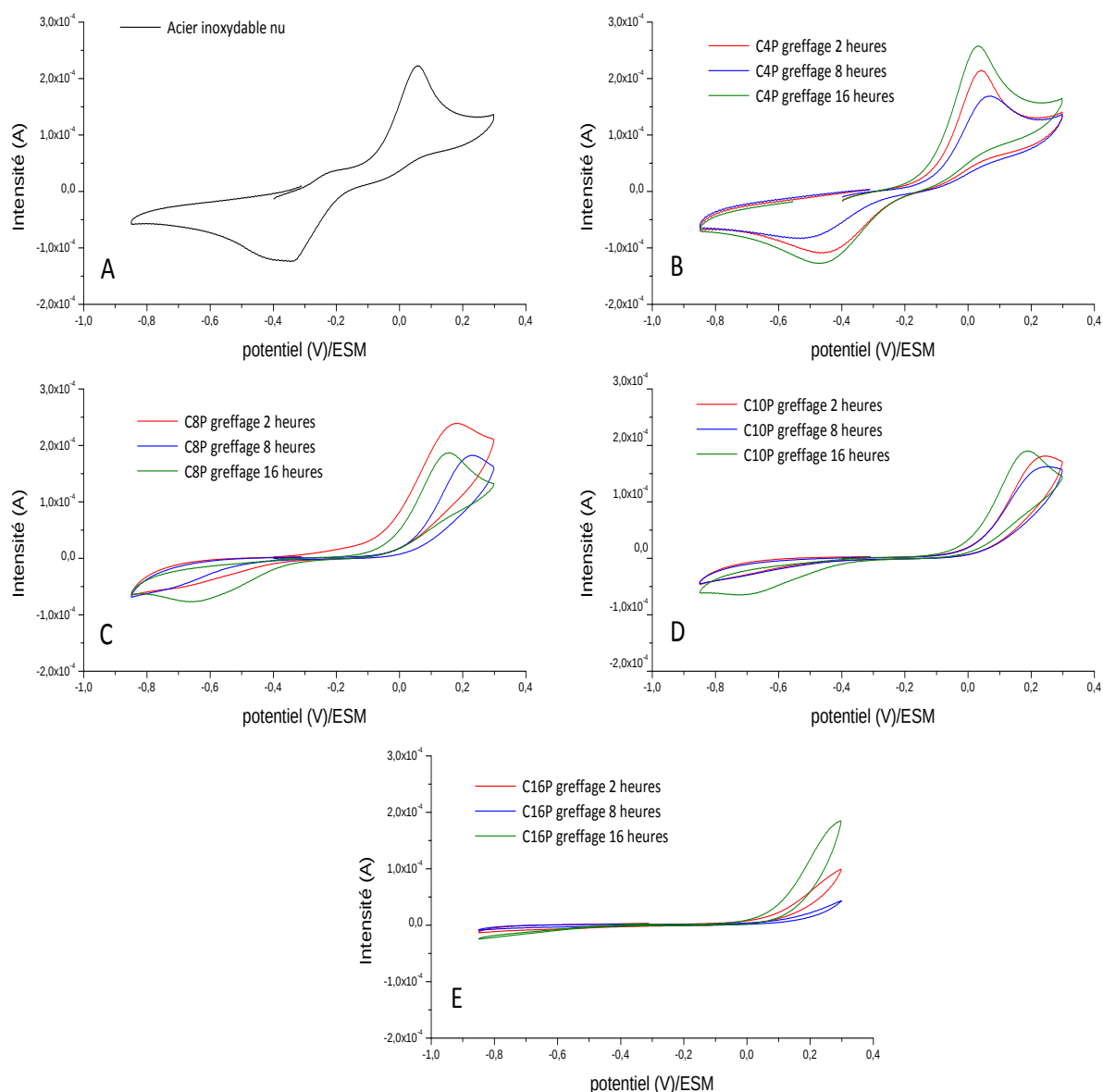


Figure 8.3 : Voltamétries cycliques dans une solution aqueuse (5mM $K_4Fe(CN)_6$ + 0,2M Na_2SO_4) de A) l'acier inoxydable nu, B) l'acier 304L modifié avec du C4P, C) l'acier 304L modifié avec du C8P, D) l'acier 304L modifié avec du C10P, E) l'acier 304L modifié avec du C16P.. Vitesse de balayage : 100mV/s.

Le taux de blocage électrochimique est calculé en utilisant l'équation du chapitre précédent (équation 23). Plus la longueur de la chaîne carbonée d'une molécule est courte plus les électrons passent facilement à travers par effet tunnel, c'est pourquoi il n'est pas possible de comparer deux revêtements réalisés à partir de molécules différentes. La Figure 8.3 expose les voltamétries cycliques pour les échantillons modifiés par les différents C_nP pour divers temps de greffage. Les taux de blocage électrochimique résultant sont présentés dans le Tableau 8.2

Tableau 8.2 : Taux de blocage électrochimique (calculés avec l'équation (23)) pour les échantillons modifiés par les différents acides phosphoniques pendant 2h, 8h et 16h.

C _n P	Taux de blocage électrochimique (± 2.5%)		
	2 heures	8 heures	16 heures
C16P	71 %	92%	68%
C10P	61%	63%	48%
C8P	37%	56%	42%
C4P	22%	34%	4%

Comme attendu, un signal redox est observé pour l'acier nu, correspondant à l'oxydation du complexe Fe(CN)₆⁴⁻ (à 60 mV/ESM) et à la réduction inverse (à -340 mV/ESM). Après la modification de surface, des changements dans les signaux électrochimiques apparaissent. Les molécules formant les monocouches vont isoler électriquement l'acier inoxydable et réduire le transfert d'électrons. Pour l'acide C4P, Figure 8.3 (B), l'intensité du courant varie suivant le temps de modification : elle est minimale pour 8 heures d'immersion et maximale pour 16 heures avec des taux de blocage électrochimique de 34 % et 4 %, respectivement. La séparation des pics d'oxydation et de réduction de chaque courbe suit cette tendance puisqu'elle passe de 490 mV pour 2 heures de modification à 590 mV pour 8 heures avant de revenir à 500 mV pour 16 heures. Le recouvrement est donc maximal et la cinétique des électrons traversant le revêtement est minimale lors du greffage pendant 8 heures. Pour les acides C8P et C10P, Figure 8.3 (C) et (D) respectivement, les voltamétries cycliques montrent que le temps de modification optimal est également de 8 heures. Effectivement, l'intensité de courant diminue et la séparation des pics redox (970 mV pour les C8P et 1050 mV pour les C10P) ainsi que le taux de blocage électrochimique sont à leur maximum pour cette durée. Pour un greffage plus long (16 heures) les SAMs semblent se désorganiser, menant à l'apparition de défauts dans le revêtement, permettant aux électrons de passer. Cette déstabilisation des monocouches peut être due à l'augmentation des espèces physisorbées sur la surface, soit de manière anarchique, soit sous forme d'îlots de multicouches. Comme expliqué précédemment (Chapitre 1.7.c), les multicouches provoquent des changements d'inclinaison des chaînes carbonées, conduisant à

la formation de plusieurs structures au sein d'un même édifice. Si la première monocouche est touchée par ces changements de configuration, cela peut entraîner la formation de trous dans celle-ci, amenant à la formation de plus d'espace d'interaction et donc de transfert d'électrons entre la solution et le substrat. Pour la modification pendant 16 heures, mis à part pour l'acide C8P, la déstabilisation des monocouches entraîne des courants plus élevés que pour un greffage de 2 heures. Pour l'acide C16P, aucun pic n'est visible, en raison du fort caractère isolant du revêtement. Cependant l'intensité du courant varie suivant le temps d'immersion du substrat. On retrouve la même tendance que pour les autres acides phosphoniques : un recouvrement optimal au bout de 8 heures puis une désorganisation de la monocouche pour 16 heures d'immersion. En comparant les voltamétries cycliques pour les quatre longueurs de chaîne, on observe les effets des longueurs de chaînes. L'augmentation du nombre de carbones se traduit par des courants électrochimiques présentant des intensités de courant moins importantes et des intervalles entre les pics anodiques et cathodiques plus importants. La Figure 8.4 montre les voltamétries cycliques de l'acier nu et des échantillons modifiés par les différents acides C_nP pour 8 heures d'immersion.

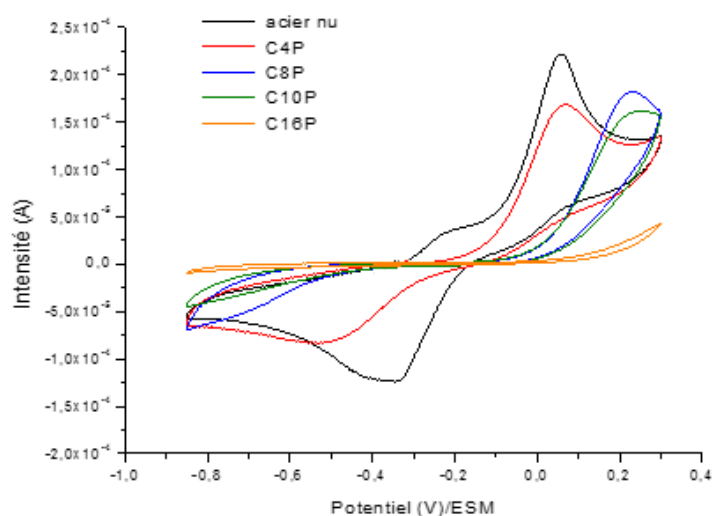


Figure 8.4 : Voltamétries cycliques dans une solution aqueuse de 5 mM $K_4Fe(CN)_6$ + 0,2 M Na_2SO_4 pour l'acier nu (noir) et les échantillons modifiés pendant 8 heures par du C4P (rouge), du C8P (bleu), du C10P (vert) et du C16P (orange). Vitesse de balayage : 100mV/s

III : Greffage de l'acide hexadécylphosphonique sur acier 304L sous irradiation ultrasonore.

Dans la section précédente, nous avons pu montrer que l'auto-assemblage des molécules de C16P sur acier inoxydable est efficace pour fournir des surfaces isolantes à l'égard du transfert d'électrons. Le temps de modification pour un taux de blocage électrochimique optimal est de 8 heures, un temps trop long dans le cas d'applications industrielles. Dans le but de rendre ce revêtement industrialisable, nous avons cherché à étudier les effets des US haute fréquence lors de la modification de la surface par des molécules de C16P. Les couches sont greffées sur acier inoxydable dans une solution à 5 mM de C16P dans l'éthanol absolu pendant 30 min, 1 heure et 2 heures sous irradiation ultrasonore. A titre de comparaison, des échantillons en condition silencieuse sont réalisés avec les mêmes temps de modification. Le suivi électrochimique in-situ n'étant pas réalisé pour le greffage des acides alkylphosphoniques, les modifications des substrats sont effectuées directement dans le sonoréacteur (sans le becher de 8 ml) avec un volume de 120 ml. Une puissance moins importante que pour le greffage des thiols sur or est alors utilisée durant cette étude. Dans ces conditions, les mesures de calorimétrie montrent une puissance transmise de 5,9 W (Figure 8.5).

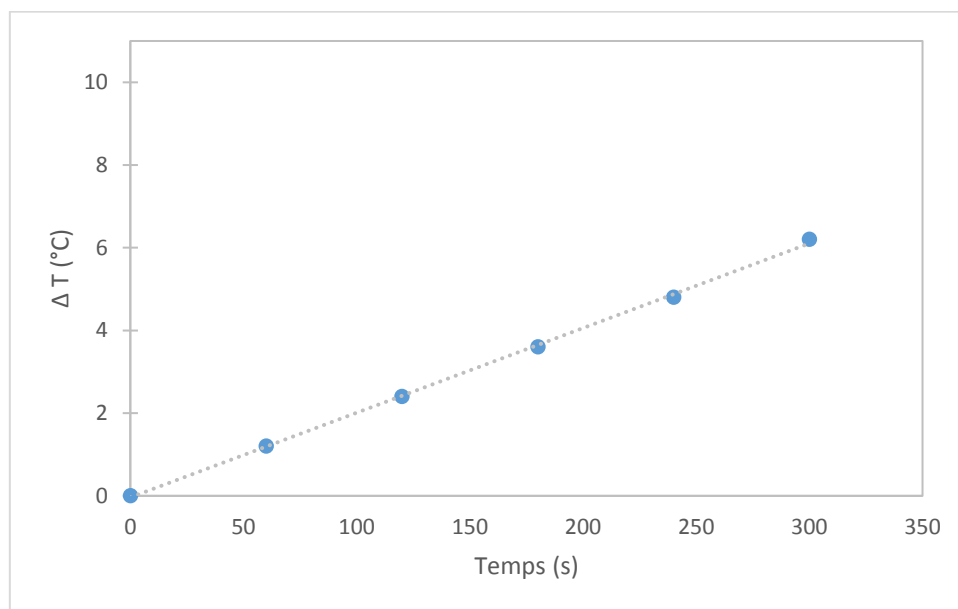


Figure 8.5 : Courbe de calorimétrie à 575 kHz pour la puissance utilisée pour le greffage de l'acide C16P sur acier 304L

1. Caractérisation par électrochimie

La Figure 8.6 montre les voltamétries cycliques des échantillons d'acier modifiés par l'acide C16P, obtenues avec une solution aqueuse à 5 mM $K_4Fe(CN)_6$ et 0.2 M de Na_2SO_4 .

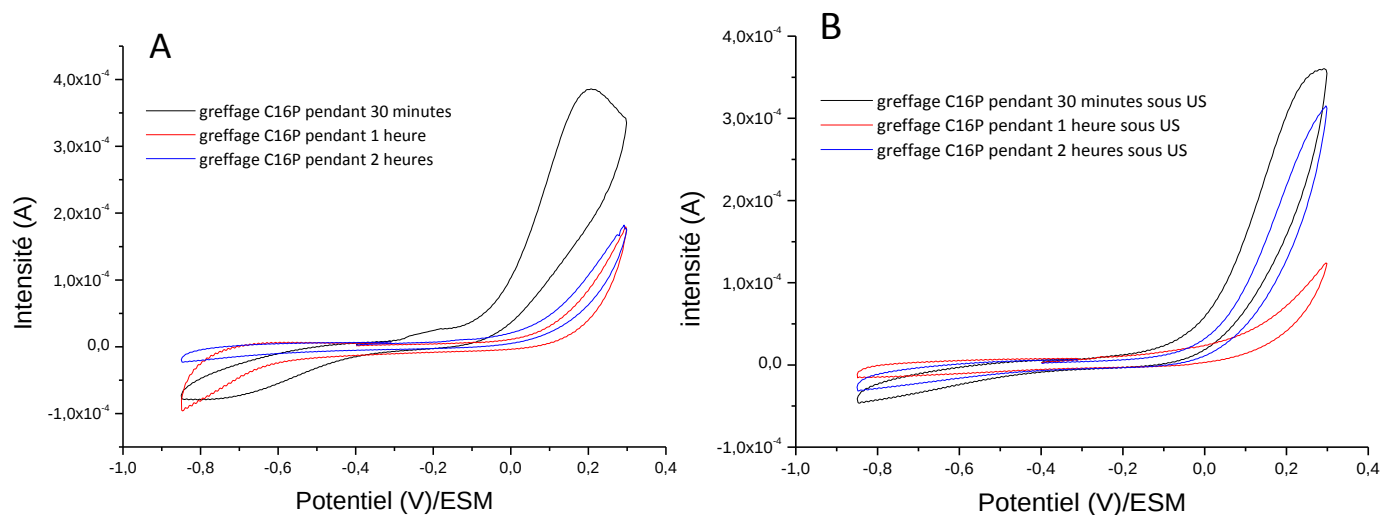


Figure 8.6 : Voltamétries cycliques dans une solution aqueuse (5 mM $K_4Fe(CN)_6$ + 0,2M Na_2SO_4) pour l'acier 304L nu et l'acier modifié avec de l'acide C16P en condition silencieuse (A) et sous irradiation ultrasonore (B). Balayage à 100 mV/s

Le Tableau 8.3 présente le taux de blocage électrochimique des différents échantillons. En condition silencieuse (Figure 8.6 A), pour 30 minutes d'immersion dans la solution de C16P, la couche greffée réduit le transfert d'électron, amenant à une cinétique électrochimique plus lente et à une diminution du courant de réduction. Le pic d'oxydation est cependant toujours présent mais une augmentation du potentiel d'oxydation est observée, il apparaît à 210 mV/ESM (pour rappel il est à 60 mV/ESM pour l'acier nu). Le signal apparaît aplati ce qui traduit un passage des électrons cinétiquement plus lent que celui avec l'acier nu (Figure 8.4). Pour ce temps de modification le recouvrement est donc faible et non-homogène. Quand le temps d'immersion augmente à 1 heure, le blocage de la surface augmente drastiquement à 67 % (Tableau 8.3). Le signal électrochimique de l'échantillon montre la disparition de l'oxydation et de la réduction, du moins dans la fenêtre électrochimique choisie, en raison des propriétés isolantes des couches de C16P déposées. Par conséquent, on peut dire que la plupart des processus de greffage des couches de C16P sur l'acier inoxydable se produisent entre 30 min et 1 heure de modification. Ce phénomène est en outre augmenté durant l'heure suivante, (greffage de 2 heures). En condition silencieuse, le taux de blocage de la surface continue d'augmenter jusqu'à atteindre 71 %.

Tableau 8.3 : Taux de blocage électrochimique pour les échantillons d'acier modifié en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.

Taux de blocage électrochimique ($\pm 0.5 \%$)		
Temps de modification	Condition silencieuse	Sous US
30 minutes	3%	28%
1 heure	67 %	78%
2 heures	71%	46%

La Figure 8.6 B expose les mêmes expériences pour une modification réalisée sous irradiation ultrasonore haute fréquence. Les voltamétries cycliques prouvent que lorsque la solution de modification est soumise à une onde ultrasonore, il est possible de greffer les acides phosphoniques sur acier inoxydable. Effectivement, tous les échantillons montrent une diminution importante de l'électroactivité, mettant en évidence la présence de couches de C16P sur la surface. A fortiori, il semble que les US activent le greffage de ces SAMs. Si l'on compare les résultats obtenus pour les échantillons modifiés pendant 30 min avec et sans US, on peut voir que les couches formées sous sonification isolent plus fortement que celles greffées en condition silencieuse. Le taux de blocage est de seulement 3% pour 30 min dans les conditions classiques tandis que ce taux atteint 28 % pour le même temps d'immersion avec irradiation ultrasonore. Cette tendance continue avec une modification de 1 heure. Le blocage électrochimique de la surface est de 78 % sous US, alors qu'il est de 67 % en condition silencieuse, comme mentionné plus tôt. Ainsi, la cinétique d'adsorption de l'acide C16P sous US haute fréquence est supérieure à celle obtenue en condition silencieuse. Pour le potentiel d'oxydation du greffage sous US uniquement celui de la modification pendant 30 minutes est visible (280 mV/ESM) dans la fenêtre électrochimique étudiée. Le phénomène est grandement accentué pendant les 30 premières minutes de modification et continue pour les 30 minutes suivantes. Pour une modification plus longue, les effets semblent s'inverser, pour 2 heures de modification sous sonication, le blocage de surface baisse drastiquement à 46 %. On peut aussi voir que le taux de blocage électrochimique, pour 1 heure de modification sous US est plus grand que celui de l'échantillon modifié pendant 2 heures en condition classique. Il semble qu'après avoir atteint un recouvrement critique de la surface, la couche adsorbée se dégrade partiellement. En condition silencieuse, les processus d'adsorption et d'organisation se

poursuivent lentement après une modification de 1 h. Néanmoins une fois le temps de greffage optimal atteint (8 heures), une dégradation des couches préalablement adsorbées est observée, comme sous irradiation ultrasonore. Ce phénomène de désorption des molécules lors de temps de greffage élevés est observé dans de nombreuses publications, mais aucune théorie à ce jour ne permet d'expliquer ce comportement.

2. Angle de contact

Tout comme pour les undecanethiols C11SH, la chaîne carbonée aliphatique de l'acide C16P, donne un caractère hydrophobe à la surface du substrat. Les valeurs d'angle de contact de l'eau nous renseignent sur l'homogénéité et la compacité des couches formées. Le Tableau 8.4 montre les résultats pour les échantillons d'acier modifié par C16P pour les différents temps de modification avec et sans irradiation par US.

Tableau 8.4 : Angles de contact pour les échantillons modifiés par l'acide C16P en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.

Angles de contact ($\pm 2^\circ$)		
Acier 304 L nu	82°	
Temps de modification	Condition silencieuse	US
30 minutes	95°	100°
1 heure	98°	108°
2 heures	108°	97°

L'acier nu conduit à un angle de 82° tandis que la présence de C16P va augmenter l'angle vers des valeurs supérieures à 90° (hydrophobe). La tendance est la même que pour les résultats électrochimiques. Dans les conditions silencieuses, les angles de contact augmentent progressivement pendant les 2 h de modification, passant de 95° à 108°. En cas d'irradiation par ultrasons haute fréquence, les couches atteignent leurs propriétés optimales pour 1 h de modification (angle de contact = 108°), puis une diminution est observée pour l'heure suivante (angle de contact = 97°). Ces résultats étayent le fait que pour le greffage de l'acide C16P sous sonication, le temps de modification optimal est d'environ 1 h (hydrophobicité plus importante). Des propriétés similaires (c'est-à-dire un angle de contact de 108°) sont observées pour la modification de 2 h dans des conditions silencieuses et 1 h sous US. On peut remarquer que

pour ces deux maxima, les valeurs des angles de contact sont supérieures à celles trouvées pour les maxima lors du greffage des molécules de C11SH (102° et 103°). Les couches de C16P semblent être plus compactes et/ou homogènes que les couches de C11SH.

3. PM-IRRAS

Des analyses de PM-IRRAS dans la zone d'absorption des liaisons C-H aliphatiques sont réalisées sur les échantillons préparés avec le même appareillage que pour le chapitre précédent mais avec un ajustement de l'angle d'incidence du rayon à 75°, afin que le signal infrarouge reçu par le détecteur soit le plus élevé possible (changement de substrat). Les spectres correspondants sont présentés Figure 8.7.

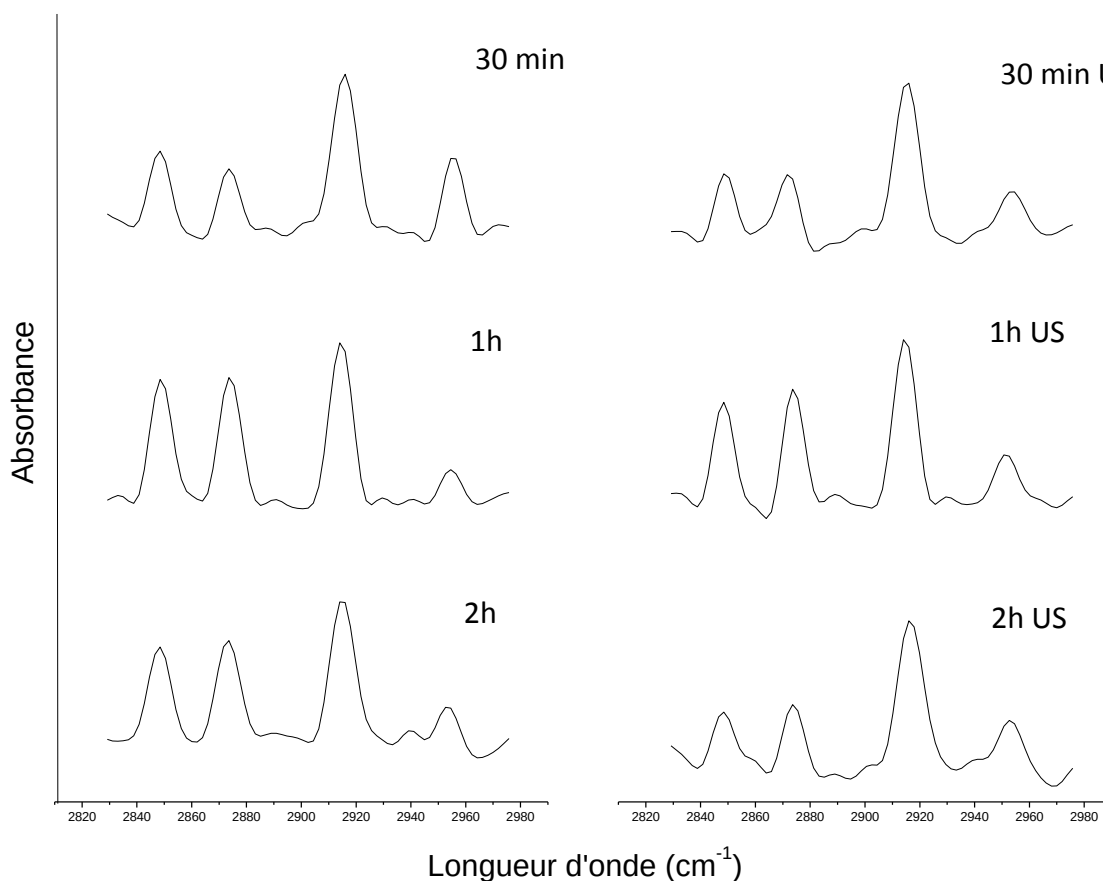


Figure 8.7 : Spectre infrarouge des échantillons modifiés par les C16P en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.

Comme précédemment les valeurs des fréquences des bandes asymétriques et symétriques de CH₂ et CH₃ informent sur l'organisation des couches analysées. Pour les SAMs d'acides phosphoniques greffées sur oxyde de métal, une grande disparité pour la position de la bande ν_s (CH₂) est observée dans la littérature. Néanmoins, on considère que la couche est organisée

et compacte quand $\nu_s(\text{CH}_2)$ est inférieur à 2850 cm^{-1} et $\nu_a(\text{CH}_2)$ inférieur à 2918 cm^{-1} [95,106]. Le Tableau 8.5 présente la fréquence d'absorption pour tous les échantillons.

Tableau 8.5 : Position de bandes infrarouges ($\pm 1\text{ cm}^{-1}$) et rapport d'intensité de la vibration symétrique des CH_2 et du CH_3 pour des échantillons modifiés par C16P en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.

Temps de modification	$\nu_s(\text{CH}_2)$ ($\pm 1\text{ cm}^{-1}$)	$\nu_s(\text{CH}_3)$ ($\pm 1\text{ cm}^{-1}$)	$\nu_a(\text{CH}_2)$ ($\pm 1\text{ cm}^{-1}$)	$\nu_a(\text{CH}_3)$ ($\pm 1\text{ cm}^{-1}$)	$I\nu_s(\text{CH}_2)/I\nu_s(\text{CH}_3)$
30 min	2849	2874	2916	2953	1,39
1h	2849	2874	2914	2953	1,04
2h	2849	2874	2914	2953	0,99
30 min US	2849	2874	2916	2953	1,05
1h	2849	2874	2914	2953	0,98
2h	2849	2874	2916	2953	1,01

Pour les deux méthodes de greffage, les bandes $\nu_s(\text{CH}_2)$ ressortent à 2849 cm^{-1} quel que soit le temps de modification. Au bout de 30 minutes de greffage, on a donc déjà un revêtement bien organisé. Pour les elongations asymétriques des CH_2 , une diminution de leur position est révélée pendant la première heure, passant de 2916 cm^{-1} à 2914 cm^{-1} quelle que soit la méthode de greffage. Cette différence est symptomatique d'une augmentation de la densité et de l'organisation du matériau au cours de la première heure. La valeur de 2914 cm^{-1} correspond à celle trouvée pour des alcanes cristallins. Ces matériaux sont considérés comme ayant un haut degré d'organisation avec un taux élevé de chaînes carbonées en conformation all-trans [163]. Les bandes des CH_3 ont des fréquences d'absorption similaires pour tous les échantillons ($\nu_a(\text{CH}_3) = 2953\text{ cm}^{-1}$ et à $\nu_s(\text{CH}_3) = 2874\text{ cm}^{-1}$).

Comme pour le thiol C11SH, le rapport d'intensité des bandes $\nu_s(\text{CH}_2)$ et $\nu_s(\text{CH}_3)$ permet de nous renseigner qualitativement sur l'orientation de la monocouche [160]. Les résultats pour chaque échantillon sont présentés dans le Tableau 8.5 (dernière colonne). L'angle d'incidence du rayon infrarouge n'est pas le même lors du greffage des undécane-thiol et des C16P. Il n'est donc pas possible de confronter les deux revêtements. Néanmoins, il est possible de comparer les couches de C16P entre elles. Pour les deux modes de greffage, une diminution du ratio est observée avec l'augmentation du temps de modification. En condition silencieuse ce ratio passe de 1,39 pour 30 minutes de greffage à 0,99 pour 2 heures. Cette tendance est en adéquation avec les résultats obtenus précédemment, à savoir une meilleure organisation et une densification de la monocouche avec le temps de greffage. Sous US, le ratio passe de 1,05 pour 30 min à 0,98 pour 1 heure de greffage, puis à 1,01 pour 2 heures. Comme pour les analyses

d'angle de contact, il semblerait que sous US, l'organisation des molécules de C16P soit meilleure pour 1 heure de modification que pour 2 heures. Pour les deux méthodes de greffage, il est important de noter que les rapports d'intensité des bandes ν_s (CH₂) et ν_s (CH₃) ont des minima de valeurs proches, indiquant une organisation similaire pour un greffage de 2 heures en condition silencieuse et 1 heure sous irradiation ultrasonore.

4. XPS

Afin de comparer la composition élémentaire des éléments présents en proche surface, des analyses XPS sont réalisées sur les différents échantillons. Les mesures sont opérées dans les mêmes conditions que lors du greffage du thiol C11SH. Tous les spectres acquis ont montré la présence de signaux P2p, P2s et C1s, confirmant le greffage des couches de l'acide C16P sur le substrat. La Figure 8.8 montre les signaux C1s pour l'acier nu et modifié par C16P pendant 30 min, 1 heure et 2 heures dans des conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore.

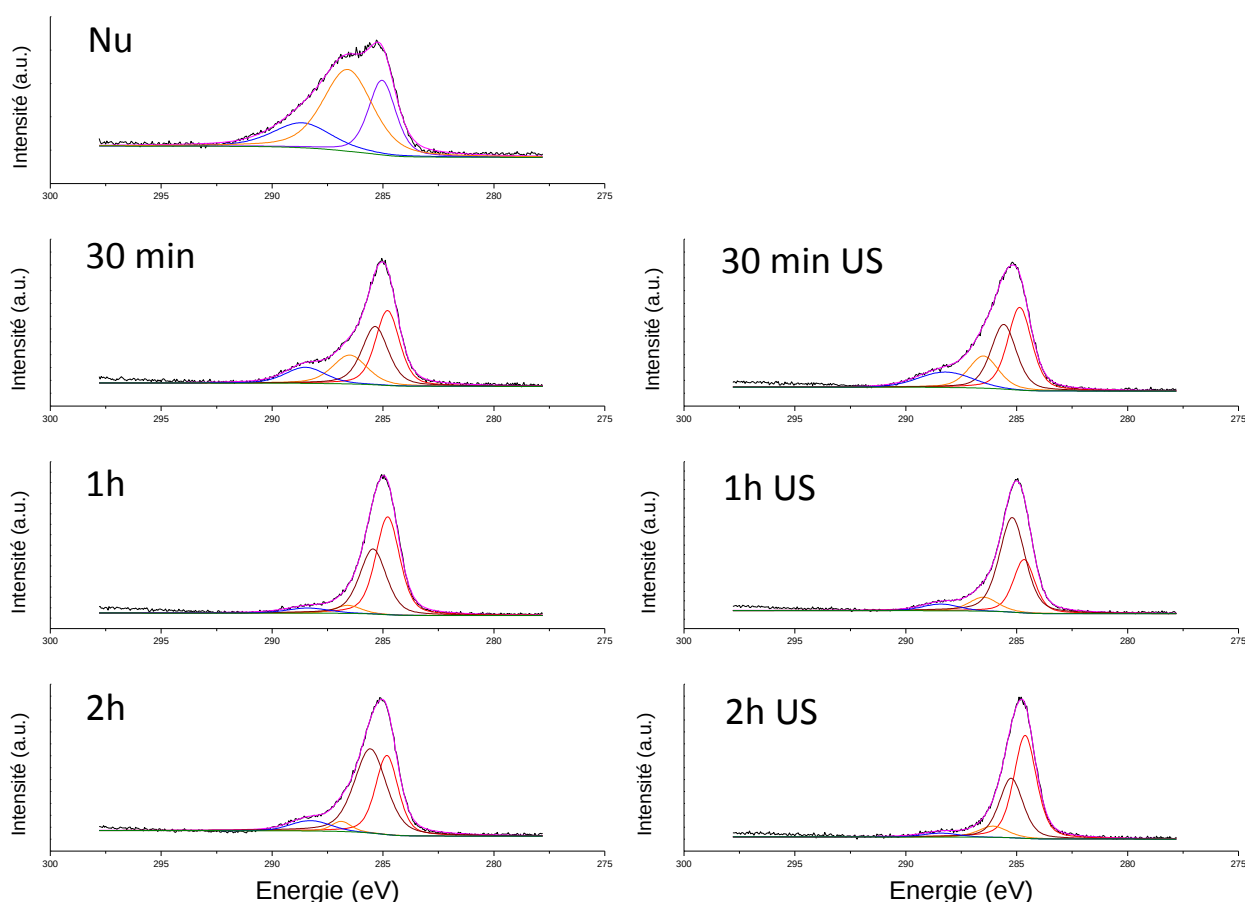


Figure 8.8 : Spectres XPS C1s pour l'acier nu et modifié par l'acide C16P pendant 30 min, 1 heure et 2 heures dans des conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore. Rouge clair : la composante C-H,C-C, rouge foncé : la composante

Chapitre 8 : auto-assemblage d'acides phosphoniques sur acier 304L

C-H,C-C multicouches, orange : la composante C-OH, bleu : la composante O-C=O magenta : la superposition des composantes. La composante violette correspond aux C-H,C-C présents sur l'échantillon nu.

Pour l'acier nu le signal est divisé en trois composantes. La plus importante à $285,0 \pm 0,1$ eV, est attribuée aux carbones aliphatiques. Les autres centrées à 286,5 et $288,4 \pm 0,1$ eV sont attribuées aux groupes C-O et O-C=O de la contamination de surface en raison de l'exposition à l'air. Le rapport $C_{\text{aliphatiques}}/C_{\text{total}}$ est de 0,27 (Tableau 8.6). Par contre pour les échantillons greffés, un déplacement du pic des carbones aliphatiques est observé, passant à $284,8 \pm 0,1$ eV, correspondant à l'énergie des chaînes alkyl habituellement trouvées pour les SAMs [121]. Une autre composante apparait à $285,4 \pm 0,1$ eV, celle-ci est caractéristique de la présence de surcouches sur les substrats [164]. Pour le greffage sous condition silencieuse, le rapport $C_{\text{multicouches}}/C_{\text{total}}$ augmente avec le temps d'immersion passant de 0,32 pour 30 minutes à 0,54 pour 2 heures. Sous irradiation ultrasonore, ce rapport atteint un maximum (0,58) pour une 1 heure de modification. Pour 2 heures, le rapport diminue à 0,34. Il semblerait que pour les deux méthodes de greffage, les acides phosphoniques forment des multicouches sur acier inoxydable 304 L. De plus, la proportion de ces surcouches dans le revêtement suit la tendance trouvée par les mesures électrochimiques, selon laquelle lors du greffage en condition normale une densification (et/ou un épaissement) des SAMs est observée quand le temps d'immersion augmente, alors que sous US la densification est maximale pour 1 heure de modification. Ces spectres montrent aussi la diminution des carbones oxygénés (C-OH et O-C=O) avec le temps de modification, comme si la contamination de surface était progressivement éliminée pendant la modification.

Tableau 8.6 : Proportion de chaque composante du signal XPS C1s pour l'acier nu et modifié par des C16P pendant 30 min, 1 heure et 2 heures dans des conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore.

Pics	C-H, C-C	C-OH	O-C=O	
Energie (eV)	$285,0 \pm 0,1$	$286,5 \pm 0,1$	$288,4 \pm 0,1$	
Nu	27 %	54%	19 %	
Pics	C-H, C-C	C-OH	O-C=O	C-H, C-C multicouches
Energie (eV)	$284,8 \pm 0,1$	$286,5 \pm 0,1$	$288,4 \pm 0,1$	$285,4 \pm 0,1$
30 min	36 %	20 %	12 %	32 %
1h	51 %	5 %	5 %	39 %
2h	36 %	6 %	4 %	54 %
30 min US	38 %	18 %	13 %	31 %
1h US	27 %	10 %	5%	58 %
2h US	56 %	7 %	3 %	34 %

L'échantillon nu ne présente aucun signal dans les deux zones des énergies de liaison attribuées aux phosphores (P2p et P2s), contrairement aux échantillons modifiés par C16P. Comme observé dans les études précédentes [165,166], le signal P2p est séparé en deux composantes: l'une centrée à $133,0 \pm 0,1$ eV pour les groupes phosphoniques greffés chimiquement sur la surface métallique (-P-O-Metal) et l'autre centrée à $133,9 \pm 0,1$ eV pour les groupes phosphoniques libres (-PO(OH)₂) uniquement physiquement adsorbés à la surface. La Figure 8.9 expose les spectres XPS P2p des différents échantillons modifiés. Dans tous les cas, les deux composantes sont clairement présentes, démontrant que les couches adsorbées ne sont pas seulement une monocouche fortement chimisorbée, mais qu'une partie non négligeable est physisorbée à la surface sous forme d'alkylphosphoniques libres.

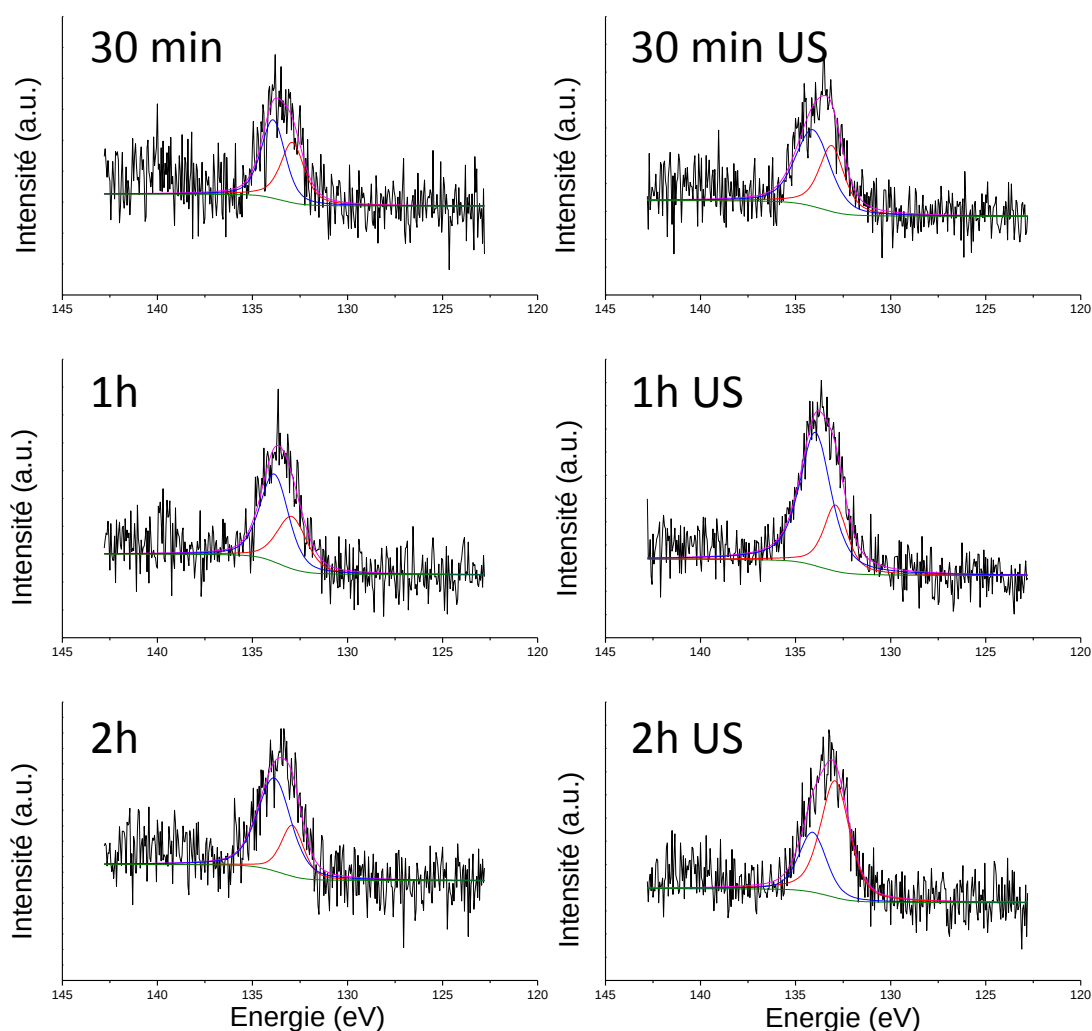


Figure 8.9 : Spectres XPS P2p des échantillons d'acier modifié par l'acide C16P dans des conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore. Rouge clair : la composante P-O-M, bleu : la composante PO(OH)₂, magenta : la superposition des composantes.

Le Tableau 8.7 montre la part prise par les espèces chimisorbées pour tous les échantillons modifiés par l'acide C16P. En effet, il est très intéressant de corréler ce rapport avec les conditions de greffage et les résultats trouvés pour les spectres XPS C1s. Dans des conditions silencieuses, le ratio diminue constamment de 0,45 à 0,27. Cela peut s'expliquer par la formation de surcouches physisorbées de plus en plus épaisses et denses sur le substrat. Pour les échantillons élaborés sous ultrasons, la part de C16P physisorbées est la plus importante (ratio plus faible) lors de la modification pendant 1 h. Cela montre, comme les analyses précédentes, un accroissement et une densification des surcouches présentes sur la monocouche pour cette durée de greffage. Les différents effets de la cavitation (microjets, formation de radicaux, échauffement localisés, etc.) pourraient expliquer en partie cette activation permettant la formation rapide de multicouches de C16P sur l'acier inoxydable. Cependant, le rapport $P_{\text{chimisorbés}} / P_{\text{total}}$ augmente à 0,68 pour 2 h d'immersion sous ultrasons, traduisant une dégradation progressive des couches de C16P. Il est très intéressant de noter que les résultats XPS, en particulier l'analyse des groupes phosphoniques chimisorbés, sont en parfaite concordance avec les résultats de l'électrochimie, montrant un lien étroit entre la formation de surcouches et le blocage électrochimique de la surface. Comme pour les alcanethiols, il est normalement possible de calculer l'épaisseur du revêtement en comparant les intensités des signaux du substrat, ici les Fe2p. Néanmoins, les résultats obtenus sont très disparates et peu cohérents, allant jusqu'à des valeurs d'épaisseur négative (Tableau 8.7). Par conséquent les mesures d'épaisseur des couches de C16P ne seront pas développées.

Tableau 8.7 : Rapport des groupes -P-O-Metal (énergie de liaison = $133,0 \pm 0,1$ eV) sur le signal P2p total et épaisseurs calculées par XPS pour les échantillons C16P obtenus dans des conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore.

	30 min	1h	2h	30 min US	1h US	2h US
$P_{\text{chimisorbés}}/P_{\text{total}}$	0,45	0,38	0,27	0,40	0,27	0,68
d (Å)	-1,3	6,4	6,6	8,0	7,1	-7,3

Conclusion partie B

La propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu liquide entraîne de nombreuses conséquences, qui peuvent être divisées en deux catégories. Les effets primaires, comme par exemple les effets thermiques, les courants de convection et la cavitation acoustique sont directement liés à la propagation de l'onde. Les effets secondaires quant à eux sont la conséquence des effets primaires. On y classe la sonolyse, la sonoluminescence, les ondes de chocs et microjets.

Les études de modification de métaux par des SAMs sous irradiation ultrasonore ont montré que la propagation d'une onde ultrasonore haute fréquence dans la solution entraîne un changement dans la cinétique de greffage de ces revêtements. Dans un premier temps l'étude est focalisée sur le système undécane-thiol/or. La comparaison du greffage sous ultrasons avec celui usuellement utilisé, à savoir l'auto-assemblage en condition silencieuse, montre une cinétique de greffage accélérée sous ultrasons. En seulement 3 heures de modification, les revêtements obtenus sont aussi bloquants électrochimiquement, compacts et organisés que ceux formés en condition normale pendant 19 heures.

Afin de déterminer l'influence de ce phénomène, un greffage dans des conditions de convection équivalentes à celles sous ultrasons est réalisé. Dans notre cas, l'agitation induite par ultrasons est reproduite grâce à l'utilisation d'une électrode tournante. L'agitation de la solution pendant la modification diminue la cinétique de greffage de ces revêtements. L'accélération de la cinétique de greffage de ces SAMs est due aux phénomènes induits par la propagation de l'onde ultrasonore (microjets, sonolyse, etc.).

L'étude du temps de greffage d'acides phosphoniques de différentes longueurs de chaîne sur acier inoxydable montre un comportement similaire. Pour les 4 molécules actives étudiées un temps de greffage optimal de 8 heures est retenu. Pour le greffage durant 16 heures, une détérioration des revêtements apparaît.

Concernant le greffage de ces acides sous ultrasons, la cinétique de greffage de l'acide hexadécylphosphonique sur acier inoxydable est accélérée pendant la première heure. Les propriétés du revêtement formé durant cet intervalle sont pour certaines supérieures à celles de revêtements réalisés pendant 2 heures en condition silencieuse. Par contre le revêtement obtenu lorsque le temps de greffage sous ultrasons est augmenté à 2 heures a une moins bonne organisation

Partie C : Etude de la cristallisation de l'acide hexadécylphosphonique sous forme d'agrégats

Chapitre 9 : Cristallisation de l'acide hexadécylphosphonique

Lors de l'étude tribologique des dépôts de l'acide hexadécylphosphonique (C16P) sur acier, il est démontré que les agrégats élaborés sont les principaux acteurs de la lubrification des matériaux. La monocouche ou la multicouche formées sur la surface permettent quant à elles de maintenir les agrégats sur la surface. Même si les études réalisées par Mélanie Borgeot, doctorante dans les instituts UTINAM et FEMTO-ST, sur ces agrégats ont permis de déterminer leur morphologie, leur densité et leur répartition en nombre, il reste néanmoins à comprendre le processus de leur formation et à déterminer leurs propriétés visco-élastiques. Dans ce chapitre, les différentes étapes d'élaboration des agrégats, survenant pendant l'évaporation de l'éthanol [167], sont déterminées par microscopie et par calcul de la variation de concentration. Dans le but d'identifier les structures des agrégats ainsi formés, des études rhéologiques sur des solutions de C16P sont effectuées. La gamme de concentration de ces solutions est choisie pour correspondre à la genèse des agrégats. Le caractère viscoélastique de ces éléments permet d'appréhender leur comportement lors de la mise en forme du substrat.

I : Cinétique de cristallisation au cours de l'évaporation du solvant

1. Résultats préliminaires de Mélanie Borgeot

Au sein du laboratoire, des études précédentes ont été menées par Mélanie Borgeot sur la formation des agrégats, particulièrement sur leur morphologie et leur densité de recouvrement. Les images des agrégats sont réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB), en

mode électrons rétrodiffusés (BSE) avec une tension d'accélération de 5 kV. Ces images sont visibles Figure 9.1 et Figure 9.2.

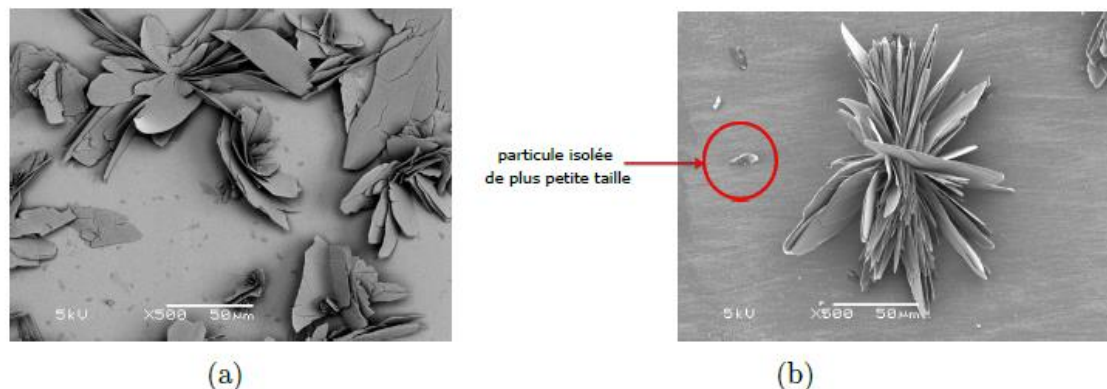


Figure 9.1 : Images MEB obtenues en mode BSE avec une tension d'accélération de 5 kV - Utilisation d'une métallisation Au/Pd - (a) à X500, (b) Visualisation de l'arrangement des feuillets et des particules de petite taille (X500).

Une cristallisation sous forme de feuillets est observée. Ces derniers peuvent s'organiser entre eux pour former des structures tridimensionnelles de géométrie étoilée visibles à l'œil nu. Des feuillets isolés de plus petite taille apparaissent également sur la surface de l'acier inoxydable. Les mesures topographiques de ces objets mesurées avec le logiciel ImageJ® montrent que certaines structures atteignent jusqu'à 30 μm d'épaisseur. Pour la suite de l'étude les agrégats seront divisés en 2 familles :

- Les structures tridimensionnelles, dont le volume est important, qui sont formées à partir de feuillets de molécules organisées les unes par rapport aux autres.
- Les particules de plus petite taille, disséminées sur la surface.

L'analyse des images permet de déterminer la densité de recouvrement de la surface par les cristaux. Ces mesures sont réalisées sur 4 échantillons et une densité moyenne de $43,4 \pm 8,2 \%$ est constatée. Par ailleurs, les observations montrent que la répartition des agrégats est aléatoire sur la surface.

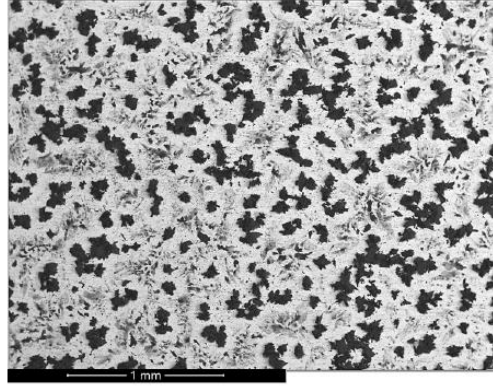


Figure 9.2 : Image MEB (grandissement x40, modes BSE) de la surface de l'acier K41 fonctionnalisé avec de l'acide C16P par évaporation.

La distribution des tailles de cristaux peut aussi être déterminée par analyse d'image. Pour cela 16 clichés MEB de 7,68 mm², issus des 4 échantillons analysés ont été utilisés. Les résultats sont donnés pour une population de 7692 particules. Les particules sont classées, suivant leur aire, dans différents intervalles. La répartition de taille en nombre (densité numérique) et la répartition de taille en surface (densité surfacique) sont calculées à partir des équations suivantes :

$$\text{Densité numérique} = \frac{\text{nombre de particule dans l'intervalle}}{\text{nombre total de particules}} \quad \text{éq. (26)}$$

$$\text{Densité surfacique} = \frac{\sum^{nb \text{ part intervalle}} A_i}{\text{surface totale de particules}} \quad \text{éq. (27)}$$

avec A_i la surface de chaque particule. La Figure 9.3 présente les densités numériques et surfaciques des agrégats.

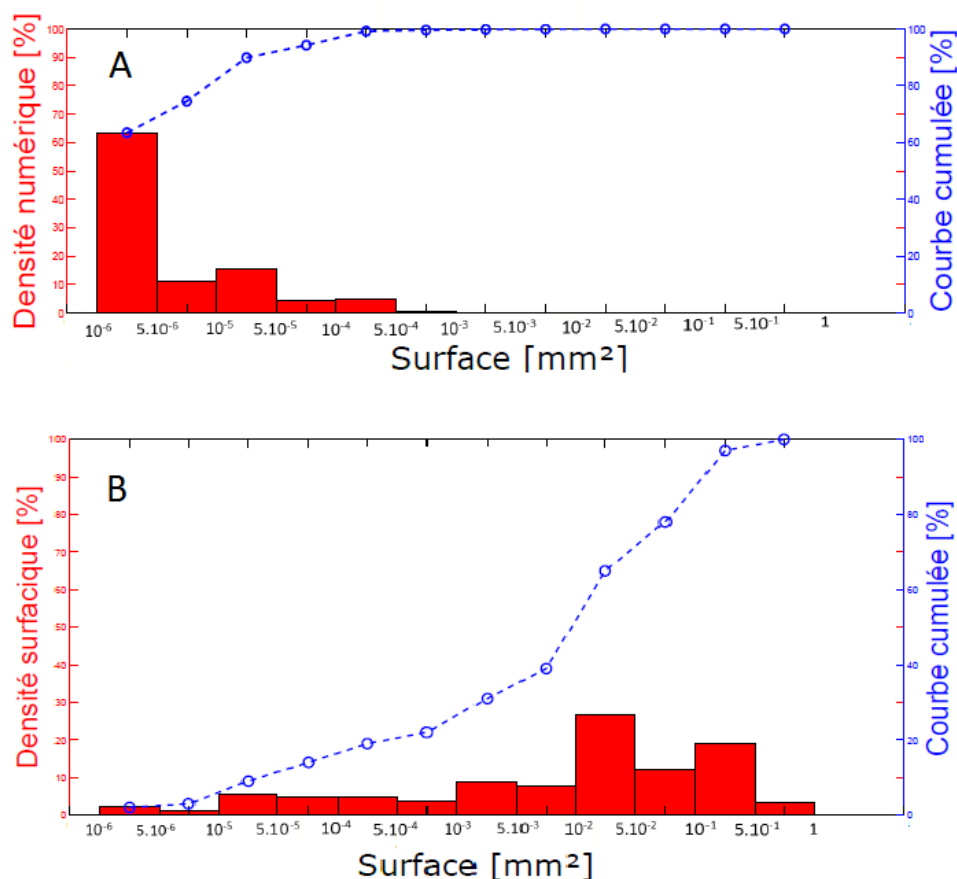


Figure 9.3 : Histogramme de distribution des tailles et courbe cumulée (A) en nombre et (B) en surface.

Pour la densité numérique, la famille des petites particules est largement majoritaire et les particules dont la superficie se situe entre 1 et 5 μm^2 représentent à elles seules environ 63 % de la population totale. Néanmoins lorsque l'on prend leur densité surfacique, elle ne représente plus que 2 % de la surface totale des agrégats. En fait, 90 % de la surface totale provient des particules dont la superficie est supérieure à 100 μm^2 , qui ne représentent que 5 % de l'effectif total. Les structures tridimensionnelles de géométrie étoilée (superficies supérieures à 5 cm^2) composent l'essentiel du recouvrement surfacique, mais sont numériquement très peu nombreuses. Ces analyses renseignent sur le revêtement formé après évaporation. L'étude dynamique de la formation du film pendant l'évaporation est développée dans la partie suivante.

2. Elaboration du revêtement

Cette étude porte sur la formation des agrégats lors du greffage de type industriel. Pour rappel, la méthode consiste à immerger le substrat dans une solution de modification contenant 5×10^{-2} M d'acide hexadécylphosphonique dans l'éthanol absolu pendant environ une seconde, puis

de ressortir immédiatement l'échantillon, qui est alors recouvert d'un film de solution. Par la suite le substrat est entreposé horizontalement jusqu'à évaporation totale du solvant. La dernière étape est la plus longue, elle dépend notamment du flux d'air auquel l'échantillon est exposé mais aussi de paramètres internes à la solution, comme l'épaisseur du film, la pression partielle de vapeur de l'éthanol, la température et la diffusivité des espèces volatiles. La durée de contact entre le substrat et la solution de modification est insuffisante pour former des couches de molécules d'acide phosphonique compact et dense mais cette méthode permet la réalisation d'agrégats sur la surface.

Dans cette étude, la croissance des agrégats sera réalisée sur des substrats en acier inoxydable K41. Pour pouvoir distinguer le plus facilement possible les agrégats, les substrats sont polis mécaniquement au moyen de draps de tailles de grain différentes (10, 1 et 0,25 μm) afin d'obtenir un état de surface miroir. Les échantillons sont ensuite rincés à l'éthanol puis à l'eau et enfin soumis à un nettoyage par bain à ultrasons dans de l'éthanol pendant 5 min.

L'évaporation est suivie par microscopie optique, l'évolution du film et la formation d'agrégats sur le substrat sont observées en continu au moyen d'une caméra numérique. Pour une meilleure visibilité des cristaux formés, une lampe à lumière polarisée est employée. Afin de calculer la concentration en molécules actives dans la solution, l'échantillon est déposé sur le plateau d'une balance de précision. La masse est relevée toutes les 30 secondes. Le schéma du montage est présenté Figure 9.4. Les mesures sont effectuées deux fois : pour la première, les parois de la balance protègent l'échantillon, le flux d'air est donc faible, alors que pour la deuxième un flux d'air artificiel est généré dans l'enceinte de la balance.

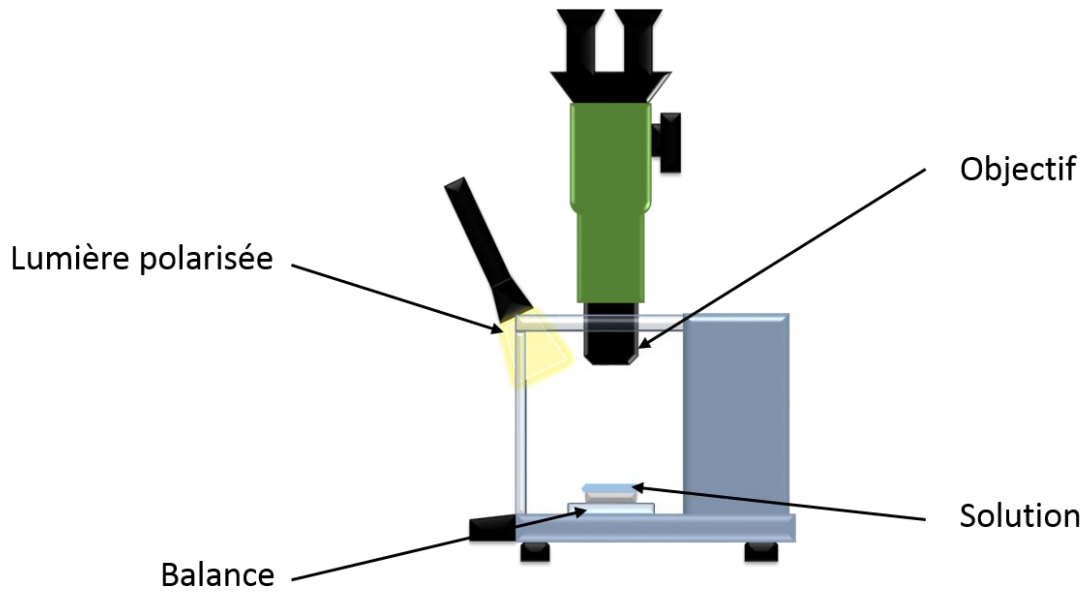


Figure 9.4 : Schéma du montage

5. Etude de la cristallisation

Lorsque l'échantillon est sorti de la solution de modification, une pellicule de solution recouvre la surface. L'éthanol va progressivement s'évaporer et la concentration en C16P augmente, amenant à la formation d'agrégats. Leur formation peut s'apparenter à celle des cristaux liquides de tensioactifs [168]. Des films sur la formation des agrégats sont réalisés. L'acide hexadécylphosphonique n'étant pas volatile, il est possible de calculer la concentration en C16P au fil de l'évaporation grâce à l'équation (34):

$$C_{sol,t} = \frac{m_{C16P} \times \rho_{eth}}{m_{totale,t} - m_{nu} - m_{C16P}} \quad \text{éq (34)}$$

- $C_{sol,t}$, concentration de la solution au moment t (en g/l).
- $m_{totale,t}$, masse totale mesurée au moment t.
- m_{nu} , masse de l'échantillon avant modification.
- ρ_{eth} , masse volumique de l'éthanol.
- m_{C16P} , masse d'acide hexadécylphosphonique restant sur le substrat à la fin de la modification.

m_{C16P} correspond à la différence de masse entre l'échantillon avant modification et après modification (évaporation totale du solvant). Pendant la phase de dépôt de l'échantillon sur la balance, une partie du solvant s'évapore (Figure 9.5 A). Quand la vidéo commence, la concentration est de $1,32 \times 10^{-1}$ M (pour rappel, la concentration initiale de la solution de C16P est de 5×10^{-2} M). Aucun objet n'est visible, l'acide hexadécylphosphonique est dissous dans l'éthanol. Par contre, des rayures dues au polissage apparaissent. Au bout d'environ 2 minutes, des particules se forment (Figure 9.5 B). Dans un premier temps, ces particules sont soumises à un mouvement brownien, les particules grossissent et sont entraînées dans un mouvement tourbillonnant descendant, observable au microscope, avant de se déposer sur le substrat. Les cercles rouges sur les Figure 9.5 B et C suivent le mouvement descendant de deux particules distinctes. Dans le cercle rouge de la Figure 9.5 D, se trouve la zone d'accroche des deux particules (points blancs). Cette méthode de dépôt, explique la répartition aléatoire des agrégats sur la surface.

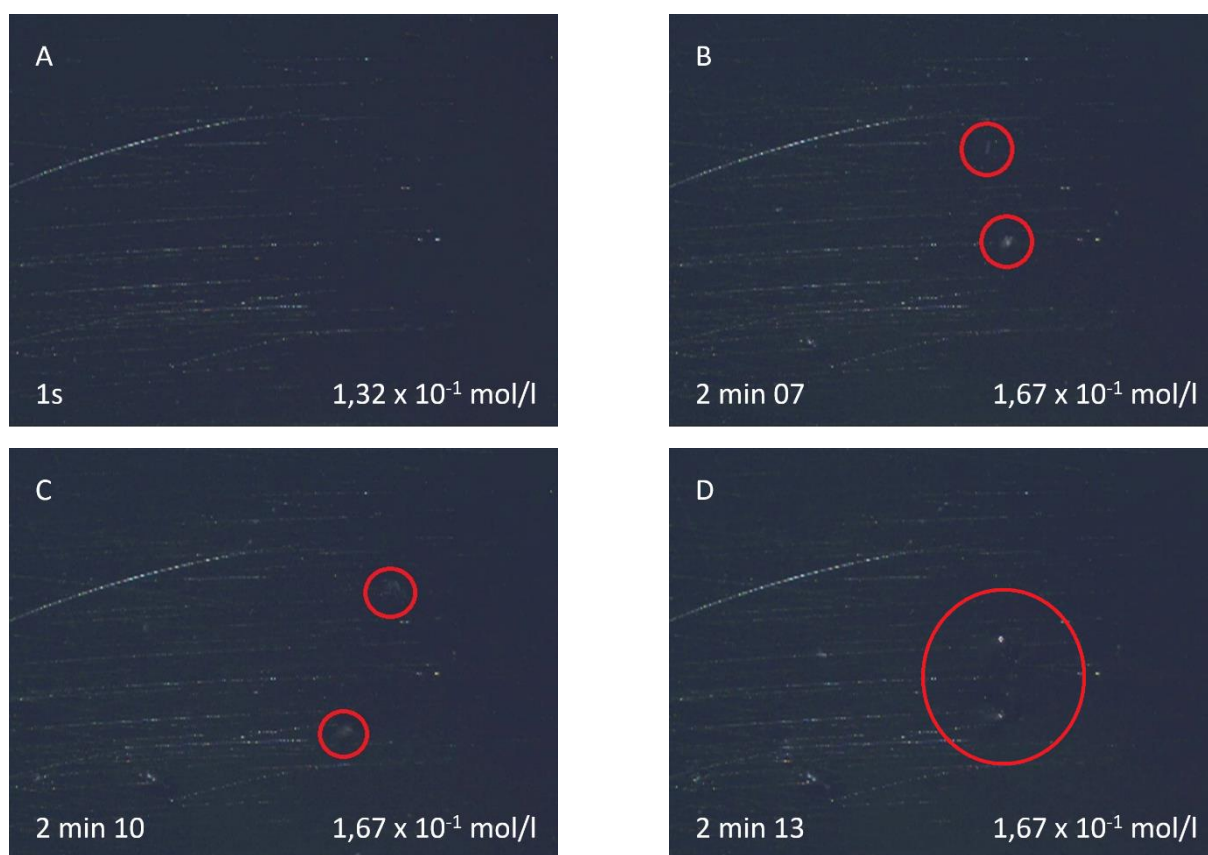


Figure 9.5 : Images, par microscopie optique, de la formation des particules dans une solution de modification de C16P (concentration de départ 5×10^{-2} M). Grossissement $\times 20$.

Il s'en suit une étape où les objets présents en surface vont croître très rapidement alors que d'autres continuent à s'accrocher sur la surface. Au centre de la Figure 9.6 A, on peut apercevoir une zone avec un relief qui correspond à la croissance d'un film épais, ayant comme origine les deux particules précédemment citées. Sur la photo, l'apparition de zones plus petites est due aux particules récemment accrochées sur la surface. Sur la Figure 9.6 B, le grossissement des agrégats continue et au centre haut de l'image, la forme caractéristique des structures tridimensionnelles déjà observées au MEB par Mélanie Borgeot apparaît. A partir de cette étape, plus aucun mouvement en solution n'est visible par microscopie optique. A une concentration de $1,96 \times 10^{-1}$ M (Figure 9.6 C) les agrégats atteignent leur taille finale.

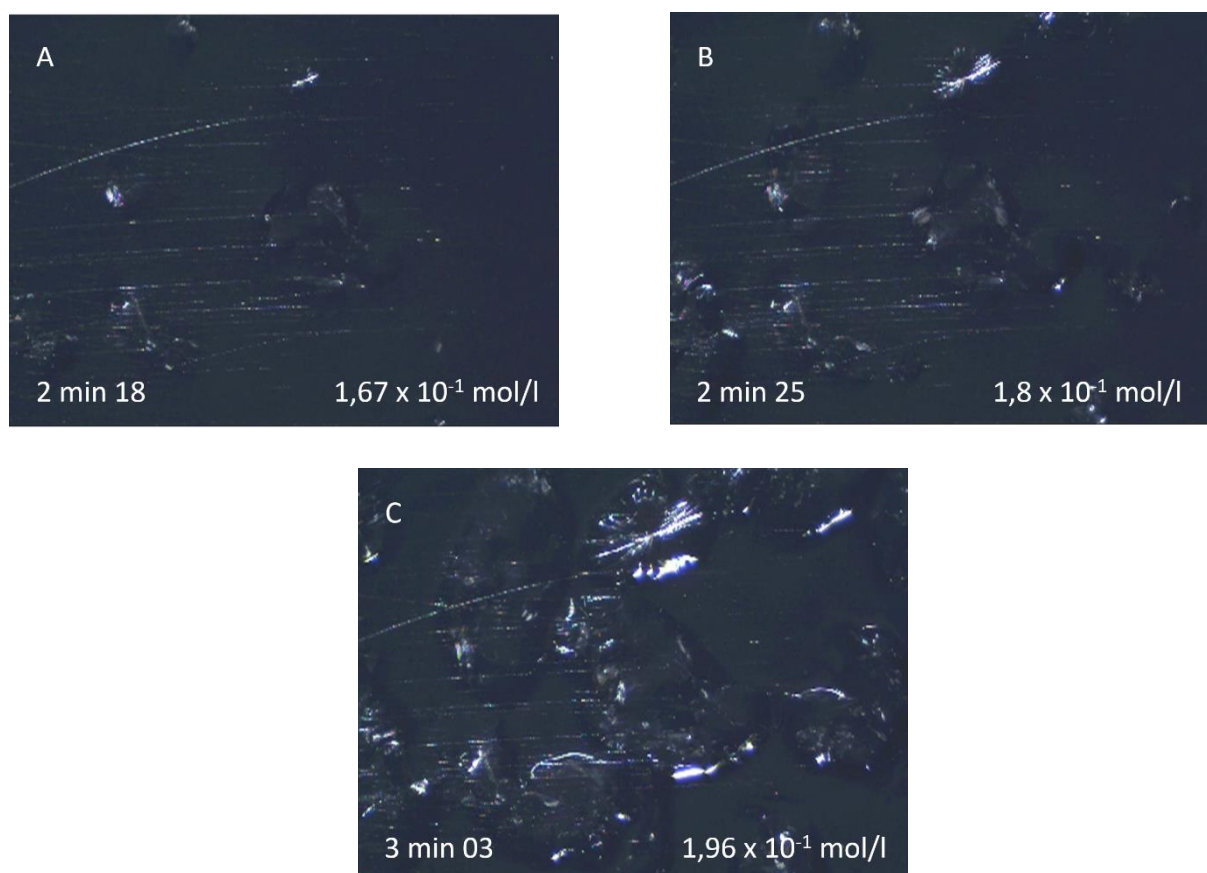


Figure 9.6 : Images, par microscopie optique, de la croissance des agrégats dans une solution de modification de C16P (concentration de départ 5×10^{-2} M). Grossissement x20.

Une pellicule de solution est encore présente en surface. L'évaporation de cette pellicule est l'étape la plus longue. Petit à petit les contours des agrégats sont de plus en plus précis (Figure 9.7 A et B). Sur la Figure 9.7 C, on peut observer l'apparition d'iridescence aux endroits non recouverts par le film. Ce phénomène est caractéristique de l'évaporation complète de l'éthanol sur une surface. Une fois le solvant complètement évaporé (Figure 9.7 D), des zones noires,

comme celles indiquées par les flèches vertes, apparaissent. Elles semblent correspondre à un film de C16P plus mince. Ces zones se situent entre les agrégats, là où aucune iridescence n'est observée. L'évaporation totale de l'éthanol dure environ 25 minutes. Lorsque l'expérience est répétée sous flux d'air artificiel, les mêmes étapes peuvent être observées dans un laps de temps deux fois plus court.

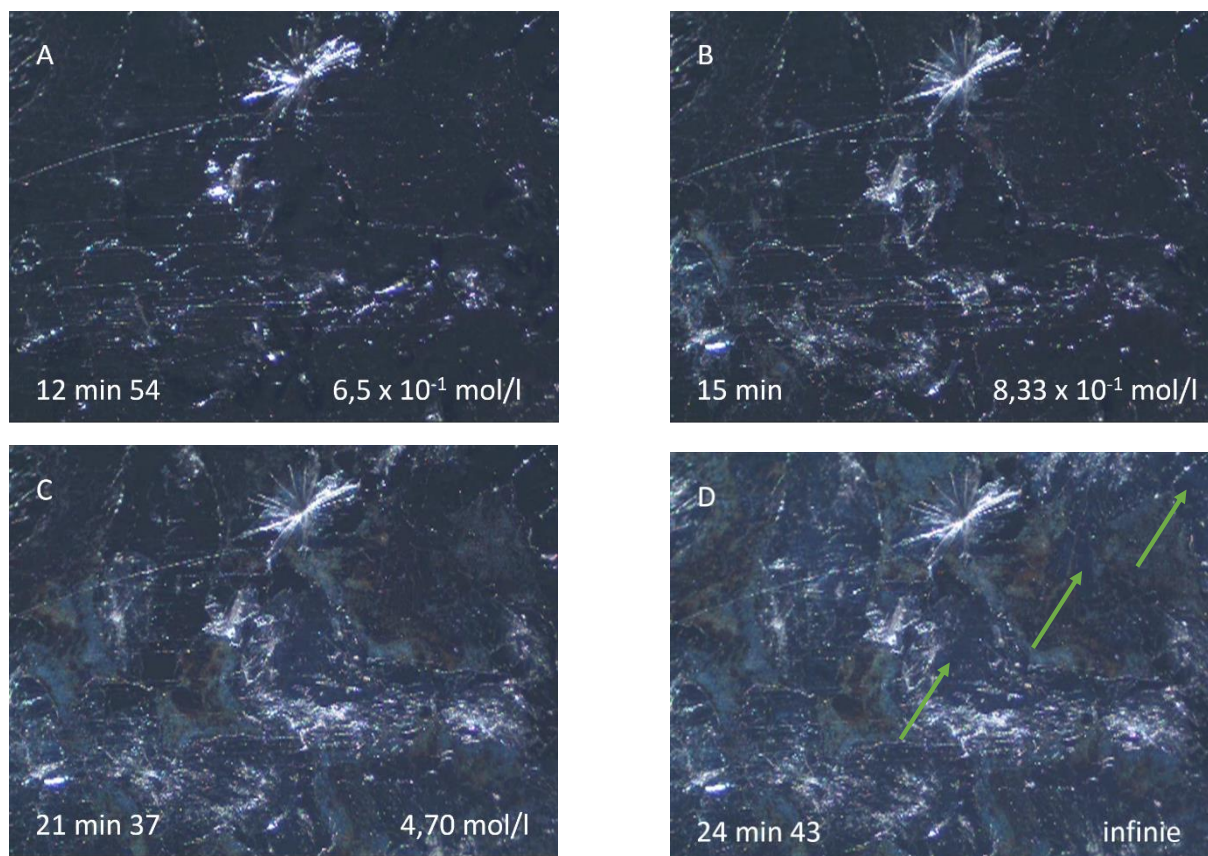


Figure 9.7: Images, par microscopie optique, de la fin de l'évaporation de l'éthanol. . Grossissement x20.

Les molécules de C16P présentent une partie hydrophile et une partie hydrophobe; en d'autres termes ce sont aussi des tensioactifs. En concentration élevée en solution, ces molécules vont former soit des cristaux liquides soit des objets amorphes, suivant la température et la concentration du milieu. Il existe trois grandes classes de cristaux liquides : ceux à phase lamellaire, hexagonale ou cubique [169]. Les études sur les acides phosphoniques ont montré que ceux-ci ont tendance à former des cristaux liquides sur des grandes plages de température et de concentration, avec uniquement des phases lamellaires [170,171]. En absence d'eau, avec des solvants organiques anhydres par exemple, la formation de cristaux liquides est rare. Le

caractère hygroscopique de l'éthanol étant important, sous conditions atmosphériques, l'humidité ambiante est absorbée et solubilisée jusqu'à l'équilibre avec l'environnement [172]. La formation de phases lamellaires est donc possible dans l'éthanol. Grâce à la lumière polarisée, on peut observer de la biréfringence qui est un comportement typique de ces phases (Figure 9.5). Dans les phases lamellaires, les tensioactifs disposés en bicouches sont organisés de telle sorte que leurs queues hydrophobes soient au centre des lamelles et leurs parties hydrophiles en contact avec la couche d'eau. Il existe deux types principaux de phases lamellaires : les planes et les vésicules. La Figure 9.8 expose la structure d'une phase lamellaire plane.

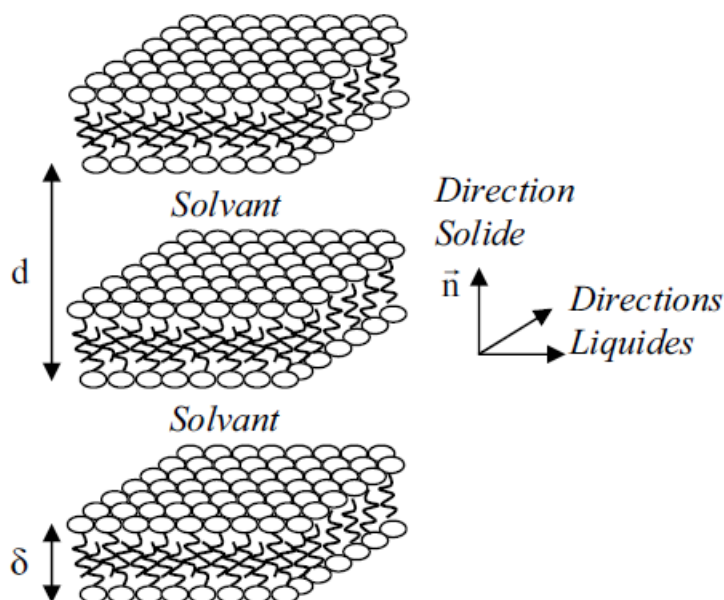


Figure 9.8 : Schéma de Phase lamellaire.

- (d) est la distance smectique.
- (δ), l'épaisseur d'une bicouche [173].

La présence d'eau est souvent nécessaire à la formation de ces phases. Les bicouches sont empilées et séparées par une couche d'eau [168]. Les tensioactifs dans les bicouches sont organisés afin que leurs queues hydrophobes soient au centre des lamelles et leurs parties hydrophiles en contact avec la couche d'eau. Ces phases possèdent un plan cristallin dans la direction perpendiculaire aux lamelles et un état fluide dans les deux autres directions. La distance smectique (d) séparant deux bicouches est fixée par la quantité de solvant et peut donc être modifiée par dilution. Pour les vésicules, les bicouches de tensioactifs vont venir s'enrouler sur elles-mêmes, formant des sphères.

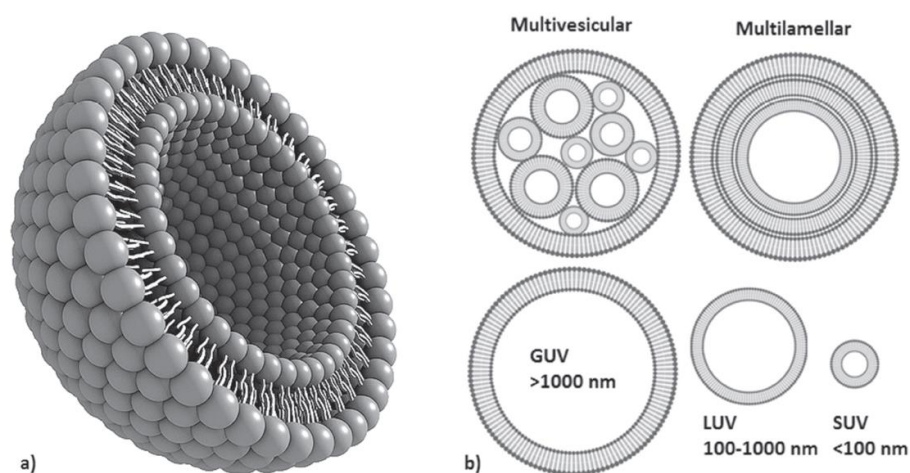


Figure 9.9 : Représentation schématisée de :

- Vésicules montrant l'enroulement d'une bicouche qui donne à la fois des compartiments aqueux et de tensioactifs
- Diverses formes de vésicules et de tailles [174];
 - Petites vésicules unilamellaires (SUV).
 - Grandes vésicules unilamellaires (LUV).
 - Vésicules unilamellaires géantes (GUV).
 - Multilamelles.
 - Multivesiculaires..

La Figure 9.9 schématise les structures vésiculaires en présentant les différentes formes possibles. Les vésicules sont classées suivant leurs tailles (petites vésicules unilamellaires (SUV), grandes vésicules unilamellaires (LUV), vésicules unilamellaires géantes (GUV)); on peut aussi retrouver des superpositions de bicouches lamellaires (multilamelles) ou encore un confinement de vésicules plus petites dans de plus grandes (multivésiculaires).

La formation de cristaux liquides dans l'éthanol pur a fait l'objet de très peu d'études [167]. En solution, les chaînes alkyl des tensioactifs en bordure d'interface air/éthanol s'orientent automatiquement vers la phase gazeuse, créant une monocouche bidimensionnelle formée à la surface s'apparentant à un film de Langmuir-Blodgett. Wang *et al.* [167] ont montré que l'augmentation de la concentration en tensioactifs due à l'évaporation de l'éthanol, entraîne une densification de ce film et la formation d'une deuxième et troisième couches. Ce phénomène d'auto-assemblage est la conséquence de deux processus : premièrement, les molécules occupent moins d'espace lorsqu'elles sont organisées ; deuxièmement, la formation d'une structure orientée produit un effet modèle pour les suivantes. Lorsque la concentration en molécules actives est encore plus élevée, des micelles apparaissent à l'intérieur du film en croissance.

Afin de nous renseigner sur la morphologie des objets obtenus avec l'acide C16P, des mesures de rhéologie sont entreprises.

II : Rhéologie

Différents types de matériaux possèdent des comportements physiques intermédiaires entre le solide élastique parfait et le fluide newtonien. Par exemple, lorsque des phases lamellaires sont soumises à une contrainte physique, leurs propriétés présentent des caractères tantôt liquides, tantôt solides, selon la fréquence et l'amplitude de la déformation. A la fin du XIX^{ème} siècle une nouvelle science est développée afin de répondre au manque d'information sur ces nouveaux matériaux : la rhéologie. Quelques principes élémentaires de rhéologie sont exposés avant de présenter les résultats obtenus par des mesures rhéologiques sur les solutions de C16P.

1. Théorie

a. Mouvements laminaires de cisaillement :

Imaginons un échantillon placé entre deux plans solides parallèles. Si l'un des plans est mis en mouvement par une translation uniforme dans l'une des directions parallèles à ce plan, le matériau emprisonné est contraint de se déformer. Dans le cas où les deux plans ont une distance de séparation beaucoup plus grande que la taille des unités élémentaires constitutives du fluide (molécules ou agrégats de molécules), le liquide est considéré comme un empilement de couches infiniment minces (ou feuillets), lesquelles glissent les unes par rapport aux autres, entraînant du frottement. La force appliquée est alors appelée force de cisaillement, la contrainte de cisaillement (τ) est définie comme la force appliquée par unité de surface du plan en mouvement.

Le mouvement laminaire est un des régimes utilisé en rhéologie, il sert à caractériser les rapports entre la contrainte appliquée et le taux de déformation du matériau cisailé par rapport au temps.

Prenons la vitesse V du plan en mouvement : V varie suivant la distance entre les deux plans (distance nommée « entrefer » ou « gap »). La vitesse est nulle aux abords du plan fixe puis augmente lorsque l'on s'approche du plan mobile. Considérons un élément de volume infinitésimal situé à l'instant $t=0$ à y_0 et à une distance x du plan fixe. A un instant t ultérieur, une distance $u(x,t)$ est parcourue par le volume dans la direction y . Pour une distance $x+dx$, cette distance vaut $u(x+dx,t)$.

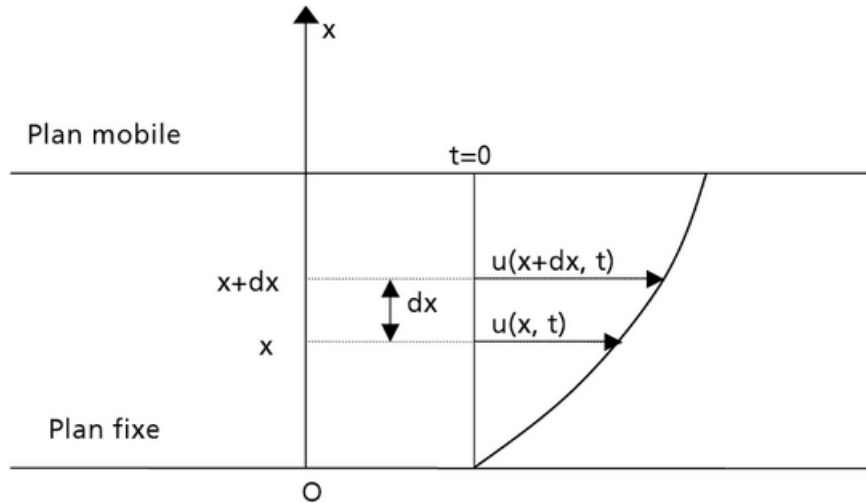


Figure 9.10 : Mouvement lamellaire entre deux plans, fixe et mobile [175].

La déformation de cisaillement est définie par le rapport du/dx et la vitesse de cisaillement, notée $\dot{\gamma}$, est la dérivée par rapport au temps de cette déformation [175]. Le rapport entre la contrainte (τ) et la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) permet de remonter à la viscosité (η) de l'échantillon :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{éq.(28)}$$

η est exprimé en mPa.s.

b. Modules de viscoélasticité linéaire

En appliquant une variation sinusoïdale de la contrainte au cours du temps à une fréquence donnée, la déformation résultante est également sinusoïdale de même fréquence mais avec un déphasage (ϕ). Ce mode d'étude des propriétés viscoélastiques des matériaux est appelé mode oscillatoire. Le module de rigidité G est défini comme le rapport de la contrainte τ sur la déformation γ :

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad \text{éq. (29)}$$

Dans le cas de variation sinusoïdale, le formalisme des nombres complexes est utilisé. Le module de rigidité est alors un nombre complexe, noté G^* décomposé en une partie réelle G' et une partie imaginaire G'' . G' est appelé module élastique et G'' est le module des pertes.

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{éq. (30)}$$

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad \text{éq. (31)}$$

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{éq. (32)}$$

G' représente l'énergie emmagasinée dans le matériau viscoélastique au cours de la déformation et G'' l'énergie dissipée.

En mode oscillatoire, dans un premier temps il est nécessaire de déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire. Pour cela le matériau est soumis à une contrainte (ou une déformation) croissante à une fréquence constante. Les modules G' et G'' sont mesurés en fonction de la contrainte appliquée. Le domaine viscoélastique correspond au domaine de contrainte où ces modules gardent une valeur constante. Lorsque la structure de l'échantillon est soumise à une contrainte trop importante, les modules diminuent et le matériau est irréversiblement modifié.

c. Rhéomètre

Les mouvements amples entre deux plans peuvent devenir contraignants expérimentalement et limiter les mesures sur une longue durée et sur de larges plages de $\dot{\gamma}$ ou τ . Afin d'éviter ces inconvénients les rhéomètres sont équipés de pièces de révolution coaxiales. Le mouvement rotatoire d'une pièce de révolution par rapport à une pièce laissée fixe permet d'imposer un écoulement laminaire à l'échantillon situé entre les deux pièces. Dans le cas présent, les géométries utilisées se composent d'un plan fixe et d'un cône mobile d'angle α , (Figure 9.11). Le mouvement oscillatoire est transmis via le rotor fixé à la base du cône.

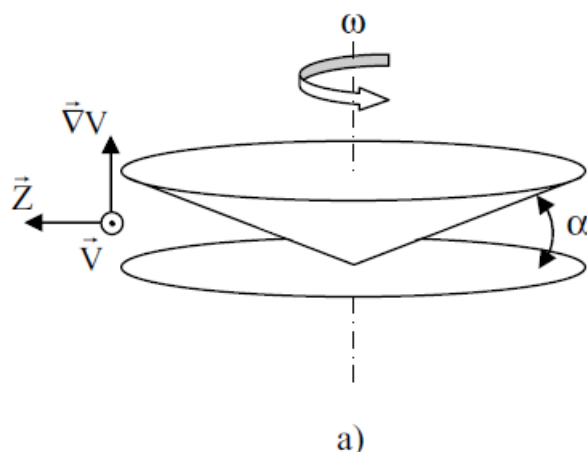


Figure 9.11 : Cellule de cisaillement en géométrie cône-plan [173].

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre (Kinexus Malvern) et une géométrie cône-plan de diamètre 40 mm. La température est réglée par un effet Peltier situé sous le plan fixe. Toutes les expériences sont réalisées à une température de 20 °C. On dispose de trois solutions de C16P dans l'éthanol à $1,5 \times 10^{-1}$, 2×10^{-1} et 3×10^{-1} M (respectivement S_A , S_B et S_C). Si on se réfère au suivi de l'évaporation vu au début de ce chapitre, ces concentrations englobent la genèse des particules, leur dépôt sur la surface ainsi que la croissance des agrégats pour former des films. Les échantillons sont élaborés 4 jours avant les mesures pour obtenir une formulation stable, puis agités dans un bain à ultrasons jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. A la sortie des US, les solutions sont prélevées et déposées sur le plan immobile. Lors de l'abaissement du cône mobile en position de mesure, un gel se forme immédiatement entre le cône et le plan. Entre la sortie des US et la formation complète du gel, 2 min 30 à 4 min se sont écoulées. Après sa mise en place entre les géométries cône-plan un temps de repos de 10 min est appliqué à l'échantillon, le temps que le gel et la température se stabilisent. Pour les mesures de la viscosité des solutions, le taux de cisaillement varie de 0,1 à 500 (s^{-1}) en suivant une rampe croissante pendant 1 min, les échantillons sont ensuite mis au repos pendant 1 minute. La répétabilité est assurée, en réitérant le processus trois fois. En mode oscillatoire, une rampe de contrainte variant de 0,1 à 30 Pa est appliquée afin de déterminer la limite du domaine viscoélastique linéaire. Puis en balayage de fréquence, une rampe de fréquence de 0,1 à 10 Hz sera imposée à une contrainte fixe.

2. Mesure de la viscosité des solutions

Les courbes de variation de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement obtenues pour les trois solutions sont présentées Figure 9.12. Les viscosités des trois solutions montrent une dépendance par rapport au taux de cisaillement. Cette dépendance est caractéristique des solutions non-newtoniennes et la diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement indique un comportement rhéofluidifiant des solutions.

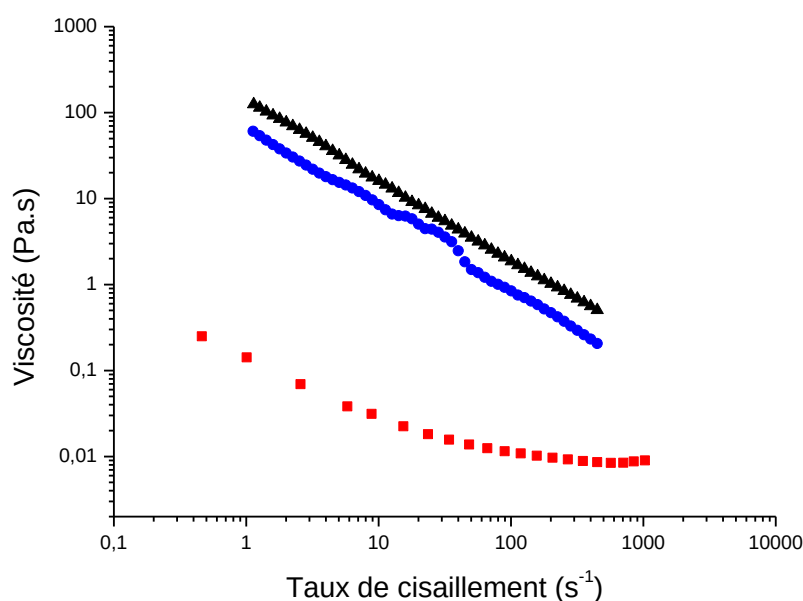


Figure 9.12 : Courbes d'écoulement des solutions à des concentration en C16P de $1,5 \times 10^{-1}$ (carré rouge), 2×10^{-1} (rond bleu) et 3×10^{-1} M (triangle noir).

Pour la solution S_A ($1,5 \times 10^{-1}$ M), la diminution de la viscosité est plus importante aux taux de cisaillement faibles (environs $< 50 \text{ s}^{-1}$) qu'aux taux de cisaillement importants. Au-delà de 500 s^{-1} la viscosité tend vers une valeur constante. Ce changement de pente de la courbe d'écoulement est attribué à une modification des microstructures du gel sous l'effet du cisaillement. Ce comportement est typique des phases lamellaires planes avec des bicouches ouvertes et empilées [176,177] (Figure 9.8). La diminution de viscosité peut être due à un alignement des phases lamellaires sous l'effet du cisaillement. A faible taux de cisaillement, la diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement peut être modélisée suivant une loi de puissance de la forme $\eta = \eta_1 \dot{\gamma}^\alpha$ (η_1 étant la viscosité pour un taux de cisaillement de 1 [178]). Une valeur de l'exposant α , compris entre -1 et 0 montre un caractère pseudo-plastique [179]. Il existe deux mécanismes de déformation physique responsables en grande partie de cette plasticité de la phase lamellaire : celui intra-lamellaire le long des chaînes carbonées et celui entre les lamelles dans la phase aqueuse [180]. Dans notre cas $\alpha = -0,65$, alors que l'exposant

théorique, pour un matériau lamellaire ayant une déformation plastique, est de -1. La valeur obtenue expérimentalement peut refléter la présence de défauts dans les structures lamellaires.

Pour les courbes d'écoulement des solutions S_B (2×10^{-1} M) et S_C (3×10^{-1} M) (Figure 9.12) une légère différence de comportement est observée. A faible taux de cisaillement la viscosité décroît en fonction du taux de cisaillement pour les deux solutions. Pour ces deux concentrations aussi, on retrouve le comportement typique des phases lamellaires planes, à faible taux de cisaillement. Au taux de cisaillement moyen, on peut noter une différence de comportement entre les deux courbes. Pour la solution S_B , dans cette zone, une discontinuité de la diminution de viscosité est observée. Ce comportement pourrait être expliqué par une transformation structurale des phases lamellaires planes en vésicules. Ce réarrangement sous cisaillement produit des vésicules de grande taille ainsi que des structures multilamellaires ou multivésiculaires, augmentant la viscosité du milieu [178]. Aux taux de cisaillement élevés, la courbe montre de nouveau une diminution linéaire car la taille des vésicules formées diminue, [181]. Une diminution continue de viscosité pour S_C peut être expliquée par une diminution des défauts au sein des lamelles planes, due à l'augmentation de la concentration en molécules actives; ces dernières stabilisent ces phases et donc restreignent la formation de vésicules. La courbe de S_B montre à faible taux de cisaillement une loi de puissance avec une valeur exponentielle de $\alpha = -0,88$. Cette valeur passe à $\alpha = -0,89$ à taux de cisaillement élevé. Pour S_C , la valeur est de $\alpha = -0,92$ tout au long de la courbe d'écoulement. Plus la concentration est élevée, plus la valeur de α est proche de celle des matériaux dit plastiques ($\alpha = -1$). Cela prouve une fois de plus que les lamelles formées ont moins de défauts à concentration élevée. Ce qui entraîne une meilleure déformation intra-lamellaire le long des chaînes carbonées et/ou entre les différentes lamelles dans la phase liquide. En comparant les trois courbes (Figure 9.12), on constate que la viscosité augmente avec la concentration de la solution. Cela confirme l'augmentation des interactions à l'intérieur et parmi les bicouches; ce phénomène peut être dû à une diminution des défauts aux sein des cristaux liquides lamellaires et à une augmentation de la densité de ces microstructures à concentration élevée [182].

Dans une solution, les acides phosphoniques ont une propension à former des cristaux liquides à phases lamellaires. Dans l'éthanol, les gels formés à partir de solution de C16P ont un caractère rhéofludifiant. Les analyses de viscosité montrent que plus la concentration en C16P est élevée, moins il y a de défauts dans les phases lamellaires.

6. Mode oscillatoire

Le domaine viscoélastique linéaire est déterminé par un test de balayage de contrainte à une fréquence fixe de 1,0 Hz. L'augmentation de la contrainte entraîne un accroissement de la déformation de l'échantillon. Au-delà d'une valeur seuil de déformation (contrainte), la structure de l'échantillon est détruite et le matériau ne présente plus de propriétés viscoélastiques. La Figure 9.13 montre la plage de contrainte de cisaillement sur laquelle le module élastique (G'), et le module de perte (G'') ne sont pas essentiellement affectés par la contrainte de cisaillement appliquée. Cette plage définit le domaine viscoélastique linéaire où la structure interne de la phase lamellaire n'est pas détruite irréversiblement par le cisaillement [179,184].

Pour les contraintes de cisaillement faibles, les structures lamellaires résistent à la déformation pour tous les échantillons. Les solutions S_A et S_B présentent une chute simultanée de G' et G'' lors de contraintes de cisaillement élevées. Le domaine de viscoélasticité linéaire pour ces solutions est situé entre 0,1 et 5 Pa tandis qu'il est plus étendu (de 0,1 à 11 Pa) pour la solution S_C . Les structures sont donc davantage capables de résister à un effort de cisaillement plus élevé, sans être perturbées de manière irréversible quand la concentration augmente.

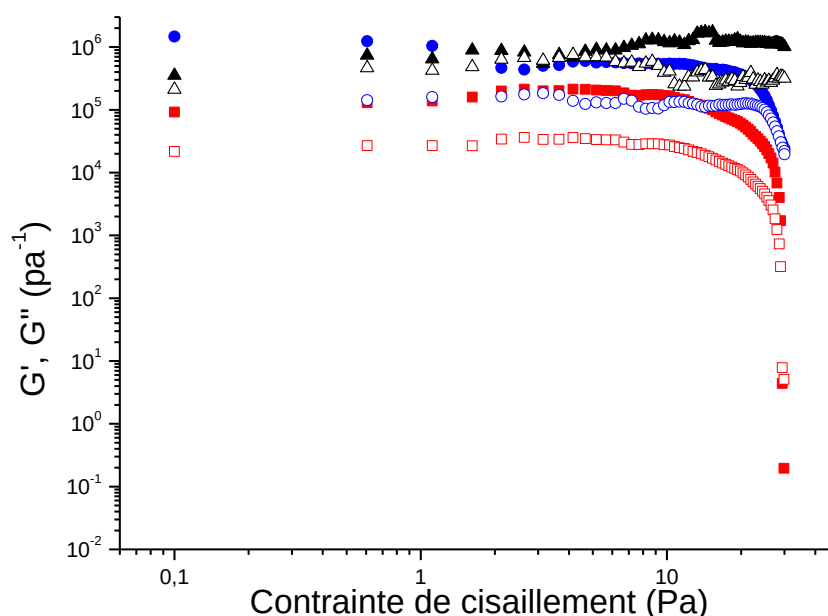


Figure 9.13 : Domaine viscoélastique linéaire des solutions à différentes concentration en C16P : $1,5 \times 10^{-1}$ (carré rouge), 2×10^{-1} (rond bleu) et 3×10^{-1} M (triangle noir). Les sigles plein, correspondent à la réponse du module élastique G' et les sigles creux à la réponse du module de perte G'' .

Afin d'étudier la réponse des deux modules G' et G'' en fonction de la fréquence de balayage, il est nécessaire que la contrainte de cisaillement utilisée soit la même et se situe dans le

domaine viscoélastique linéaire pour tous les échantillons. Les mesures du module élastique (G'), et du module de perte (G'') en fonction de la fréquence (balayage entre 0,1 Hz et 10 Hz) sont effectuées sous une contrainte constante de 2 Pa (Figure 9.14).

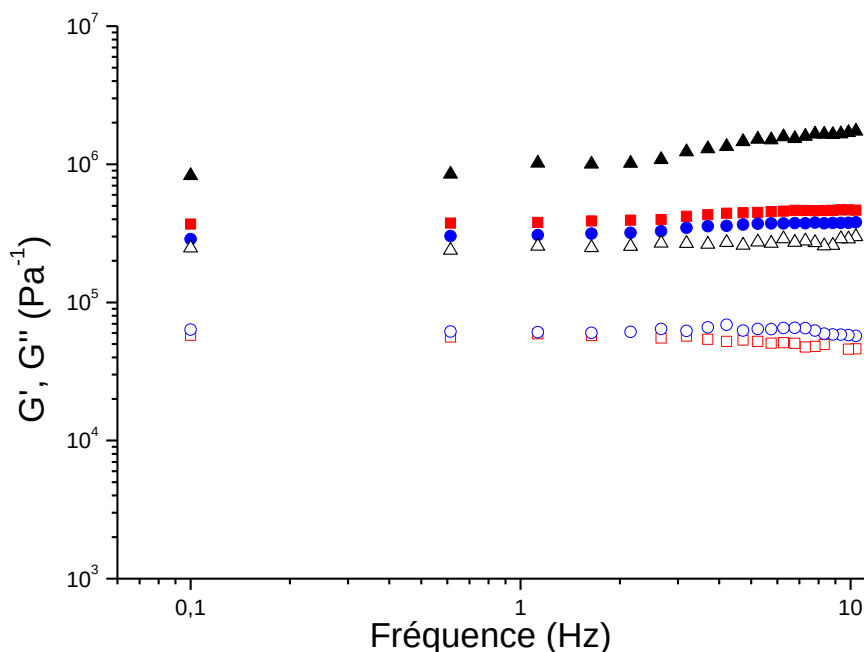


Figure 9.14 : Modules de stockage G' (plein) et de perte G'' (creux) en fonction de la fréquence angulaire des phases lamellaires à 20 ° C. Solutions à des concentration en C16P à $1,5 \times 10^{-1}$ (carré rouge), 2×10^{-1} (rond bleu) et 3×10^{-1} M (triangle noir).

Toutes ces solutions concentrées se comportent comme des gels avec des valeurs de G' supérieures d'une décade aux valeurs G'' et les deux modules sont quasiment indépendants de la fréquence. Ces résultats indiquent que les phases lamellaires se comportent comme une matière viscoélastique et sont comparables aux résultats obtenus pour des phases lamellaires de différentes topologies (vésicules et bicouches empilées) de nombreux systèmes tensioactifs [176,178]. La principale différence dans les rhéogrammes des trois échantillons réside dans le fait que les valeurs des modules viscoélastiques G' et G'' diminuent avec l'augmentation de la teneur en solvant, indiquant ainsi la diminution des forces d'interaction entre les bicouches et/ou une augmentation de la densité de défauts structuraux dans les phases lamellaires. Ceci confirme les résultats obtenus lors des mesures en mode écoulement. A noter que le module élastique (G') des trois échantillons (5×10^4 à 10^6 Pa) est nettement supérieur à celui des cristaux liquides lamellaires classiques formés dans des solutions aqueuses (10^2 à 10^3) [181,184]. Ce phénomène est peut être lié à la présence d'un mélange éthanol/eau présent entre les bicouches, dans la phase liquide, qui augmente le glissement des lamelles entre elles.

Conclusion partie C

L'évaporation du solvant lors du greffage appelé « industriel » des molécules de C16P conduit à une augmentation de la concentration en molécules actives au sein de la solution, ce qui entraîne la formation d'agrégats. Les suivies dynamique pendant l'évaporation montrent que plusieurs étapes interviennent dans la formation des agrégats :

- Dans un premier temps des particules vont apparaître et croître dans la solution.
- Puis, ces particules vont venir s'accrocher sur le substrat.
- La croissance va ensuite s'accélérer jusqu'à ce que la taille finale des agrégats soit atteinte.
- Enfin, le solvant va continuer à s'évaporer dans les agrégats mais aussi entre ceux-ci, formant à certains endroits un film de C16P plus mince.

A concentration élevée, les acides phosphoniques ont tendance à former des cristaux liquides à phases lamellaires. De plus, le caractère viscoélastique des solutions de C16P, évalué par rhéologie, est similaire à celui obtenu pour des phases lamellaires de tensioactif. Les concentrations des solutions sont choisies pour correspondre à la genèse des agrégats lors de l'évaporation du solvant. Les analyses de viscosité expriment le caractère rhéofluidifiant des trois solutions étudiées, avec une diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement. L'allure de ces courbes, leur position les unes par rapport aux autres ainsi que leurs pentes vont dans le sens d'une diminution des défauts des phases lamellaires lorsque la concentration en C16P augmente. Pour la solution la plus concentrée en particulier, les phases lamellaires sont suffisamment stables pour restreindre la formation de vésicules.

En mode oscillation, si les mesures sont faites dans le domaine viscoélastique linéaire, les trois solutions se comportent comme un gel avec le module G' supérieur au module G'' . Ces modules sont quasiment indépendants de la fréquence, pouvant indiquer que des phases lamellaires de différentes typologies (vésicules ou planes) sont présentes dans les gels. Lorsque la concentration en molécules actives augmente, les modules G' et G'' mesurés augmentent. Cette tendance peut venir de l'augmentation des forces d'interaction entre les bicouches et/ou de la diminution des défauts structuraux des phases lamellaires. Il est à souligner que les modules obtenus sont supérieurs à ceux habituellement obtenus avec des cristaux liquides en solution aqueuse.

Partie D : Applications industrielles

Introduction partie D

La partie D a pour objectif de chercher des solutions à certaines difficultés industrielles, qui peuvent subvenir lors de la lubrification par les acides phosphoniques. Les deux chapitres développent des problématiques différentes :

Le greffage de l'acide butylphosphonique dans de l'eau sera présenté dans le premier chapitre. Les avantages et inconvénients de l'utilisation de l'eau seront également développés, avant d'étudier l'influence du solvant sur le greffage des molécules actives par électrochimie. Les études porteront sur des molécules à petite chaîne, l'acide butylphosphonique (C4P).

Le deuxième chapitre se concentre sur la désorption des molécules de C16P greffées sur acier inoxydable 304 lors d'un greffage dit " industriel ". Différents niveaux de désorption sont mis en œuvre. Une élimination des agrégats par une solution de soude afin de redonner l'aspect visuel d'origine à l'acier inoxydable sera développée, tout comme la désorption complète des couches de SAMs. Afin d'éliminer intégralement l'acide C16P en surface, le couplage soude/US sera mis en œuvre.

Chapitre 10 : Développement d'une gamme aqueuse : Influence du solvant sur le greffage de l'acide butyl-1-phosphonique

Les rapports d'écotoxicité et toxicité de l'acide C16P ont montré que la molécule n'était pas dangereuse pour l'environnement. Néanmoins, il reste un point à améliorer car l'utilisation de l'éthanol peut provoquer quelques risques industriels (inflammabilité, consommation, etc.). Dans ce chapitre le remplacement, au sein de la solution de modification, de ce solvant par l'eau est développé. Afin de s'affranchir du problème de solubilité des molécules actives dans l'eau, leur partie hydrophobe est réduite. Pour cette étude, un acide phosphonique avec une chaîne aliphatique de seulement 4 carbones est utilisé (acide butylphosphonique (C4P)). Le greffage du C4P en solution aqueuse est alors comparé à celui en milieu éthanol, par électrochimie.

I. Les avantages et inconvénients du solvant eau.

L'éthanol apporte de nombreuses qualités à la solution de lubrification. En plus d'avoir un grand niveau de compatibilité avec les molécules actives, son étalement sur de nombreux matériaux, notamment sur acier inoxydable, permet de recouvrir facilement les pièces à lubrifier, même aux endroits difficilement accessibles. De plus, l'évaporation de ce solvant est rapide (pression de vapeur saturante à 20°C : 5,8 kPa), diminuant ainsi le temps de préparation de chaque échantillon. Dans ces trois domaines, l'eau ne peut pas rivaliser avec l'éthanol. Par exemple, dans la partie B : chapitre 8 : II : 2 l'acier inoxydable 304L nu montre un caractère proche de l'hydrophobicité (angle contact de 82°) et à volume constant l'étalement de ce solvant est moindre que celui de l'éthanol. Concernant la dissolution des molécules actives dans l'eau, les chaînes hydrophobes diminuent fortement la concentration micellaire critique, rendant difficile la préparation d'une solution de C16P stable, dans la gamme de concentration permettant une lubrification suffisante pour l'emboutissage. Avec une pression de vapeur saturante à 20 °C de 425 Pa, l'évaporation de l'eau est beaucoup plus lente que celle de l'éthanol. Même si l'eau n'apparaît pas comme le solvant parfait pour cette application, d'autres atouts la rendent très intéressante. Tout d'abord, l'eau a une excellente conductivité thermique ($0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), tout comme les huiles de lubrification, on peut s'en servir pour dissiper

l'échauffement causé par les frottements dus à la mise en forme de pièces et ainsi éviter de fragiliser les matériaux. En effet, dans certaines installations industrielles, afin de refroidir le système, une lubrification est continuellement appliquée pendant la mise en forme du matériau. Dans ce cas, il est indispensable de remplacer l'éthanol inflammable par de l'eau. Sachant en plus que l'évaporation de l'éthanol génère des effets physiologiques et peut à long terme occasionner des conséquences néfastes sur le corps humain suite à l'inhalation par l'utilisateur. Les normes environnementales et toxicologiques étant de plus en plus strictes, l'utilisation d'eau serait un ajout majeur.

II. Préparation de surface et méthode de greffage

Afin de se rapprocher le plus possible des conditions industrielles, la surface subira le minimum d'étapes de préparation pré-greffage. Le matériau utilisé est un acier inoxydable ferritique dont la composition est détaillée dans le tableau 3.1. Industriellement, la tôle subit un laminage à froid, puis est dirigée dans un four sous atmosphère oxydante et un décapage chimique est réalisé. Enfin, l'étape de Skin-Pass finale permet d'obtenir un fini de surface industriel donnant une rugosité moyenne arithmétique de $0,168\ \mu\text{m}$. Au laboratoire, aucune étape de polissage ou de préparation mécanique n'a été effectuée sur les substrats avant greffage, un nettoyage systématique des échantillons par rinçage à l'éthanol a été entrepris.

Dans le but de se focaliser uniquement sur le greffage de couches organisées, les conditions de modification doivent limiter la formation d'agrégats. Dans cet objectif, une concentration en molécules actives de $10^{-3}\ \text{M}$ est choisie. Deux solutions distinctes de C4P (une dans l'éthanol, une dans l'eau) sont préparées afin de comparer le greffage des molécules selon le solvant utilisé. La procédure de greffage s'éloigne de celle dite « industrielle » : la méthode de greffage de la partie B est utilisée, c'est-à-dire une modification de l'échantillon par trempage pendant un temps défini. Pour les analyses ex-situ, des échantillons avec des temps de greffage de 30 min, 1 heure, 2 heures, 8 heures et 16 heures sont effectués. Une fois sorti de la solution, l'échantillon est rincé à l'éthanol et à l'eau puis séché sous argon. Des mesures in-situ ont aussi été réalisées.

III. Influence du solvant sur le greffage

Comme décrit au début du chapitre, un acide phosphonique à chaîne courte permet de s'affranchir de la difficulté de solubilité dans l'eau. Dans un premier temps l'influence du remplacement de l'éthanol par de l'eau, au sein de la solution de modification est étudiée.

a. Voltamétrie cyclique

Les analyses de voltamétrie cyclique sont réalisées, ex-situ, dans une solution aqueuse contenant une sonde redox de ferrocyanure de potassium ($K_4Fe(CN)_6$) à 10^{-3} M et un sel de fond de perchlorate de lithium ($LiClO_4$) à 0,2 M. Pour cette nuance d'acier inoxydable ferritique, le perchlorate de lithium montre une fenêtre électrochimique plus grande que le sulfate de sodium. Une électrode de référence au sulfate mercurieux est employée (ESM = 640mV/ESH) ainsi qu'une contre électrode de platine ; l'électrode de travail étant une plaque d'acier inoxydable de surface contrôlée ($0,79\text{ cm}^2$). Tous les voltamogrammes sont réalisés avec une vitesse de balayage de 100 mV/s et le taux de blocage électrochimique est calculé en utilisant l'équation 23.

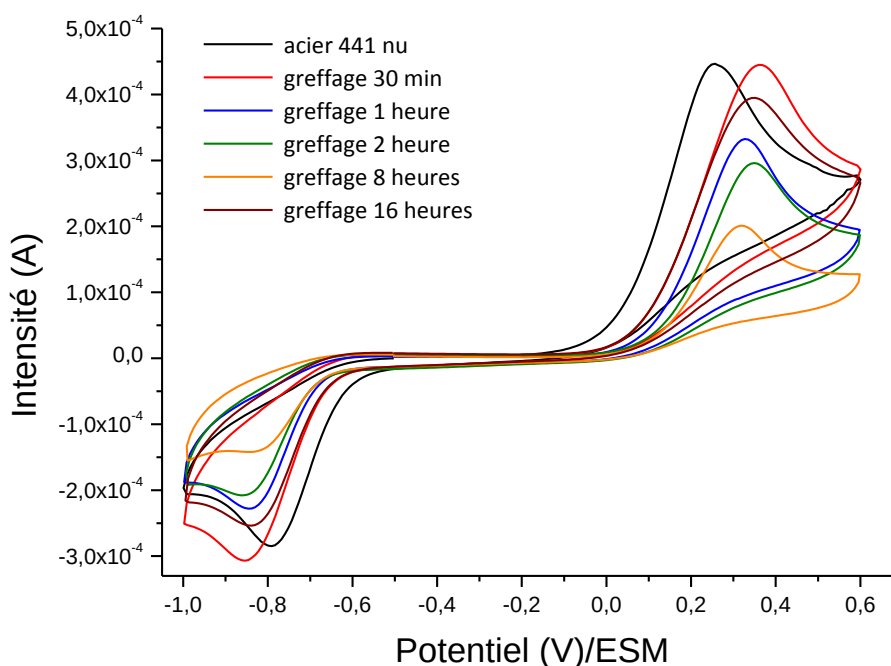


Figure 10.1 : Voltamétrie cyclique dans une solution éthanolique ($10\text{mM } Fe(CN)_6^{4-} + 0,2\text{M } LiClO_4$) pour l'acier 441 nu et l'acier immergé dans une solution éthanolique de C4P. Balayage à 100 mV/s.

Chapitre 10 : Développement d'une gamme aqueuse : influence du solvant sur le greffage de l'acide butyl-1-phosphonique

Les courbes de voltamétrie des différents échantillons modifiés par une solution de C4P éthanolique sont présentées sur la Figure 10.1. L'acier nu de nuance austénitique (cf. Chap 8) montre un signal redox correspondant à l'oxydation et à la réduction du complexe ferrocyanure. Après la modification des échantillons, des changements sont observés sur les signaux électrochimiques. Le passage des électrons est plus ou moins entravé suivant le temps de greffage, conduisant à une disparité de l'organisation et de la compacité des SAMs formées. Pour la modification de 30 minutes, on constate une augmentation du potentiel d'oxydation qui passe de 250 mV/ESM pour l'acier nu à 360 mV/ESM, suggérant un transfert d'électrons plus lent. Le potentiel d'oxydation pour tous les échantillons modifiés par une solution éthanolique de C4P ne varie pas significativement. Si l'on s'intéresse aux signaux électrochimiques dans leur ensemble, on observe une diminution progressive de l'électroactivité pendant les 8 premières heures d'immersion puis celle-ci remonte pour le greffage de 16 heures. Les taux de blocage électrochimique correspondant aux différents échantillons sont présentés Tableau 10.1.

Tableau 10.1 : Taux de blocage électrochimique pour les échantillons d'acier 441 modifiés par des solutions éthanolique et aqueuse de C4P.

Temps de modification	Taux de blocage électrochimique ($\pm 2\%$)	
	Ethanol	Eau
30 minutes	35 %	36 %
1 heure	55 %	42 %
2 heures	58 %	47 %
8 heures	72 %	60 %
16 heures	40 %	50 %

Ainsi ce taux suit les observations précédentes, augmentant pendant les 8 premières heures (passant de 35 à 72 %), avant de diminuer à 40 % pour le greffage de 16 heures. Comme pour la nuance austénitique, un temps de modification optimal de 8 heures est obtenu. Après ce temps, une désorganisation de la couche est observée, rendant le revêtement moins imperméable au passage des électrons. Il faut néanmoins noter que globalement le taux de blocage électrochimique est plus important que celui trouvé lors de la modification par l'acide C4P de l'acier 304L. Les molécules d'acides phosphoniques réagissent avec la couche passive du substrat. Les différences de taux de blocage entre les deux substrats sont certainement dues

Chapitre 10 : Développement d'une gamme aqueuse : influence du solvant sur le greffage de l'acide butyl-1-phosphonique

à la préparation de surface réalisée sur acier 304L (contrôle de l'état de surface) éliminant la couche de passivation native.

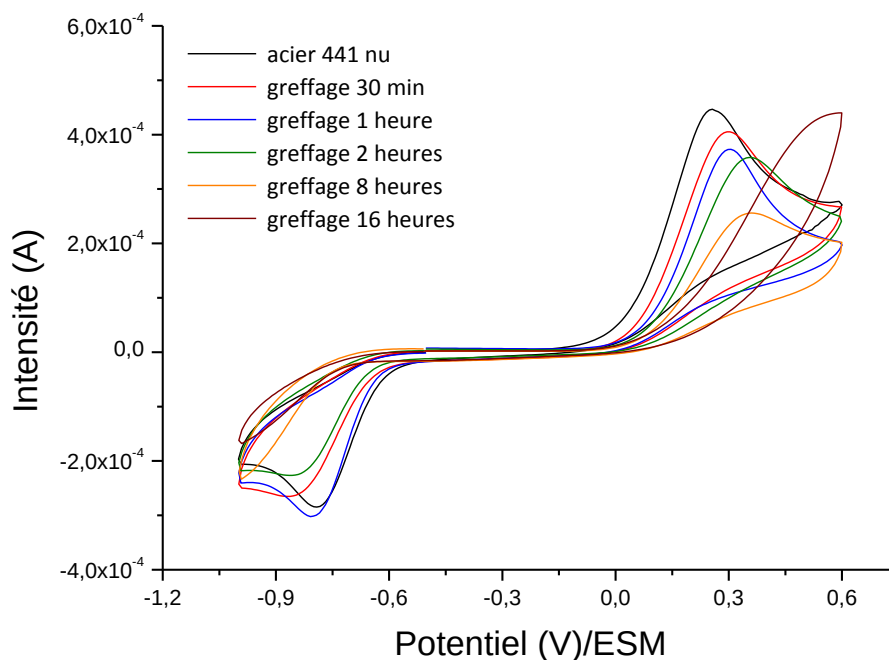


Figure 10.2 : :Voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse (10mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ + 0,2M LiClO_4) pour l'acier 441 nu et l'acier immergé dans une solution aqueuse de C4P. Balayage à 100 mV/s.

Pour la modification en solvant aqueux, les courbes sont représentées Figure 10.2. On retrouve le même comportement que pour le greffage en solution alcoolique. Une diminution progressive des signaux électrochimiques et une augmentation du potentiel d'oxydation lorsque le temps de modification augmente pour atteindre un greffage optimal au bout de 8 heures sont observés. Enfin une désorganisation du revêtement est constatée au bout de 16 heures de greffage. (Tableau 10.1). Le potentiel d'oxydation passe de 250 mV/ESM pour l'acier nu à 300 mV/ESM pour 30 minutes et 1 heure de modification, puis à 360 mV/ESM pour 2 heures et 8 heures. Le sommet du pic d'oxydation pour le greffage de 16 heures n'est pas visible dans la fenêtre électrochimique étudiée.

Pour une demi-heure d'immersion dans la solution aqueuse de modification, un taux de 36 % est relevé, une valeur proche de celle obtenue lors de greffage en milieu éthanol (35 %). Pour une heure de modification, une différence apparaît entre les deux solutions de greffage. En effet, les couches greffées dans l'éthanol sont davantage bloquantes que celles réalisées en solution aqueuse. Cette tendance se poursuit lorsque le temps de modification augmente. D'ailleurs pour le temps de greffage optimal de 8 heures, le greffage en solution aqueuse montre un taux de blocage de seulement 60 %, pour rappel il était de 72 % dans l'éthanol. Ce comportement

Chapitre 10 : Développement d'une gamme aqueuse : influence du solvant sur le greffage de l'acide butyl-1-phosphonique

montre des taux similaires pour les temps de greffage courts et des écarts pour les temps plus longs, pouvant s'expliquer par les étapes de croissance des SAMs.

La première étape correspondant à l'adsorption rapide et désorganisée sur la surface des molécules actives, sa cinétique est en grande partie régie par les réactions entre les groupements d'accroche et le substrat. Il est donc normal que le solvant n'ait que très peu d'influence sur les revêtements de C4P formés lors de greffage court.

Durant la seconde étape, les couches sont structurées et densifiées, la mobilité des molécules actives à la surface du substrat est un facteur important. La diffusion en surface des molécules actives joue un rôle important dans le procédé d'auto-assemblage. Le solvant utilisé affecte la structure des revêtements réalisés [75]. Comme d'habitude, lors du greffage de 16 heures une désorganisation de la couche est observée (taux de 50 % pour l'eau). A noter que ce taux est plus important que celui trouvé lors du greffage dans l'éthanol avec un temps similaire (40%). Pour ce temps de greffage, la couche obtenue est donc de moins bonne qualité que celle formée à partir d'une solution aqueuse.

b. Suivi par chronoampérométrie.

L'utilisation de la chronoampérométrie permet un suivi in-situ du greffage de l'acide C4P sur acier 441. Dans cette étude deux types d'électrolytes sont utilisés. Pour la solution aqueuse, une sonde redox de ferrocyanure à une concentration de 10^{-3} M est choisie, tandis que dans l'éthanol, le ferrocène est utilisé à la même concentration. Dans les deux cas, le sel de fond est le perchlorate de lithium à 0,2 M. Pendant l'analyse, on cherche à suivre la diminution de l'intensité du signal d'oxydation de la sonde redox. Dans l'eau, un potentiel de 0,4 V/ESM est choisi, alors que dans l'éthanol le potentiel sera de 0,8 V/ESM. Pour les deux solvants, dans un premier temps les électrodes sont plongées dans une solution de 9 ml contenant le sel de fond et la sonde redox appropriée. Lorsqu'on applique le potentiel, la réponse en courant diminue jusqu'à atteindre un palier stable, correspondant à la stabilisation de la couche de diffusion. Ensuite 1 ml d'une solution contenant 0,2 M de LiClO_4 , 10^{-3} M de la sonde redox et 10^{-2} M de C4P sont injectés dans le bécher.

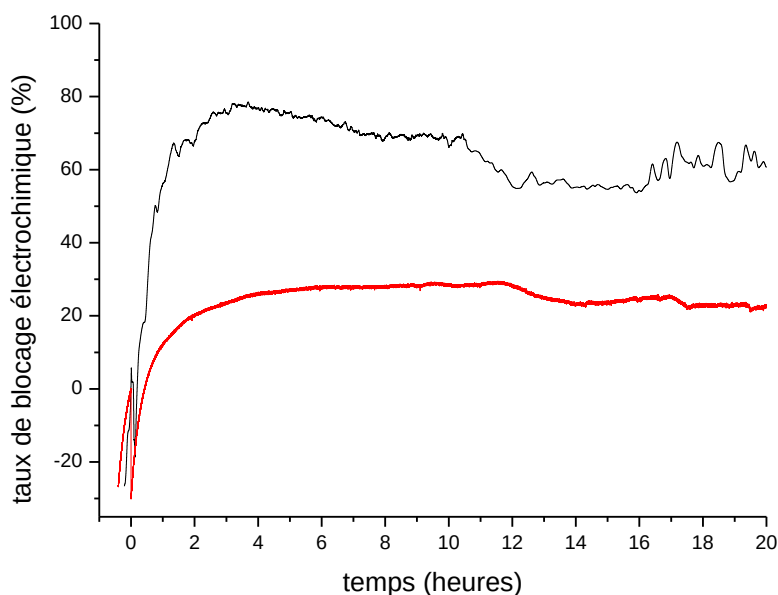


Figure 10.3 : Taux de blocage électrochimique (équation (33)) lors du suivi du greffage par chronoampérométrie en milieu (10mM Fc + 0,2M LiClO₄) éthanolique (en noir) et (10mM Fe(CN)₆⁴⁻ + 0,2M LiClO₄) aqueuse (en rouge) pour l'acier 441.

Le moment de l'injection est défini comme le temps $t=0$. Dans un souci d'harmonisation, les résultats présentés Figure 10.3 correspondent au taux de blocage électrochimique calculé à partir de l'équation 33.

$$\tau (\%) = \frac{I_{t=0} - I_t}{I_{t=0}} \times 100 \quad \text{éq. (33)}$$

- $I_{t=0}$ est le courant à $t=0$.
- I_t , le courant à t .

Dans les deux greffages, un pic apparaît juste après l'ajout de la solution contenant l'acide C4P, dû à l'agitation générée par l'injection. Pour le greffage en solution éthanolique, à temps de greffage courts, une augmentation du taux de blocage électrochimique est observée, jusqu'à atteindre un maximum au bout d'environ 3 h 30. Ensuite une diminution très légère se produit jusqu'à 8 heures où une stabilisation s'opère. Enfin à environ 10 h de greffage une déstabilisation de la couche est notée (chute du taux de blocage). Les valeurs des taux de blocage aux différents temps étudiés par voltamétrie cyclique sont présentées Tableau 10.2. Pour 30 minutes de greffage dans l'éthanol, le taux est faible (14 %) alors qu'il était de 35 % lors des analyses ex-situ. Dans cette période l'agitation due à l'ajout de la solution fille peut encore perturber les résultats. Cela explique la valeur obtenue en solution aqueuse (-1%). Entre 1 et 8 heures, les valeurs sont proches de celles trouvées ex-situ. La modification de 2 heures montre tout de même un petit écart. Néanmoins le comportement est similaire à celui trouvé

Chapitre 10 : Développement d'une gamme aqueuse : influence du solvant sur le greffage de l'acide butyl-1-phosphonique

ex-situ, avec une augmentation du taux de blocage électrochimique, jusqu'à obtenir un maximum pour 8 heures de greffage. A 16 heures de greffage, le taux est de 54 %, une valeur plus grande que celle obtenue lors des analyses par voltamétrie cyclique. Au-delà de 16h le signal, qui jusque-là montrait peu de bruit, commence à osciller assez fortement.

Le greffage de l'acide C4P en solution aqueuse donne une allure de courbe voisine : augmentation du taux de blocage pour les temps courts. Toutefois, le palier apparaît plus tard, (5 heures de modification). Une première chute est visible entre 11 h30 et 14 heures, puis une deuxième après 17 heures de greffage. A noter que contrairement à la solution éthanolique, le signal ne montre pas d'oscillation après 16 heures de greffage. Les valeurs du taux de blocage sont nettement plus faibles que celles trouvées avec les analyses ex-situ. Le ferrocène présent en solution peut gêner la formation de la couche isolante et augmenter le nombre de défauts dans le revêtement, expliquant ces différences.

Tableau 10.2 : Taux de blocage électrochimique pour des temps de greffage de 30 min, 1h, 2h, 8h et 16h (calculés avec l'équation (23)) lors du suivi du greffage par chronoampérométrie dans une solution éthanolique et une solution aqueuse l'acier 441.

Temps de modification	Taux de blocage électrochimique ($\pm 2\%$)	
	Ethanol	Eau
30 minutes	14 %	-1 %
1 heure	55 %	12 %
2 heures	66 %	20 %
8 heures	70 %	28 %
16 heures	54 %	24 %

Le comportement est le même pour les deux méthodes d'analyse, avec une augmentation de ce taux les 8 premières heures et une diminution pour 16 heures. Là encore, le suivi in-situ montre une désorganisation du revêtement, plus faible en solution aqueuse qu'en solution éthanolique et donc une stabilité plus importante des molécules actives.

Chapitre 11 : Désorption de l'acide hexadécylphosphonique

La formation de couches minces par des molécules de SAMs sur substrats permet de nombreuses applications dans des domaines très variés. Cependant, une fois leur utilité passée, il arrive que ces revêtements doivent être désorbés pour les opérations suivantes. L'objectif de ce chapitre concerne le développement de méthodes de désorption des molécules de C16P greffées sur acier 304, suivant l'état de surface souhaité. Dans cette étude, les pièces ne subiront pas de mise en forme mécanique avant le nettoyage des SAMs. La modification probable des revêtements à cause des échauffements et de la pression subis lors du frottement ne sera pas prise en compte. Cette étude sert de base à un développement industriel.

I. Enjeux

La lubrification d'acier inoxydable par l'acide C16P donne des surfaces extrêmement encombrées, avec des multicouches et des agrégats. Pour la désorption de C16P, les enjeux sont doubles. Premièrement, dans l'industrie, une fois l'acier mis en forme, les pièces réalisées demandent souvent des étapes de finition. Si certaines polissage, soudage, brasage ne nécessitent pas d'enlever les molécules de C16P, d'autres demandent des états de surface bien définis (traitement de surface, assemblage, etc.). De surcroît, même sans étape de finition, l'aspect visuel des pièces est un facteur important dans presque tous les secteurs. Cette contrainte étant quasiment systématique, il est nécessaire de trouver une méthode simple permettant de récupérer une surface sans C16P visible. Dans d'autres secteurs, une fois formées, les pièces sont protégées ou embellies par traitement de surface (chromage, nickelage, etc.). Ces procédés demandent un état initial de surface avec le moins de contaminants possibles. Il faut donc éliminer complètement les molécules de SAMs (agrégats, multicouches, espèces physisorbées et monocouches). Cette méthode doit être suffisamment puissante pour désorber le groupement $\text{PO}(\text{OH})_2$, sans pour autant détériorer le substrat.

Dans un deuxième temps, une méthode sélective de désorption des espèces présentes sur la monocouche (agrégats, multicouches et espèces physisorbées) sans dégrader les espèces chimisorbées est envisagée. Les molécules de C16P ont tendance à former des multicouches ; cependant, pour certaines applications (capteurs chimiques, mouillabilité, adhésion, etc.), une monocouche seule est nécessaire. Bien que des méthodes de greffage permettent d'obtenir ces

monocouches, elles demandent des équipements difficiles à mettre en œuvre dans l'industrie. Pour rester dans le même esprit que le chapitre précédent, il est décidé de se limiter à l'emploi du milieu aqueux. Suivant le type de désorption choisi, on pourra parfois utiliser une solution d'hydroxyde de sodium ou les ultrasons basse fréquence, ou un couplage des deux méthodes.

II. Aspect visuel

Pour un souci de répétabilité, 3 échantillons différents au minimum sont réalisés pour chaque image présentée Figure 11.1. L'image (A) montre une photo prise avec un binoculaire pour de l'acier nu (grossissement de 20 fois).

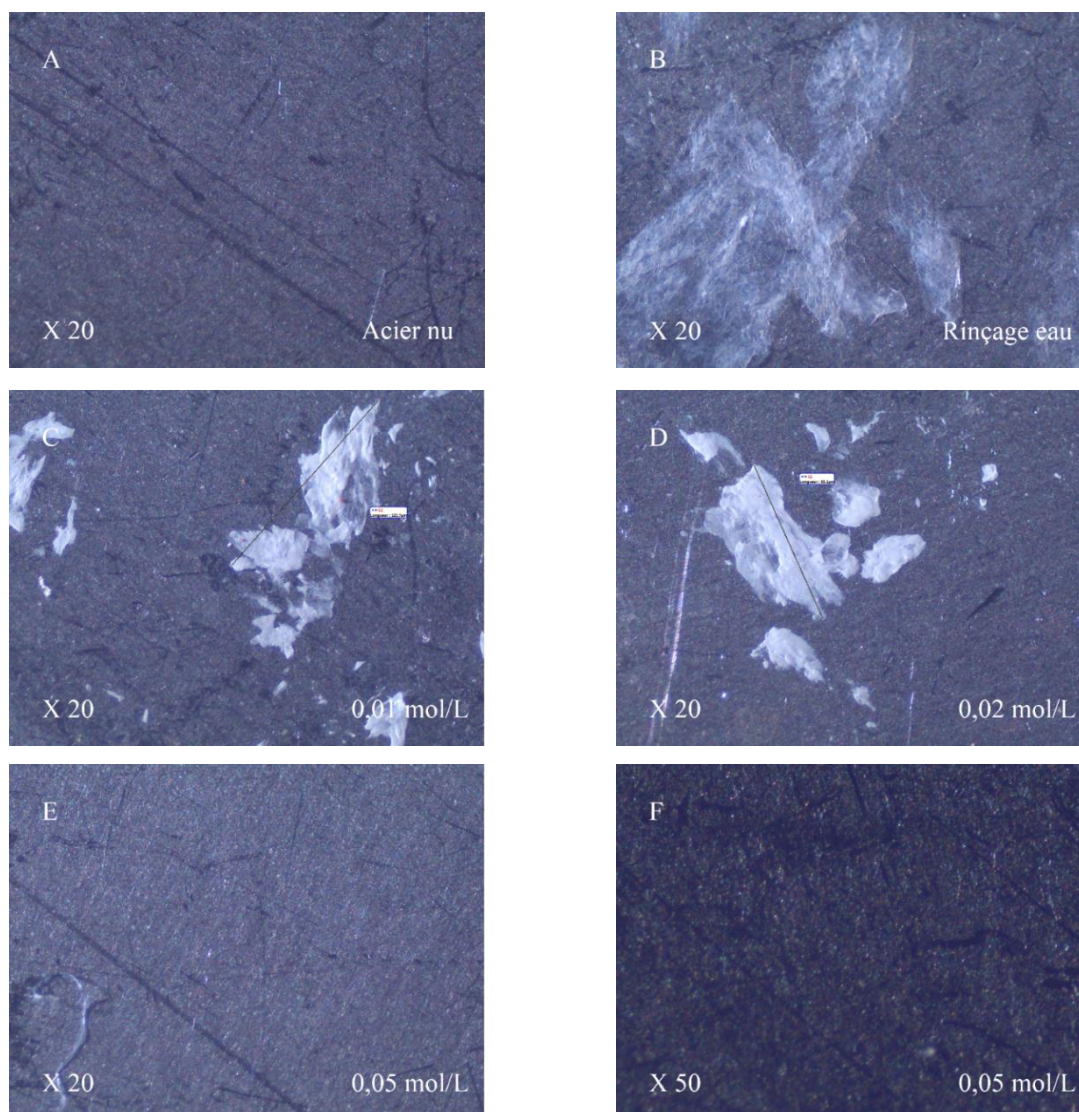


Figure 11.1 : Images par binoculaire (grossissement X 20) de l'acier nu (A), l'acier modifié par C16P et rinçage à l'eau (B), nettoyage à la soude à différentes concentrations (C, D et E). (F) Images (grossissement X 50) après modification et nettoyage à la soude à 5×10^{-2} M.

De nombreuses rayures sont présentes sur la surface, mais aucune pollution n'est visible. Pour toutes les autres images, des greffages « industriels » sont effectués. Les substrats sont immergés dans une solution éthanolique de C16P (5×10^{-2} M) pendant quelques secondes. Ensuite ils sont retirés de la solution de modification et entreposés horizontalement jusqu'à évaporation totale du solvant. Dans les revêtements ainsi formés, les agrégats sont visibles à l'œil nu, contrairement aux multicouches et aux espèces physisorbées.

Pour retrouver l'aspect visuel de l'acier nu, seule la désorption des agrégats est nécessaire. Après greffage, le rinçage à l'eau de la surface ne semble pas détériorer le revêtement (Figure 11.1 (B)). A l'œil nu et au binoculaire, l'aspect des agrégats après un rinçage à l'eau est le même que sans rinçage : c'est à dire transparent et avec une texture en « écaille ».

Pour la suite de l'étude, des solutions aqueuses de soude seront utilisées. Après le greffage, les échantillons sont maintenus sous agitation mécanique par une pince dans la solution de nettoyage pendant 1 minute. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée.

La Figure 11.1 (C) correspond au nettoyage par de la soude à 1×10^{-2} M. Les agrégats changent de couleur et recouvrent moins de surface. Pour les différents échantillons, les gros agrégats observés ont des tailles variant entre 122,7 et 134,8 μm . Lorsque la concentration de soude est augmentée à 2×10^{-2} M (Figure 11.1 (D)), peu de différences sont visibles : les agrégats sont devenus blancs et leur nombre ne semble pas diminuer. Néanmoins, sur les 3 échantillons réalisés avec ce nettoyage, les tailles des gros agrégats diminuent (entre 93 et 113 μm). L'image (E) montre l'aspect visuel des échantillons ayant subi un nettoyage dans la soude à 5×10^{-2} M pendant 1 minute. Pour tous les échantillons ainsi traités, plus aucun agrégat n'est visible même avec un grossissement de 50 fois (F) et on retrouve l'aspect visuel d'avant modification.

Ces résultats démontrent qu'une méthode de nettoyage simple et facile à mettre en œuvre industriellement permet d'éliminer les objets visibles générés par greffage de la molécule C16P sur acier inoxydable.

III. Élimination complète des molécules de C16P

L'objectif de cette partie est de développer une méthode permettant de retrouver l'état de surface présent avant la modification par l'acide C16P. Différents traitements sont utilisés : un traitement chimique, un traitement physique et le couplage des deux.

1. Traitements chimiques

Les liaisons formées entre le substrat et la première monocouche, ainsi que celles à l'intérieur des édifices multicouches, ont des énergies importantes; les conditions de désorption doivent être sévères. Cependant on s'est fixé comme contraintes l'utilisation d'une solution aqueuse. Pour le traitement chimique, nous nous sommes inspirés des résultats précédents. Des solutions d'hydroxyde de sodium sont de nouveau utilisées. Le greffage de l'acide C16P et le protocole de nettoyage à la soude sont les mêmes que ceux utilisés dans la partie « aspect visuel ».

Pour cette étude, une solution à 0,1 M est utilisée. Nous nous sommes limités à cette concentration maximale, afin de réduire les risques chimiques qui pourraient intervenir en conditions industrielles. Les nettoyages sont réalisés à 25°C et à 55°C. Des voltamétries cycliques en solution aqueuse de 10 mM de ferrocyanure de potassium et 0,2 M de sulfate de sodium caractérisent la couche présente en surface. Chaque échantillon est soumis trois fois à ces analyses électrochimiques :

- Une fois avec l'acier nu, afin de déceler si des pollutions en surface perturbent les analyses.
- Une autre fois après greffage pour confirmer le bon greffage des revêtements.
- Une dernière fois après désorption des molécules de C16P, pour analyser l'état du revêtement après nettoyage.

A 25°C, les résultats montrent que l'isolation des couches n'est quasiment pas modifiée par ce traitement. La Figure 11.2 présente les voltamétries cycliques obtenues sur acier nu, après greffage des C16P et après nettoyage dans une solution à 55°C de soude à 0,1 M. Pour l'acier nu, l'oxydation et la réduction du complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ est visible.

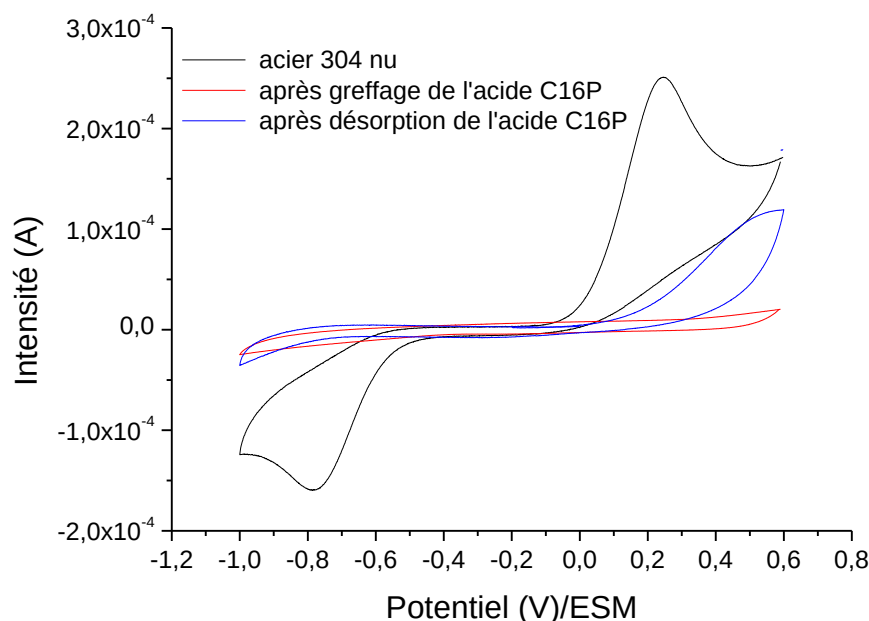


Figure 11.2 : Voltamétries cycliques en solution ($10\text{mM Fe(CN)}_6^{4-} + 0,2\text{M Na}_2\text{SO}_4$) aqueuse pour l'acier 304 nu et l'acier modifié avant et après désorption des C16P par une solution de soude ($0,1\text{ M}$) à 55°C . Balayage à 100 mV/s .

Lors du greffage, les substrats sont en contact avec la solution de modification pendant une courte période qui correspond au temps de trempage (quelques secondes) et au temps d'évaporation de l'éthanol (environ 25 min dans un milieu clos). Pourtant, après le greffage de l'acide C16P sur le substrat, un signal quasiment plat est observé avec un taux de blocage électrochimique de 92%. Cela prouve qu'indépendamment des agrégats, les films formés lorsque le solvant est évaporé ont une bonne organisation et peu de défauts structuraux. Une fois le nettoyage à 55°C réalisé, le signal montre un léger pic d'oxydation et un taux de blocage électrochimique de 64 %. Ces résultats indiquent qu'une solution de soude chauffée permet de désorber les couches formées en surface mais pas d'éliminer entièrement le revêtement.

2. Traitements ultrasonores

Une autre méthode proposée pour éliminer les molécules de C16P consiste à utiliser des ultrasons basse fréquence. Dans un liquide (ici de l'eau), la propagation de l'onde ultrasonore génère les phénomènes physico-chimiques décrits dans le chapitre 6. Certains de ces effets, les microjets et les ondes de choc sont à même d'éroder de nombreux matériaux [185–187]. On suppose donc que la désorption des couches de C16P est possible par cette méthode.

Dans un premier temps, une description du matériel est réalisée. Les essais sont réalisés dans un bécher contenant 500 mL d'eau. Une fréquence ultrasonore de 20 kHz est choisie pour

toutes les expériences. Des distances transducteur/échantillons de 1, 2 et 3 cm sont analysées, ainsi que trois amplitudes vibratoires, correspondant à 50, 75 et 100% de l'amplitude maximum du matériau. Un temps de traitement de 5 minutes est appliqué afin de se rapprocher des conditions industrielles.

a. Dispositif ultrasonore

i. Transducteur basse fréquence

Pour les ultrasons basse fréquence (20 à 100 kHz) les rayons des bulles de cavitation produites sont plus grands (plusieurs dizaines de micromètre) que pour les hautes fréquences. L'onde de choc créée au moment de l'implosion de ces cavitations est plus importante. Lors du nettoyage de surface par ultrasons, les basses fréquences sont donc plus efficaces. Pour l'étude, une sonotrode Synetude est utilisée. Elle est à base d'astalloys et est conçue pour résister aux milieux acides et basiques concentrés. Ce nouveau type de sonotrode n'est pas encore commercialisé. La sonotrode émet des US à 20 kHz. Pour les manipulations, les plaques d'acier 304 (2,25 cm²) sont montées sur un porte échantillon adapté au diamètre d'un bécher. Le porte échantillon est placé au fond du bécher préalablement remplis de 500 mL d'eau de sorte que l'échantillon soit fixe. La distance entre l'échantillon et la sonotrode est contrôlée grâce à un système de coulissant sur un axe gradué. Le transducteur est refroidi par air comprimé.



Figure 11.3 : montage pour la désorption des molécules de C16P par ultrasons

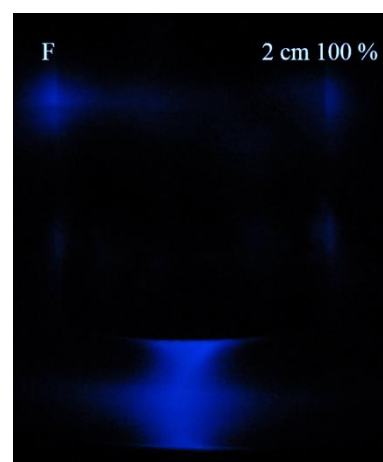
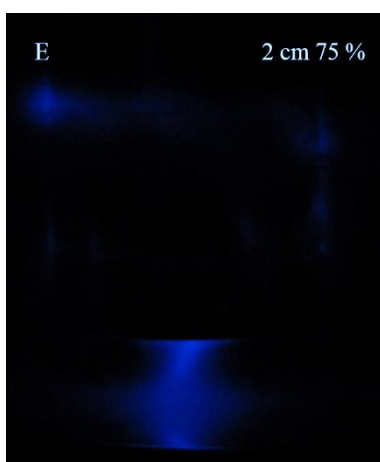
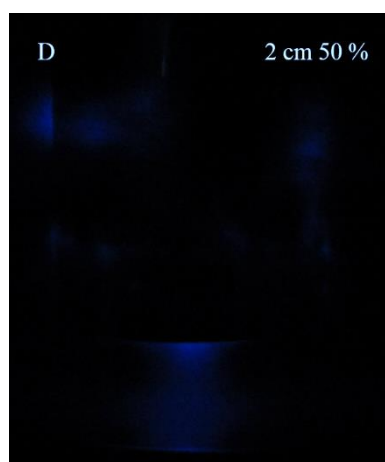
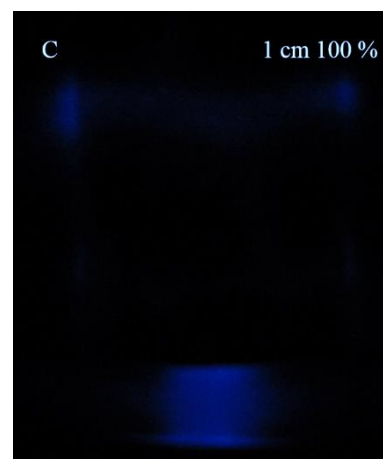
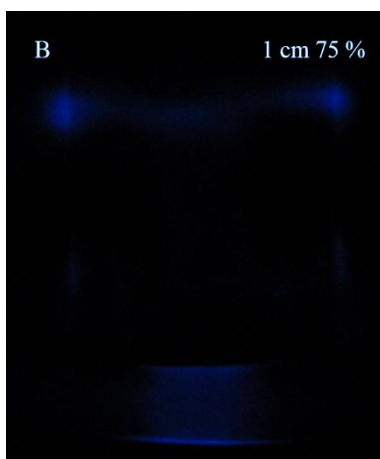
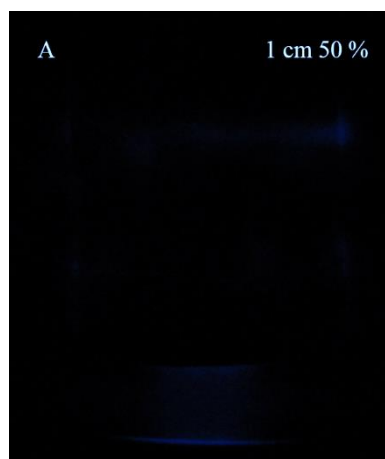
ii. Calorimétrie

Des mesures de calorimétrie sont réalisées pour trois amplitudes vibratoires (50, 75 et 100 % de l'amplitude maximum) et trois distances transducteur/échantillon (3, 2 et 1 centimètre). Les résultats sont présentés Tableau 11.1. Pour chaque amplitude, une augmentation de puissance acoustique transmise est observée lorsque la sonotrode se rapproche de l'échantillon et donc qu'une partie plus importante de celle-ci est immergée. En effet, plus la partie immergée de la sonotrode est importante plus le générateur augmente la puissance électrique fournie (5^{ème} ligne du Tableau 11.1), afin de garder l'amplitude vibratoire souhaitée. La puissance transmise s'en trouve donc modifiée. Pour des raisons technologiques, la conversion électro-acoustique des transducteurs basse fréquence entraîne des échauffements importants. La calorimétrie est impactée par ce phénomène, les valeurs sont donc à prendre à titre comparatif. Pour tous les cas de figure étudiés les rendements sont compris entre 53 et 65 %, sans qu'une tendance particulière se dégage.

Tableau 11.1 : Calorimétrie du dispositif ultrasons basse fréquence pour trois amplitudes vibratoires (50, 75 et 100 %) à trois distances transducteur/échantillons (1, 2 et 3 cm).

Amplitude de vibration	100%			75%			50%		
Distance transducteur/échantillon	1 cm	2 cm	3 cm	1 cm	2 cm	3 cm	1 cm	2 cm	3 cm
Calorimétrie (Puissance) (W)	125	118,7	102,3	100,44	93,6	76,6	78,5	64,6	55,6
Densité de puissance (W/dm ³)	62,5	59,4	51,2	50,2	46,8	38,3	39,3	32,3	27,8
Puissance électrique (W)	230	190	170	190	150	130	120	100	90
Rendement (%)	54	63	60	53	62	59	65	65	62

iii. Sonochimiluminescence



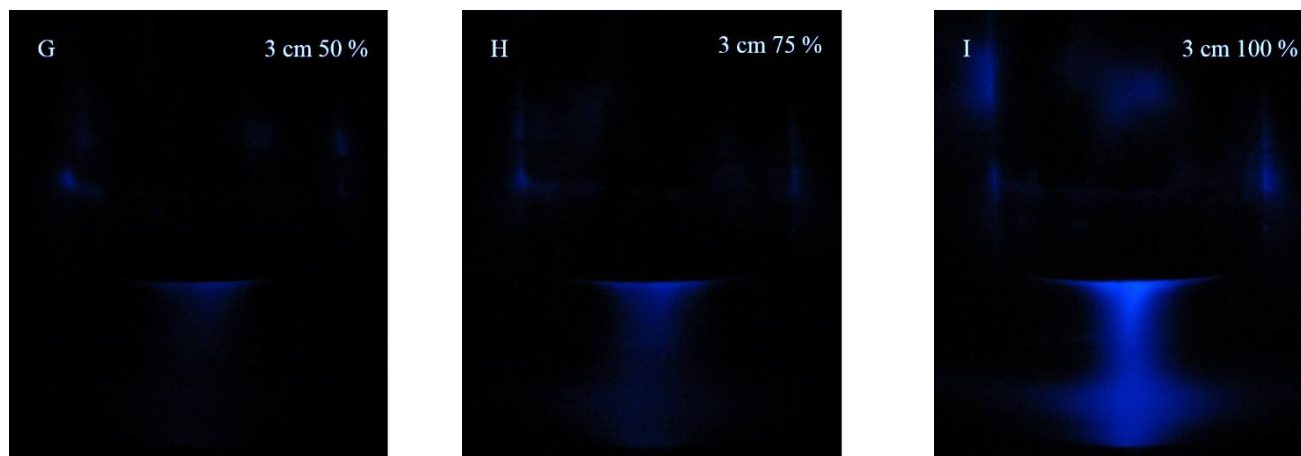


Figure 11.4 : Sonochimiluminescences en solution (1mM luminol + 0,1M soude) aqueuse à 25 °C du dispositif ultrasons basse fréquence pour trois amplitudes vibratoires (50, 75 et 100%) à trois distances transducteur/échantillon (1, 2 et 3 cm).

La Figure 11.4 montre les photographies prises lors des expériences de sonochimiluminescence pour les trois positions à chaque puissance. Les expériences se font dans une solution avec 10^{-1} M en NaOH et 10^{-3} M en luminol. Les images sont prises avec un appareil photo CANON PowerShot G2 (12 MPixels). Sur certaines images, le transducteur est visible, notamment celle à 3 cm 100 % (I). Pour les 9 images, une zone active plus ou moins lumineuse est observée sous la sonotrode. Cette zone nous renseigne sur la morphologie des champs cavitationnels au sein du réacteur. Lorsque la distance transducteur/échantillon est de 1 cm, ce champ prend la forme d'un cylindre. Pour une distance de 2 et 3 cm le cône caractéristique des sonotrodes basse fréquence est visible. Pour les photos D, E, F, H et I le fond du bécher occasionne une image miroir du cône en dessous de celui-ci. A des amplitudes vibratoires de 75 et 100 %, le cône touchant les parois du bécher, le champ cavitationnel est repoussé sur les côtés. Une zone lumineuse plus large est donc formée au fond du bécher.

b. Résultats

Afin de confirmer la présence ou non des couches greffées sur la surface, des analyses par voltamétrie cyclique et angle de goutte sont entreprises. Pour la désorption complète des couches de C16P, on s'attend à retrouver des résultats similaires à ceux obtenus sur acier nu.

i. Taux de blocage électrochimique

Comme précédemment, les voltamétries cycliques sont effectuées dans une solution aqueuse contenant 10 mM de ferrocyanure de potassium et 0,2 M de sulfate de sodium, avec une électrode au sulfate mercurieux. Les échantillons sont analysés par ce procédé aux trois étapes clés ; à savoir sur l'acier nu, après le greffage et après la désorption des molécules de C16P. La Figure 11.5 présente les taux de blocage électrochimique calculés à partir des résultats en voltamétrie cyclique (équation 23).

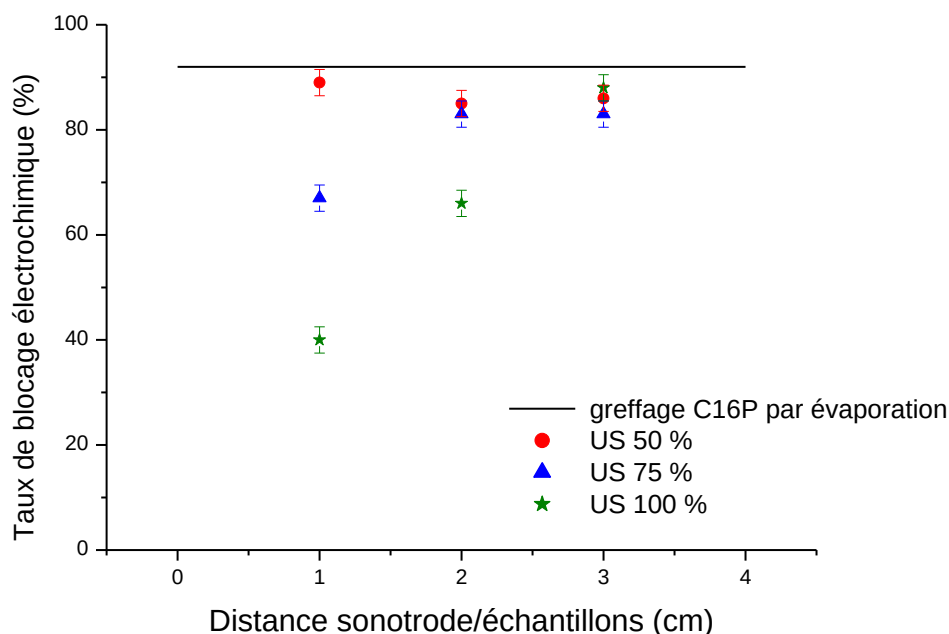


Figure 11.5: Evolution du taux de blocage électrochimique ($\pm 2\%$), suivant la distance sonotrode/échantillon, les échantillons ont subi un traitement par ultrasons dans l'eau à trois amplitudes vibratoires (50, 75 et 100 %), après greffage de C16P par évaporation. La ligne noire correspond au taux de blocage moyen pour les couches de C16P formées.

La ligne en noir correspond au taux de blocage moyen obtenu des différents échantillons avant le traitement ultrasonore. La désorption dans l'eau à une distance transducteur/échantillon de 3 cm par les ultrasons basse fréquence ne modifie guère le taux de blocage électrochimique, pour toutes les puissances utilisées. Les valeurs des taux de blocage sont proches de celles obtenues après la formation du revêtement. Pour le traitement à une distance de 2 centimètres, avec des amplitudes de 50 et 75 % les taux de blocage calculés sont similaires à ceux du traitement à une distance de 3 centimètres. En revanche, à une amplitude de 100 %, le taux diminue; les couches de C16P sont donc altérées par le traitement ultrasonore. Pour finir, à 1 cm de distance transducteur/échantillon, les signaux électrochimiques sont très disparates. Pour une puissance de 50 %, le taux varie très peu par rapport aux taux trouvés pour les autres distances. Ensuite,

le taux diminue avec l'augmentation de l'amplitude vibratoire. Pour l'amplitude maximale (100 %), un taux de blocage électrochimique de 40 % est constaté.

Dans l'eau, le traitement par ultrasons pendant un temps limité à 5 minutes dans des conditions particulières permet donc d'éliminer une partie des couches greffées, mais pas en intégralité. Par contre, pour les autres conditions, une légère diminution du taux de blocage est observée, dévoilant une faible dégradation des couches.

ii. Angles de contact

Les mesures électrochimiques montrent que les couches de C16P, ne sont pas desorbées, lors d'un traitement ultrasonore à une amplitude de 50 %. Il a donc été décidé de ne pas analyser les échantillons correspondants. De plus, pour une amplitude de 75 %, seuls les échantillons dont le traitement a été réalisé à une distance transducteur/échantillon de 1 et 2 centimètres sont étudiés. Les mesures d'angles de contact sont réalisées avec de l'eau et répétées 10 fois sur chaque échantillon. Les résultats sont présentés Tableau 11.2.

Tableau 11.2 : Angles de contact pour l'acier nu, l'acier modifié par de l'acide C16P avant et après traitement ultrasonore à des amplitudes vibratoires de 75 et 100 %.

Angles de contact (°)			
Nu	$79 \pm 2,6^\circ$	Avant désorption	$114 \pm 2,0^\circ$
Distance sonotrode/échantillon	1 cm	2 cm	3 cm
100 %	$95 \pm 3,9^\circ$	$101 \pm 2,5^\circ$	$105 \pm 2,3^\circ$
75 %	$108 \pm 3,3^\circ$	$107 \pm 1,6^\circ$	

Pour l'acier nu, une valeur de 79° est relevée. Après greffage, les agrégats présents en surface perturbent la géométrie des gouttes d'eau déposées, il n'est donc pas possible de mesurer un angle de contact stable. Pour contourner ce problème les agrégats sont éliminés, et les mesures sont réalisées uniquement sur les multicouches. Dans ces conditions, un angle de 114° est atteint.

Après traitements physiques, plus la valeur des angles est faible, plus les couches de C16P sont détériorées, ce qui peut traduire une baisse de l'organisation dans le revêtement ou une diminution de l'épaisseur du film. Pour l'amplitude maximale, la valeur de l'angle de contact diminue avec la distance sonotrode/échantillons, passant de 105° pour 3 centimètres à 95° pour

1 centimètre. Cette tendance est en adéquation avec les résultats obtenus par voltamétrie cyclique. Ce n'est pas le cas pour le traitement à 75 % de la puissance; en effet que l'on soit à 1 ou 2 cm, les angles de contact sont proches (108° et 107° , respectivement). Pour ces échantillons, les analyses électrochimiques montrent une nette différence entre les deux traitements. Les résultats de voltamétrie cyclique pour les traitements ultrasonores à 75 %, 2 cm et 100%, 3 cm, révèlent un taux de blocage électrochimique légèrement plus bas que celui obtenu avant le traitement ultrasonore. Cette diminution est aussi présente pour les mesures d'angle de contact, ce qui corrobore la modification systématique des couches de C16P sous ultrasons. Pour le traitement à un pourcentage d'amplitude de vibration de 75 % et une distance de 1 et 2 cm, la différence de comportement entre les analyses de voltamétrie cyclique et les mesures d'angle de contacts est difficile à interpréter.

Pour conclure, cette étude montre que les couches de C16P peuvent être dégradées sous ultrasons basse fréquence.

3. Traitement couplé : utilisation d'ultrasons dans une solution de soude

Les études précédentes témoignent d'une détérioration des couches de C16P greffées sur acier 304, mais ni la soude à 55°C pendant 1 minute, ni les ultrasons n'ont permis de retrouver une surface débarrassée totalement des molécules d'acide hexadécylphosphonique. Il est donc décidé d'étudier la combinaison des deux méthodes. En se basant sur les résultats obtenus lors du traitement physique, seule une distance sonotrode/échantillon de 1 centimètre est retenue avec un pourcentage de déformation de 100 %. Par contre, plusieurs solutions avec différentes concentrations en hydroxyde de sodium (10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} M) seront utilisées.

a. Etude électrochimique

Dans un premier temps les échantillons ainsi traités sont analysés par voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 10 mM de ferrocyanure de potassium et 0,2 M de sulfate de sodium. Comme précédemment, chaque échantillon est soumis à des analyses électrochimiques par trois fois, aux différentes étapes clé : sur l'acier nu, après le greffage et après la désorption

des molécules de C16P. Les deux premières permettant de contrôler le comportement électrochimique du substrat ainsi que les couches formées. Seuls les résultats après l'étape finale de désorption seront rapportés (Figure 11.6).

Pour rappel après greffage par évaporation des molécules de C16P, un taux de blocage électrochimique de 92 % est obtenu.

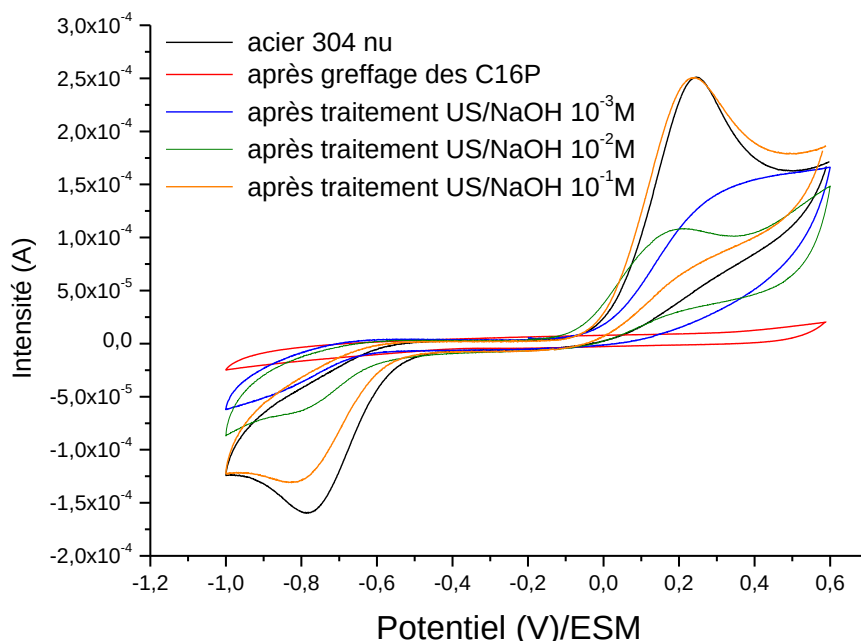


Figure 11.6 : Voltamétries cycliques en solution aqueuse (10mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ + 0,2M Na_2SO_4) pour l'acier 304 nu, l'acier modifié par l'acide C16P et après désorption des couches de C16P par ultrasons basse fréquence dans des solutions de soude à 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} M. Balayage à 100 mV/s.

Lors du traitement ultrasonore dans une solution de soude à 10^{-3} M, la courbe exprime un léger pic d'oxydation ; il y a donc détérioration des couches de C16P. Le taux de blocage électrochimique dans ce cas est de 38 % (Tableau 11.3). Pour rappel dans les mêmes conditions en milieu simplement aqueux, un taux de 40 % est détecté (Chapitre 11 : III : 2).

Tableau 11.3 : Taux de blocage électrochimique pour, l'acier modifié par l'acide C16P avant et après traitement ultrasonore de 5 minutes dans des solutions aqueuses contenant de la soude.

Type de traitements	Aucun	Ultrasonore à une distance sonotrode/échantillon de 1 cm et une amplitude vibratoire de 100 %			
Concentration en soude	0	0	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Taux de blocage électrochimique (%)	92	40	38	43	0

Le traitement par une solution à 10^{-2} M, quant à elle, conduit à un taux de blocage de 43 %. Pour ce type de mesures, l'incertitude étant de $\pm 2,5$ %, il semblerait qu'entre une concentration

de 10^{-3} et 10^{-2} M la soude n'a pas d'influence significative sur la désorption des couches de C16P. Par contre, pour une concentration de 10^{-1} M, le traitement couplé ultrasons/soude indique une désorption complète des couches de C16P. En effet, le comportement électrochimique de l'échantillon ainsi traité est proche de celui de l'acier nu. Sur la courbe de cet échantillon, l'allure de l'oxydation des ions ferrocyanure est quasiment similaire à celle trouvée pour l'acier inoxydable nu. Alors que la réduction est un peu plus faible. Néanmoins, le taux de blocage électrochimique mesuré est de 0 %.

b. XPS

Pour s'assurer de la désorption complète des couches de C16P, des analyses XPS sont effectuées sur un échantillon ayant subi le traitement ultrasonore dans des solutions d'hydroxyde de sodium à 10^{-1} M, après greffage « industriel ». Une comparaison avec les échantillons d'acier 304 nu et les échantillons modifiés par l'acide C16P avant traitement, est réalisée.

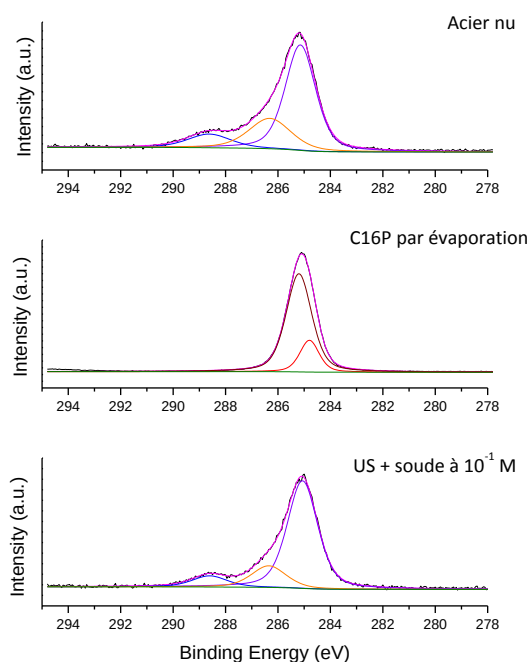


Figure 11.7 : Spectres XPS C1s pour l'acier nu et modifié par des couches de C16P obtenues par évaporation du solvant. Rouge clair : composante C-H,C-C, rouge foncé : composante C-H,C-C des multicouches, orange : composante C-OH, bleu : composante O-C=O et magenta : superposition des composantes. La composante violette correspond aux C-H,C-C ne provenant pas de C16P.

L'étude porte sur les signaux C1s, P2p et Fe2p. La Figure 11.7 présente les signaux C1s pour les trois échantillons. Pour l'acier 304 nu, comme pour l'acier 304L (chapitre 8), le signal est divisé en trois composantes. Une à 285,1 eV qui correspond aux carbones aliphatiques présents en surface; les deux autres centrées à 286,4 et 288,6 eV sont attribuées aux groupes C-O et O-C=O de l'oxydation de surface et aux contaminations superficielles. Un rapport $C_{\text{aliphatiques}}/C_{\text{total}}$ de 0,64 est mesuré. Une fois greffés, le pic des carbones aliphatiques des couches organiques apparaît à 284,8 eV, en adéquation avec l'énergie des chaînes alkyl habituellement trouvée pour les SAMs [121]. Une autre composante est visible à 285,2 eV ; si on se réfère au chapitre 8, elle peut être attribuée aux surcouches présentes sur le substrat [164]. Néanmoins, la différence d'énergie de liaison avec les carbones aliphatiques déjà présents sur acier nu est faible (0,1 eV), donc une partie de l'intensité de ce pic peut être due à ces carbones. Le ratio de carbone en surcouches sur carbone total $C_{\text{surcouches}}/C_{\text{total}}$ ne peut donc pas être calculé. Par contre, contrairement aux analyses réalisées précédemment, le spectre montre la disparition complète des pics des groupes C-O et O-C=O. Avec le traitement couplé, on retrouve les pics présents sur l'acier nu. Les carbones aliphatiques repassent à 285,1 eV et les pics des C-O et O-C=O sont de nouveaux présents, comme si les molécules de C16P masquaient le signal de ces pics. Le ratio $C_{\text{aliphatiques}}/C_{\text{total}}$ est de 0,74.

Tableau 11.4 : rapport des carbones aliphatiques sur le signal C1s total pour l'acier nu et l'acier modifié par l'acide C16P, puis traité avec des US basse fréquence dans une solution de soude à 10^{-1} M.

Echantillons	Acier nu	US + soude 10^{-1} M
$C_{\text{aliphatiques}}/C_{\text{total}}$	0,64	0,74

Les signaux P2p sont présentés Figure 11.8. Contrairement à l'acier 304 L nu, (cf, chapitre 8) l'acier 304 nu montre un très léger signal dans la zone du phosphore.

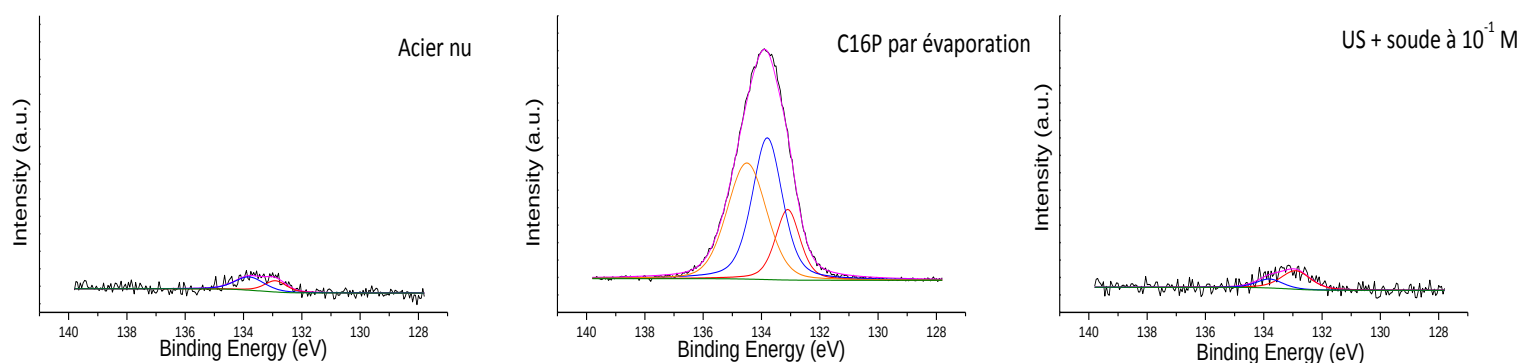


Figure 11.8 : Spectres XPS P2p pour l'acier nu et modifié par des couches de C16P obtenues par évaporation du solvant. Rouge clair : composante P-O-M, bleu : composante $PO(OH)_2$ et magenta : superposition des composantes. Un nouveau signal apparaît en orange dans le spectre des couches de C16P obtenues par évaporation du solvant.

En revanche, lors du greffage des molécules de C16P par évaporation, le signal devient beaucoup plus important. Il est séparé en trois composantes, une centrée à $133,0 \pm 0,1$ eV correspondant aux groupes phosphoniques greffés chimiquement sur la surface métallique (-P-O-Metal), une autre centrée à $133,9 \pm 0,1$ eV pour les groupes physiquement adsorbés à la surface et libres (-PO(OH)₂). La dernière est centrée à 134,5 eV. Son énergie de liaison concorde avec les analyses réalisées sur de la poudre d'acide phosphonique [188,189]. Les agrégats présents à la surface du substrat peuvent être la cause de ce signal.

Pour le signal après greffage des molécules de C16P par évaporation, les fractions des intensités de chaque composante sont montrées Tableau 11.5. Le ratio espèces chimisorbées versus le total des espèces est faible (0,17) témoignant que les couches de C16P greffées par évaporation du solvant, sont en grande partie composées d'espèces physisorbées, soit sous forme de multicouches, soit sous forme d'agrégats.

Le ratio des intensités du signal de l'acier nu sur celui de l'acier modifié par C16P : $P_{\text{nu}}/P_{\text{C16P}}$, est de seulement 0,06. Le signal obtenu pour l'acier nu est suffisamment faible pour être négligé. Après traitement aux US dans une solution de soude à 10^{-1} M (désorption) on retrouve sur le signal P2p, les deux mêmes composantes (une centrée à $132,9 \pm 0,1$ eV et l'autre à $133,8 \pm 0,1$ eV) et une intensité similaire au signal de l'acier nu. Le ratio des intensités du signal de l'acier après désorption sur celui de l'acier modifié par C16P : $P_{\text{désorption}}/P_{\text{C16P}}$ est de 0,08.

Tableau 11.5 : Proportion de chaque composante du signal XPS P2p pour l'acier modifié par des couches de C16P obtenues par évaporation du solvant.

Pics	-P-O-Metal	-PO(OH) ₂	
Energie	133,0± 0,1 eV	133,9 ± 0,1 eV	134,5± 0,1 eV
C16P greffé par évaporation	17 %	42 %	41 %
ratio	$P_{\text{nu}}/P_{\text{C16P}}$	$P_{\text{C16P}}/P_{\text{C16P}}$	$P_{\text{désorption}}/P_{\text{C16P}}$
Valeur	0.06	1	0.08

La Figure 11.9 montre les spectres Fe2p des trois échantillons. Celui de l'acier peut être découpé en deux composantes différentes, une à 706,9 eV qui correspond au Fe (0) et une à 710,7 eV attribuée à l'oxyde Fe₂O₃. Pour le deuxième spectre, les couches de C16P greffées en surface masquent entièrement les signaux du fer. Un signal plat est obtenu. Une fois le traitement couplé ultrason/soude réalisé, les deux composantes du fer décrites antérieurement

sont retrouvées. De plus, les intensités des pics sont similaires à celle des signaux Fe2p de l'acier inoxydable nu.

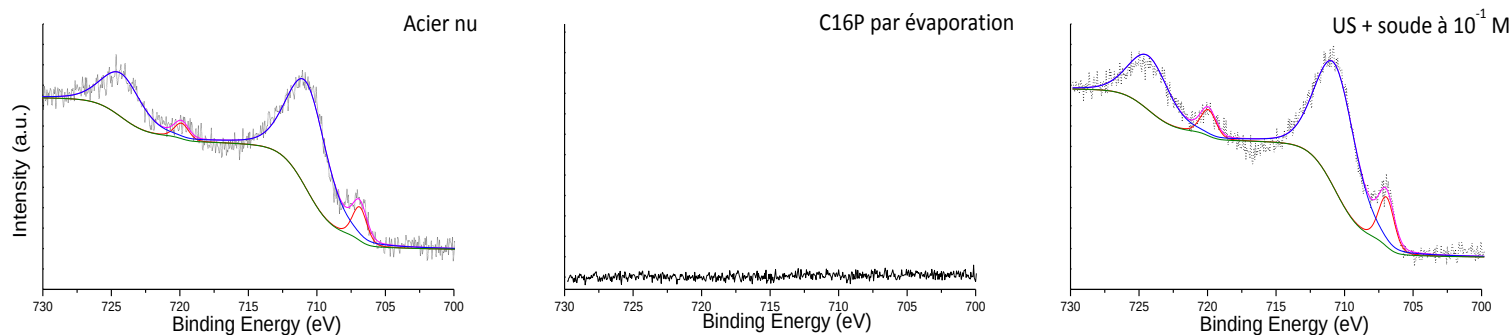


Figure 11.9 : Spectres XPS Fe2p pour l'acier nu et modifié par des couches de C16P obtenues par évaporation du solvant. Rouge clair : composante Fe, bleu : composante Fe₂O₃ et magenta : superposition des composantes.

Pour conclure, une tendance se dégage des analyses XPS. La composition de surface du substrat après le traitement couplé ultrason/soude montre une similitude avec celle de l'acier nu. Ce comportement confirme les résultats obtenus par électrochimie : le traitement couplé désorberait complètement les couches de C16P greffées sur acier 304.

Conclusion partie D

Les propriétés du solvant de la solution de modification sont très importantes pour le greffage des SAMs mais elles peuvent aussi répondre à certains besoins industriels. La bonne conductivité thermique de l'eau tout comme sa non toxicité sont des atouts majeurs si un refroidissement des pièces est nécessaire pendant la mise en forme. Ce solvant permettrait de remplacer l'éthanol, inflammable. Afin d'augmenter la solubilité dans l'eau, de l'acide butylphosphonique est utilisé.

Que le greffage soit effectué dans l'eau ou dans l'éthanol, le temps optimal est de 8 heures. Même si l'étape d'adsorption rapide des molécules actives n'est pas affectée par le solvant, l'étape de réorganisation et de densification des SAMs est plus efficace en solution éthanolique que dans l'eau.

Industriellement, certaines étapes permettant d'obtenir l'objet fini demandent la désorption des revêtements après lubrification et mise en forme des matériaux. Si le but recherché est de redonner l'aspect visuel du matériau brut, un simple passage de l'objet dans une solution de soude à 5×10^{-2} M est suffisant. Par contre pour une désorption complète du revêtement, il est nécessaire d'appliquer, en plus de la solution alcaline, des ultrasons basse fréquences. En effet, en jouant sur l'amplitude de vibration, la distance transducteur/échantillon et la concentration en soude, il est possible d'éliminer toutes les molécules d'acide phosphonique présentes sur acier inoxydable 304, sans pour autant détériorer le substrat.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif d'améliorer la compréhension du comportement des revêtements à base d'acide phosphonique, notamment vis-à-vis du frottement, en voulant comprendre les propriétés viscoélastiques des films formés. Cette thèse cherchait aussi à répondre à certaines problématiques liées à l'industrialisation de ces revêtements organiques. Ainsi, les effets des ultrasons sur le greffage et la désorption des acides phosphoniques ont été étudiés. Enfin, le remplacement du solvant éthanolique par de l'eau dans la solution de modification a été examiné.

Depuis quelques années, le remplacement des huiles lubrifiantes par des revêtements à partir de SAM pour l'emboutissage de tôle est étudié au laboratoire. Les résultats obtenus ont permis la création d'AFULudine SAS. La lubrification de surface passe par une immersion du substrat pendant quelques secondes dans une solution alcoolique d'acide hexadécylphosphonique et par une étape d'évaporation totale et graduelle du solvant. Avec ce type de greffage le revêtement est composé de couches plus ou moins denses et organisées ainsi que d'agrégats pouvant mesurer jusqu'à 30 μm .

Le temps de greffage court ne laisse pas le temps à la formation de couches organisées, denses et sans défaut. Pour cela plusieurs heures d'immersion sont nécessaires, c'est pourquoi nous avons développé une méthode de greffage alternative, utilisant les ultrasons de puissance afin de diminuer ce temps. Une étude préalable sur le greffage d'undecanethiols sur or, montre que la propagation d'une onde ultrasonore haute fréquence (575 kHz) dans la solution de modification permet d'obtenir des couches de bonne qualité au bout de 3 heures contre 19 heures en conditions silencieuse. Cette accélération de la cinétique de greffage de ces SAMs est due aux phénomènes de cavitation acoustique ainsi qu'aux effets qui en découlent (sonolyse, microjets, ondes de chocs, etc.). Pour l'acide hexadécylphosphonique l'utilisation d'ultrasons montre une accélération de la cinétique de greffage. Les couches greffées 1 heures sous US ont des propriétés (organisation, compacité) supérieures ou similaires à celles réalisées en condition silencieuse pendant 2 heures. Sous ultrasons lorsque le temps de modification est augmenté à 2 heures, les couches obtenues présentent une moins bonne organisation.

Lors de l'évaporation du solvant, au fur et à mesure que la concentration en molécules d'acide hexadécylphosphonique augmente, des particules se forment et croissent dans la solution. Ces

Conclusion générale

particules vont ensuite s'accrocher sur le substrat et la croissance va s'accélérer jusqu'à ce que la taille finale des agrégats soit atteinte. L'évaporation continuant, la morphologie des agrégats apparaît plus distinctement et un film de C16P est visible, à certains endroits. Les acides phosphoniques à forte concentration ont tendance à former des cristaux liquides à phase lamellaire. Les mesures de rhéologie des solutions de C16P montrent des caractères viscoélastiques similaires à ceux de certaines phases lamellaires de tensioactifs. Ces solutions ont un caractère rhéofluidifiant et se comportent comme un gel. Plus la concentration dans la solution est élevée, plus les défauts dans les phases lamellaires semblent diminuer.

L'inflammabilité de l'éthanol augmente les risques industriels, notamment quand les pièces mises en forme ont besoin d'être refroidies pendant la manipulation. Son remplacement par de l'eau est envisagé. Pour ce faire on a diminué la longueur de la chaîne alkyl. Le temps optimal de greffage d'acide butylphosphonique dans l'eau ou l'éthanol est de 8 heures. Néanmoins, pour des greffages de plus de 30 minutes, les SAMs réalisées dans l'éthanol présentent un blocage électrochimique plus important que celles élaborées avec de l'eau.

Après mise en forme du substrat industriellement, la désorption de revêtements lubrifiants est nécessaire dans certains cas. Le passage de la pièce réalisée dans une solution de soude à 5×10^{-2} M, permet de redonner l'aspect visuel du matériau brut. Pour la désorption complète du revêtement, l'utilisation d'une solution de soude seule n'est pas suffisante. Par contre en se plaçant à une distance transducteur/échantillon de 1 cm, les ultrasons basse fréquence à 20 kHz permettent de désorber totalement les SAMs présentes sur acier inoxydable sans pour autant détériorer le substrat.

Néanmoins, de nombreux sujets restent à explorer à la suite de ce travail.

Pour le greffage de SAMs sous ultrasons, une seule fréquence a été étudiée (575 kHz). Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de la fréquence et de la puissance de l'irradiation sur le greffage des SAMs. De plus, il reste à mieux comprendre les mécanismes de greffage se produisant sous ultrasons. Deux voies peuvent être explorées : L'étude de l'influence des énergies de liaison des SAMs face à l'exposition aux ultrasons, ce qui permettrait de suivre l'importance des interactions SAM/substrat réalisées sous irradiation ultrasonore. La deuxième voie est la détermination précise de l'orientation de la chaîne carbonée par diffraction des rayons X en incidence rasante qui renseignerait sur la structure créée sous ultrasons.

Il serait intéressant d'étudier le lien entre les propriétés viscoélastiques et tribologiques des agrégats, ainsi que l'importance de la nature et de la structure chimique des agrégats formés. Il

Conclusion générale

serait alors possible d'améliorer et d'adapter les propriétés des lubrifiants à base de SAMs, en jouant sur les paramètres précédemment cités.

Des méthodes de greffage permettent d'obtenir une unique monocouche de C16P sur le substrat, mais elles demandent des équipements ou des solvants organiques toxiques rendant ces SAMs difficiles à industrialiser. Les risques liés à l'éthanol sont faibles mais les revêtements de C16P réalisés dans ce solvant ont tendance à former des multicouches. La désorption contrôlée des espèces présentes sur la monocouche (agrégats, multicouches et espèces physisorbées) sans dégrader les espèces chimisorbées, donnerait la possibilité d'utiliser ces SAMs dans d'autres domaines que la lubrification (mouillabilité, adhésion, etc.).

Références bibliographiques

- [1] Eric Felder, lubrification des surfaces lors de la mise en forme, Tech. Ing. M597 (1992).
- [2] M. Malroux, Mécanismes d'action tribologique des films secs en emboutissage, 2001..
- [3] Eric Felder, Lubrification En Mise En Forme, Tech. Ing. BM 7530 (2006).
- [4] Jean Ayel, Lubrifiants - Constitution, Tech. Ing. B5341 (1997).
- [5] A.R. Lansdown, Lubrication: A Practical Guide to Lubricant Selection, Pergamon Press (1992),
- [6] Jean Ayel, Lubrifiants - additifs a action chimique, Tech. Ing. BM5343 V1 (2001).
- [7] Jean Ayel, lubrifiants - additifs à action physique ou physiologique, Tech. Ing. B5344 (2002).
- [8] N.H. Jayadas, K.P. Nair, Coconut oil as base oil for industrial lubricants—evaluation and modification of thermal, oxidative and low temperature properties, Tribol. Int. 39 (2006) 873–878.
- [9] Y.M. Shashidhara, S.R. Jayaram, Deep drawing of 304 L Steel Sheet using Vegetable oils as Forming Lubricants, Int. J. Adv. Res. Technol. 1 (2012) 40–45.
- [10] A.C. Carcel, D. Palomares, E. Rodilla, M.A.P. Puig, Evaluation of vegetable oils as pre-lube oils for stamping, Mater. Des. 26 (2005) 587–593.
- [11] M. Lovell, C.F. Higgs, P. Deshmukh, A. Mobley, Increasing formability in sheet metal stamping operations using environmentally friendly lubricants, J. Mater. Process. Technol. 177 (2006) 87–90.
- [12] Mathias Woydt, Biolubrifiants, Tech. Ing. TRI1800 V2 (2014).
- [13] R.R. Sahoo, S.K. Biswas, Frictional response of fatty acids on steel, J. Colloid Interface Sci. 333 (2009) 707–718.
- [14] S.-L. Ren, S.-R. Yang, J.-Q. Wang, W.-M. Liu, Y.-P. Zhao, Preparation and Tribological Studies of Stearic Acid Self-Assembled Monolayers on Polymer-Coated Silicon Surface, Chem. Mater. 16 (2004) 428–434.
- [15] H. Kondo, Effect of double bonds on friction in the boundary lubrication of magnetic thin film media, Wear. 202 (1997) 149–153.
- [16] W.C. Bigelow, D.L. Pickett, W.A. Zisman, Oleophobic monolayers, J. Colloid Sci. 1 (1946) 513–538.
- [17] R.G. Nuzzo, D.L. Allara, Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 4481–4483.
- [18] P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, D.L. Allara, Y.T. Tao, A.N. Parikh, R.G. Nuzzo, Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 7152–7167.
- [19] Y. Paz, Self-assembled monolayers and titanium dioxide: From surface patterning to potential applications, Beilstein J. Nanotechnol. 2 (2011) 845.
- [20] H. Sugimura, N. Nakagiri, N. Ichinose, Area-selective formation of an organosilane monolayer on silicon oxide nanopatterns fabricated by scanning probe anodization, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3686–3688.
- [21] S.M. Ansar, G.S. Perera, D. Jiang, R.A. Holler, D. Zhang, Organothiols self-assembled onto gold: evidence for deprotonation of the sulfur-bound hydrogen and charge transfer from thiolate, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 8793–8798.

- [22] W. de Poel, A. Gasseling, P. Mulder, A.P. Steeghs, J.A. Elemans, W.J. van Enckevort, A.E. Rowan, E. Vlieg, Noble metal surface degradation induced by organothiols, *Surf. Sci.* 662 (2017) 59–66.
- [23] T. Abohalkuma, A. Shaban, J. Telegdi, Corrosion processes controlled by phosphonic acid nano-layers, *Period. Polytech. Chem. Eng.* 60 (2016) 165.
- [24] D.M. Alloway, M. Hofmann, D.L. Smith, N.E. Gruhn, A.L. Graham, R. Colorado, V.H. Wysocki, T.R. Lee, P.A. Lee, N.R. Armstrong, Interface Dipoles Arising from Self-Assembled Monolayers on Gold: UV- Photoemission Studies of Alkanethiols and Partially Fluorinated Alkanethiols, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 11690–11699.
- [25] D. Barriet, T.R. Lee, Fluorinated self-assembled monolayers: composition, structure and interfacial properties, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 8 (2003) 236–242.
- [26] F. Schreiber, Structure and growth of self-assembling monolayers, *Prog. Surf. Sci.* 65 (2000) 151–257.
- [27] S.-W. Tam-Chang, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, N. Jeon, R.G. Nuzzo, Self-assembled monolayers on gold generated from alkanethiols with the structure RNHCOCH₂SH, *Langmuir.* 11 (1995) 4371–4382.
- [28] Y. Shnidman, A. Ulman, J.E. Eilers, Effect of perturbing strata on chain conformations and ordering in closely packed layered structures of chain molecules, *Langmuir.* 9 (1993) 1071–1081.
- [29] S.D. Evans, E. Urankar, A. Ulman, N. Ferris, Self-assembled monolayers of alkanethiols containing a polar aromatic group: effects of the dipole position on molecular packing, orientation, and surface wetting properties, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4121–4131.
- [30] H.A. Biebuyck, C.D. Bain, G.M. Whitesides, Comparison of Organic Monolayers on Polycrystalline Gold Spontaneously Assembled from Solutions Containing Dialkyl Disulfides or Alkanethiols, *Langmuir.* 10 (1994) 1825–1831.
- [31] G.M. Whitesides, P.E. Laibinis, Wet chemical approaches to the characterization of organic surfaces: self-assembled monolayers, wetting, and the physical-organic chemistry of the solid-liquid interface, *Langmuir.* 6 (1990) 87–96.
- [32] C.D. Bain, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, Comparison of self-assembled monolayers on gold: coadsorption of thiols and disulfides, *Langmuir.* 5 (1989) 723–727.
- [33] R.G. Nuzzo, L.H. Dubois, D.L. Allara, Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 558–569.
- [34] J.B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, Stability and self-exchange in alkanethiol monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 12528–12536.
- [35] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J.E. Eilers, Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces: implications for self-assembled monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 9389–9401.
- [36] H. Sellers, On the chemisorption and dissociation of HSCH₃ on the Au (111) surface, *Surf. Sci.* 294 (1993) 99–107.
- [37] M. Grunze, Preparation and characterization of self-assembled organic films on solid substrates, *Phys. Scr.* 1993 (1993) 711.
- [38] L. Strong, G.M. Whitesides, Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies, *Langmuir.* 4 (1988) 546–558.
- [39] C.E. Chidsey, D.N. Loiacono, Chemical functionality in self-assembled monolayers: structural and electrochemical properties, *Langmuir.* 6 (1990) 682–691.

- [40] L.H. Dubois, B.R. Zegarski, R.G. Nuzzo, Molecular ordering of organosulfur compounds on Au(111) and Au(100): Adsorption from solution and in ultrahigh vacuum, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 678–688.
- [41] N. Camillone, C.E.D. Chidsey, G. Liu, G. Scoles, Superlattice structure at the surface of a monolayer of octadecanethiol self-assembled on Au(111), *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 3503–3511..
- [42] C.E.D. Chidsey, G. Liu, P. Rowntree, G. Scoles, Molecular order at the surface of an organic monolayer studied by low energy helium diffraction, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 4421–4423.
- [43] C.A. Alves, E.L. Smith, M.D. Porter, Atomic scale imaging of alkanethiolate monolayers at gold surfaces with atomic force microscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1222–1227.
- [44] G.E. Poirier, M.J. Tarlov, The c (4x2) superlattice of n-alkanethiol monolayers self-assembled on Au (111), *Langmuir*. 10 (1994) 2853–2856.
- [45] A. Ulman, Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1533–1554.
- [46] P. Fenter, P. Eisenberger, K.S. Liang, Chain-length dependence of the structures and phases of CH₃(CH₂)_{n-1} SH self-assembled on Au (111), *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 2447.
- [47] J. Li, K.S. Liang, N. Camillone, T.Y.B. Leung, G. Scoles, The structure of *n*-octadecane thiol monolayers self-assembled on Au(001) studied by synchrotron x-ray and helium atom diffraction, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 5012–5028.
- [48] P. Fenter, P. Eisenberger, J. Li, N. Camillone III, S. Bernasek, G. Scoles, T.A. Ramanarayanan, K.S. Liang, Structure of octadecyl thiol self-assembled on the silver (111) surface: an incommensurate monolayer, *Langmuir*. 7 (1991) 2013–2016.
- [49] A. Dhirani, M.A. Hines, A.J. Fisher, O. Ismail, P. Guyot-Sionnest, Structure of self-assembled decanethiol on Ag (111): A molecular resolution scanning tunneling microscopy study, *Langmuir*. 11 (1995) 2609–2614.
- [50] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3559–3568.
- [51] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 321–335.
- [52] G.E. Poirier, M.J. Tarlov, H.E. Rushmeier, Two-dimensional liquid phase and the px. sqroot. 3 phase of alkanethiol self-assembled monolayers on Au (111), *Langmuir*. 10 (1994) 3383–3386.
- [53] T.Y.B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman, Structure and growth of 4-methyl-4'-mercaptobiphenyl monolayers on Au (111): a surface diffraction study, *Surf. Sci.* 458 (2000) 34–52.
- [54] J.F. Kang, A. Ulman, R. Jordan, D.G. Kurth, Optically Induced Band Shifts in Infrared Spectra of Mixed Self-assembled Monolayers of Biphenyl Thiols, *Langmuir*. 15 (1999) 5555–5559.
- [55] J. Pflaum, G. Bracco, F. Schreiber, R. Colorado, O.E. Shmakova, T.R. Lee, G. Scoles, A. Kahn, Structure and electronic properties of CH₃- and CF₃-terminated alkanethiol monolayers on Au (111): a scanning tunneling microscopy, surface X-ray and helium scattering study, *Surf. Sci.* 498 (2002) 89–104.
- [56] C.A. Alves, M.D. Porter, Atomic force microscopic characterization of a fluorinated alkanethiolate monolayer at gold and correlations to electrochemical and infrared reflection spectroscopic structural descriptions, *Langmuir*. 9 (1993) 3507–3512.

- [57] K. Tamada, T. Ishida, W. Knoll, H. Fukushima, R. Colorado, M. Graupe, O.E. Shmakova, T.R. Lee, Molecular Packing of Semifluorinated Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold: Influence of Alkyl Spacer Length, *Langmuir*. 17 (2001) 1913–1921.
- [58] S. Frey, K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, K. Tamada, R. Colorado, M. Graupe, O.E. Shmakova, T.R. Lee, Structure of self-assembled monolayers of semifluorinated alkanethiols on gold and silver substrates, *Isr. J. Chem.* 40 (2000) 81–97.
- [59] G.E. Poirier, E.D. Pylant, J.M. White, Crystalline structures of pristine and hydrated mercaptohexanol self-assembled monolayers on Au(111), *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 7325–7328.
- [60] L. Bertilsson, B. Liedberg, Infrared study of thiol monolayer assemblies on gold: preparation, characterization, and functionalization of mixed monolayers, *Langmuir*. 9 (1993) 141–149.
- [61] O. Dannenberger, K. Weiss, H.-J. Himmel, B. Jäger, M. Buck, C. Wöll, An orientation analysis of differently endgroup-functionalised alkanethiols adsorbed on Au substrates, *Thin Solid Films*. 307 (1997) 183–191.
- [62] S. Xu, S.J.N. Cruchon-Dupeyrat, J.C. Garno, G.-Y. Liu, G. Kane Jennings, T.-H. Yong, P.E. Laibinis, *In situ* studies of thiol self-assembly on gold from solution using atomic force microscopy, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 5002–5012.
- [63] R. Yamada, K. Uosaki, *In situ*, real time monitoring of the self-assembly process of decanethiol on Au (111) in liquid phase. A scanning tunneling microscopy investigation, *Langmuir*. 13 (1997) 5218–5221.
- [64] N. Camillone, P. Eisenberger, T.Y.B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, G.E. Poirier, M.J. Tarlov, New monolayer phases of *n*-alkane thiols self-assembled on Au(111): Preparation, surface characterization, and imaging, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 11031–11036.
- [65] K. Tamada, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, Surface phase behavior of *n*-alkanethiol self-assembled monolayers adsorbed on Au (111): An atomic force microscope study, *Langmuir*. 13 (1997) 1558–1566.
- [66] S. Hong, J. Zhu, C.A. Mirkin, A New Tool for Studying the *in Situ* Growth Processes for Self-Assembled Monolayers under Ambient Conditions, *Langmuir*. 15 (1999) 7897–7900.
- [67] E. Barrena, C. Ocal, M. Salmeron, Evolution of the structure and mechanical stability of self-assembled alkanethiol islands on Au(111) due to diffusion and ripening, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 9797–9802.
- [68] G.E. Poirier, E.D. Pylant, others, The self-assembly mechanism of alkanethiols on Au (111), *Science*. (1996) 1145–1147.
- [69] D.A. Offord, C.M. John, M.R. Linford, J.H. Griffin, Contact angle goniometry, ellipsometry, and time-of-flight secondary ion mass spectrometry of gold supported, mixed self-assembled monolayers formed from alkyl mercaptans, *Langmuir*. 10 (1994) 883–889.
- [70] M. Buck, M. Grunze, F. Eisert, J. Fischer, F. Träger, Adsorption kinetics of *n*-alkyl thiols on gold studied by second harmonic generation and x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*. 10 (1992) 926–929.
- [71] R.F. Debono, G.D. Loucks, D.D. Manna, U.J. Krull, Self-assembly of short and long-chain *n*-alkyl thiols onto gold surfaces: A real-time study using surface plasmon resonance techniques, *Can. J. Chem.* 74 (1996) 677–688.
- [72] D.S. Karpovich, G.J. Blanchard, Direct measurement of the adsorption kinetics of alkanethiolate self-assembled monolayers on a microcrystalline gold surface, *Langmuir*. 10 (1994) 3315–3322.
- [73] K.A. Peterlinz, R. Georgiadis, *In situ* kinetics of self-assembly by surface plasmon resonance spectroscopy, *Langmuir*. 12 (1996) 4731–4740.

- [74] O. Dannenberger, M. Buck, M. Grunze, Self-Assembly of *n* -Alkanethiols: A Kinetic Study by Second Harmonic Generation, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 2202–2213.
- [75] R. Yamada, H. Sakai, K. Uosaki, Solvent effect on the structure of the self-assembled monolayer of alkanethiol, *Chem. Lett.* 28 (1999) 667–668.
- [76] A. Ulman, *Self-Assembled Monolayers of Thiols (Thin Films)*, Academic Press: San Diego, CA, (1998).
- [77] X. Xiao, J. Hu, D.H. Charych, M. Salmeron, Chain length dependence of the frictional properties of alkylsilane molecules self-assembled on mica studied by atomic force microscopy, *Langmuir.* 12 (1996) 235–237.
- [78] A. Lio, D.H. Charych, M. Salmeron, Comparative atomic force microscopy study of the chain length dependence of frictional properties of alkanethiols on gold and alkylsilanes on mica, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 3800–3805.
- [79] M.T. McDermott, J.-B.D. Green, M.D. Porter, Scanning force microscopic exploration of the lubrication capabilities of *n*-alkanethiolate monolayers chemisorbed at gold: structural basis of microscopic friction and wear, *Langmuir.* 13 (1997) 2504–2510.
- [80] E. Barrena, C. Ocal, M. Salmeron, Structure and stability of tilted-chain phases of alkanethiols on Au(111), *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 4210–4214.
- [81] M. Salmeron, Generation of defects in model lubricant monolayers and their contribution to energy dissipation in friction, *Tribol. Lett.* 10 (2001) 69–79.
- [82] E. Barrena, S. Kopta, D.F. Ogletree, D.H. Charych, M. Salmeron, Relationship between friction and molecular structure: alkylsilane lubricant films under pressure, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2880.
- [83] C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton, C.M. Lieber, Functional Group Imaging by Chemical Force Spectroscopy, *Science*, 265 (1994) 2071–2074..
- [84] A. Noy, C.D. Frisbie, L.F. Rozsnyai, M.S. Wrighton, C.M. Lieber, Chemical force microscopy: exploiting chemically-modified tips to quantify adhesion, friction, and functional group distributions in molecular assemblies, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 7943–7951.
- [85] S. Lee, Y.-S. Shon, T.R. Lee, S.S. Perry, Structural characterization and frictional properties of C 60-terminated self-assembled monolayers on Au (111), *Thin Solid Films.* 358 (2000) 152–158.
- [86] S. Lee, A. Puck, M. Graupe, R. Colorado, Y.-S. Shon, T.R. Lee, S.S. Perry, Structure, Wettability, and Frictional Properties of Phenyl-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold, *Langmuir.* 17 (2001) 7364–7370.
- [87] H.I. Kim, M. Graupe, O. Oloba, T. Koini, S. Imaduddin, T.R. Lee, S.S. Perry, Molecularly Specific Studies of the Frictional Properties of Monolayer Films: A Systematic Comparison of CF₃-, (CH₃)₂CH-, and CH₃-Terminated Films, *Langmuir.* 15 (1999) 3179–3185.
- [88] H.I. Kim, T. Koini, T.R. Lee, S.S. Perry, Systematic studies of the frictional properties of fluorinated monolayers with atomic force microscopy: comparison of CF₃-and CH₃-terminated films, *Langmuir.* 13 (1997) 7192–7196.
- [89] M. Chandross, C.D. Lorenz, M.J. Stevens, G.S. Grest, Simulations of Nanotribology with Realistic Probe Tip Models, *Langmuir.* 24 (2008) 1240–1246.
- [90] V.N. Bliznyuk, M.P. Everson, V.V. Tsukruk, Nanotribological properties of organic boundary lubricants: Langmuir films versus self-assembled monolayers, *J. Tribol.* 120 (1998) 489–495.
- [91] M.J. Pellerite, T.D. Dunbar, L.D. Boardman, E.J. Wood, Effects of Fluorination on Self-Assembled Monolayer Formation from Alkanephosphonic Acids on Aluminum: Kinetics and Structure, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 11726–11736.

- [92] J.G. Van Alsten, Self-Assembled Monolayers on Engineering Metals: Structure, Derivatization, and Utility, *Langmuir*. 15 (1999) 7605–7614.
- [93] R. Luschinetz, A.F. Oliveira, J. Frenzel, J.-O. Joswig, G. Seifert, H.A. Duarte, Adsorption of phosphonic and ethylphosphonic acid on aluminum oxide surfaces, *Surf. Sci.* 602 (2008) 1347–1359.
- [94] H.-Y. Nie, M.J. Walzak, N.S. McIntyre, Bilayer and odd-numbered multilayers of octadecylphosphonic acid formed on a Si substrate studied by atomic force microscopy, *Langmuir*. 18 (2002) 2955–2958.
- [95] A. Raman, M. Dubey, I. Gouzman, E.S. Gawalt, Formation of self-assembled monolayers of alkylphosphonic acid on the native oxide surface of SS316L., *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*. 22 (2006) 6469–6472.
- [96] M. moustapha Moine, Fonctionnalisation de surface d'une tôle de cuivre par greffage d'acides alkylphosphoniques auto-assemblés en vue d'améliorer ses propriétés en emboutissage, (2014).
- [97] M.M. Moine, X. Roizard, J.-M. Melot, L. Carpentier, P.-H. Cornuault, F. Lallemand, J.-M. Rauch, O. Heintz, S. Lallemand, Grafting and characterization of dodecylphosphonic acid on copper: Macro-tribological behavior and surface properties, *Surf. Coat. Technol.* 232 (2013) 567–574.
- [98] P.H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3761.
- [99] P.J. Hotchkiss, S.C. Jones, S.A. Paniagua, A. Sharma, B. Kippelen, N.R. Armstrong, S.R. Marder, The Modification of Indium Tin Oxide with Phosphonic Acids: Mechanism of Binding, Tuning of Surface Properties, and Potential for Use in Organic Electronic Applications, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 337–346.
- [100] G. Guerrero, P.H. Mutin, A. Vioux, Organically modified aluminas by grafting and sol-gel processes involving phosphonate derivatives, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 3161–3165.
- [101] M. Giza, P. Thissen, G. Grundmeier, Adsorption kinetics of organophosphonic acids on plasma-modified oxide-covered aluminum surfaces, *Langmuir*. 24 (2008) 8688–8694.
- [102] S.P. Pujari, L. Scheres, A.T.M. Marcelis, H. Zuilhof, Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 6322–6356.
- [103] F. Brodard-Severac, G. Guerrero, J. Maquet, P. Florian, C. Gervais, P.H. Mutin, High-Field ^{17}O MAS NMR Investigation of Phosphonic Acid Monolayers on Titania, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5191–5196.
- [104] P.H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, Organic–inorganic hybrid materials based on organophosphorus coupling molecules: from metal phosphonates to surface modification of oxides, *Comptes Rendus Chim.* 6 (2003) 1153–1164.
- [105] V. Lafond, C. Gervais, J. Maquet, D. Prochnow, F. Babonneau, P.H. Mutin, ^{17}O MAS NMR study of the bonding mode of phosphonate coupling molecules in a titanium oxo-alkoxo-phosphonate and in titania-based hybrid materials, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4098–4103.
- [106] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F.G. Morin, L. Reven, Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acids on metal oxides, *Langmuir*. 12 (1996) 6429–6435.
- [107] S. Pawsey, K. Yach, L. Reven, Self-Assembly of Carboxyalkylphosphonic Acids on Metal Oxide Powders, *Langmuir*. 18 (2002) 5205–5212.
- [108] I. Felhősi, J. Telegdi, G. Pálkás, E. Kálmán, Kinetics of self-assembled layer formation on iron, *Electrochimica Acta*. 47 (2002) 2335–2340.
- [109] A. Berman, S. Steinberg, S. Campbell, A. Ulman, J. Israelachvili, Controlled microtribology of a metal oxide surface, *Tribol. Lett.* 4 (1998) 43–48.

- [110] J. Soullier, P. Tordjeman, P.H. Mutin, Octadecylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayers as Lubricant Coatings Stable in Alkaline Media, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 847 (2005) 299-304.
- [111] Y. Wan, Y. Wang, Q. Zhang, Z. Wang, Z. Xu, C. Liu, J. Zhang, Enhanced tribology durability of a self-assembled monolayer of alkylphosphonic acid on a textured copper substrate, *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 147–152.
- [112] M. Cichomski, K. Kośla, J. Grobelny, W. Kozłowski, W. Szmaja, Tribological and stability investigations of alkylphosphonic acids on alumina surface, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 570–577.
- [113] Ren, Yang, Zhao, Micro- and Macro-Tribological Study on a Self-Assembled Dual-Layer Film, *Langmuir*. 19 (2003) 2763–2767.
- [114] Z.H. Gretić, E.K. Mioč, V. Čadež, S. Šegota, H.O. Čurković, S. Hosseinpour, The influence of thickness of stearic acid self-assembled film on its protective properties, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) C937–C944.
- [115] M. de Pauli, R. Magalhães-Paniago, A. Malachias, Phase-dependent premelting of self-assembled phosphonic acid multilayers, *Phys. Rev. E*. 87 (2013).
- [116] H. Sato, T. Fujii, E. Tsuji, Y. Aoki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, Observation of self-assembled layers of alkyl phosphonic acid on aluminum using low-voltage scanning electron microscopy and AFM: Self-assembled layers of alkyl phosphonic acid on aluminum, *Surf. Interface Anal.* 45 (2013) 1441–1445.
- [117] M. de Pauli, M. de C. Prado, M.J.S. Matos, G.N. Fontes, C.A. Perez, M.S.C. Mazzoni, B.R.A. Neves, A. Malachias, Thermal Stability and Ordering Study of Long- and Short-Alkyl Chain Phosphonic Acid Multilayers, *Langmuir*. 28 (2012) 15124–15133.
- [118] Y. Song, Y. Yao, C. Chen, K. Cui, L. Wang, Structural investigation of n-hexadecanoic acid multilayers on mica surface: Atomic force microscopy study, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3306–3312..
- [119] G.N. Fontes, B.R.A. Neves, Effects of Substrate Polarity and Chain Length on Conformational and Thermal Properties of Phosphonic Acid Self-Assembled Bilayers, *Langmuir*. 21 (2005) 11113–11118.
- [120] M. Colgan, J. Monaghan, Deep drawing process: analysis and experiment, *J. Mater. Process. Technol.* 132 (2003) 35–41.
- [121] I.L. Liakos, E. McAlpine, X. Chen, R. Newman, M.R. Alexander, Assembly of octadecyl phosphonic acid on the α -Al₂O₃ (0001) surface of air annealed alumina: Evidence for termination dependent adsorption, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 3276–3282.
- [122] J. Triolet, B. Sallé, Evaluation de la vitesse d'évaporation et de la concentration d'un composé organique volatil dans l'atmosphère d'un local de travail. ED 6058 INRS, (2009).
- [123] P. Fleury, J.-P. Mathieu, *Vibrations mécaniques, acoustique*, Eyrolles, 1962.
- [124] L. hallez, Caractérisation de transducteurs ultrasonores focalisés [HIFU] dédiés à la sonochimie : application à l'irradiation de polymères, Thèse de doctorat, Besançon (2009).
- [125] T.J. Mason, P. Lorimer, Sonochemistry, theory, applications and uses of ultrasound in chemistry, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett.* 27 (1989) 537–537.
- [126] J.J. Markham, R.T. Beyer, R.B. Lindsay, Absorption of sound in fluids, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 353.
- [127] F.E. Fox, G.D. Rock, Ultrasonic absorption in water, *J. Acoust. Soc. Am.* 12 (1941) 505–510.
- [128] A.D. Pierce, *Acoustics: an introduction to its physical principles and applications*, McGraw-Hill New York, 1981.
- [129] V. Humphrey, Ultrasound and matter—Physical interactions, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 93 (2007) 195–211.

- [130] G. Madelin, D. Grucker, J.-M. Franconi, E. Thiaudiere, Magnetic resonance imaging of acoustic streaming: Absorption coefficient and acoustic field shape estimation, *Ultrasonics*. 44 (2006) 272–278.
- [131] R.T. Beyer, Radiation pressure—the history of a mislabeled tensor, *J. Acoust. Soc. Am.* 63 (1978) 1025–1030.
- [132] L.A. Crum, Acoustic cavitation series: part five rectified diffusion, *Ultrasonics*. 22 (1984) 215–223.
- [133] R.E. Apfel, Acoustic cavitation prediction, *J. Acoust. Soc. Am.* 69 (1981) 1624–1633.
- [134] C. Lafon, linear and non linear acoustic wave propagation in heterogeneous media: modern trends and applications, (2008).
- [135] M.G. Sirotiyuk, Ultrasonic cavitation, *Sov. Phys. Acoust.* 8 (1962) 255.
- [136] J.P. Dear, J.E. Field, A study of the collapse of arrays of cavities, *J. Fluid Mech.* 190 (1988) 409–425.
- [137] A. Prosperetti, Bubble phenomena in sound fields: part two, *Ultrasonics*. 22 (1984) 115–124.
- [138] E.B. Flint, K.S. Suslick, The Temperature of Cavitation, *Science*. 253 (1991) 1397.
- [139] P. Riesz, D. Berdahl, C.L. Christman, Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions., *Environ. Health Perspect.* 64 (1985) 233.
- [140] J.P. Lorimer, T.J. Mason, Sonochemistry. Part 1—The physical aspects, *Chem Soc Rev.* 16 (1987) 239–274.
- [141] Y. Hayashi, P.-K. Choi, Effects of alcohols on multi-bubble sonoluminescence spectra, *Ultrasonics*. 44 (2006) 421–425.
- [142] K. Yasui, Effect of volatile solutes on sonoluminescence, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 2945–2954.
- [143] M. Topaz, A. Gedanken, Y. Koltypin, M. Motiei, Sonochemistry and sonoluminescence in simulated ultrasound-assisted lipoplasty environment, *Aesthet. Surg. J.* 19 (1999) 205–212.
- [144] J. Dai, J. Cheng, Z. Li, J. Jin, S. Bi, Rapid formation of high-quality self-assembled monolayers of dodecanethiol on polycrystalline gold under ultrasonic irradiation, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 3479–3483.
- [145] M. Atobe, N. Yamada, T. Fuchigami, T. Nonaka, Ultrasonic effects on electroorganic processes. Part 24. Rate and saturated amount of the self-assembled adsorption of thiolate species on a gold surface, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 1759–1766.
- [146] M. Atobe, N. Yamada, T. Nonaka, Ultrasonic effects on electroorganic processes: Part 15. Self-assembled adsorption of pyridinethiolate species on a gold surface, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 532–535.
- [147] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Quantifying sonochemistry: Casting some light on a ‘black art,’ *Ultrasonics*. 30 (1992) 40–42.
- [148] E. Maisonhaute, F.J. Del Campo, R.G. Compton, Microelectrode study of single cavitation bubbles induced by 500 kHz ultrasound, *Ultrason. - Sonochemistry*. 9 (2002) 275–283.
- [149] A. Et Taouil, F. Lallemand, J.Y. Hihn, J.M. Melot, V. Blondeau-Patissier, B. Lakard, Doping properties of PEDOT films electrosynthesized under high frequency ultrasound irradiation, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 140–148.
- [150] A. Et Taouil, F. Lallemand, J.Y. Hihn, V. Blondeau-Patissier, Electrosynthesis and characterization of conducting polypyrrole elaborated under high frequency ultrasound irradiation, *Eur. Soc. Sonochemistry ESS12*. 18 (2011) 907–910..
- [151] A. Et Taouil, F. Lallemand, L. Hallez, J.-Y. Hihn, Electropolymerization of pyrrole on oxidizable metal under high frequency ultrasound irradiation. Application of focused beam to a selective masking technique, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 9137–9145.

- [152] F. Miomandre, P. Audebert, R. Méallet-Renault, S. Sadki, *Électrochimie: des concepts aux applications* Dunod: Paris, (2005).
- [153] A.J. Bard, L.R. Faulkner, J. Leddy, C.G. Zoski, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley New York, 1980.
- [154] M. Tian, W.G. Pell, B.E. Conway, Nanogravimetry study of the initial stages of anodic surface oxide film growth at Au in aqueous HClO₄ and H₂SO₄ by means of EQCN, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 2675–2689.
- [155] J. Kye, S. Hwang, In situ real time monitoring of kinetics of thiol adsorption on gold based on electrochemical steady-state current, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1209–1212.
- [156] I. Oh, J. Kye, S. Hwang, In situ Real Time Electrochemical Measurement of Kinetics of Thiol Adsorption on Gold using Microelectrode, *Int J Electrochem Sci.* 6 (2011) 5125–5133.
- [157] E.U. Thoden van Velzen, J.F.J. Engbersen, D.N. Reinhoudt, Self-Assembled Monolayers of Receptor Adsorbates on Gold: Preparation and Characterization, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 3597–3598.
- [158] M.M. Walczak, C. Chung, S.M. Stole, C.A. Widrig, M.D. Porter, Structure and interfacial properties of spontaneously adsorbed *n*-alkanethiolate monolayers on evaporated silver surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2370–2378.
- [159] Y.T. Tao, Structural comparison of self-assembled monolayers of *n*-alkanoic acids on the surfaces of silver, copper, and aluminum, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 4350–4358.
- [160] H. Ron, H. Cohen, S. Matlis, M. Rappaport, I. Rubinstein, Self-Assembled Monolayers on Oxidized Metals. 4. Superior *n*-Alkanethiol Monolayers on Copper, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 9861–9869.
- [161] C.D. Bain, G.M. Whitesides, Attenuation lengths of photoelectrons in hydrocarbon films, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 1670–1673.
- [162] H.S. Hansen, S. Tougaard, H. Biebuyck, The adsorption of alkanethiols on gold studied quantitatively by XPS inelastic background analysis, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 58 (1992) 141–158.
- [163] R. Quiñones, A. Raman, E.S. Gawalt, Functionalization of nickel oxide using alkylphosphonic acid self-assembled monolayers, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 8774–8781.
- [164] I. Gouzman, M. Dubey, M.D. Carolus, J. Schwartz, S.L. Bernasek, Monolayer vs. multilayer self-assembled alkylphosphonate films: X-ray photoelectron spectroscopy studies, *Surf. Sci.* 600 (2006) 773–781.
- [165] T. Ishizaki, K. Teshima, Y. Masuda, M. Sakamoto, Liquid phase formation of alkyl- and perfluoro-phosphonic acid derived monolayers on magnesium alloy AZ31 and their chemical properties, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 280–288.
- [166] Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, R. Babić, I.Š. Rončević, M. Petravić, R. Peter, Functionalization of biodegradable magnesium alloy implants with alkylphosphonate self-assembled films, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 2152–2158.
- [167] L. Wang, J. Yoshida, N. Ogata, S. Sasaki, T. Kajiyama, Self-Assembled Supramolecular Films Derived from Marine Deoxyribonucleic Acid (DNA)–Cationic Surfactant Complexes: Large-Scale Preparation and Optical and Thermal Properties, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1273–1281.
- [168] G.J. Tiddy, Surfactant-water liquid crystal phases, *Phys. Rep.* 57 (1980) 1–46.
- [169] N. Boden, P.J.B. Edwards, K.W. Jolley, Self-assembly and self-organization in micellar liquid crystals, in: *Struct. Dyn. Strongly Interact. Colloids Supramol. Aggreg. Solut.*, Springer, 1992: pp. 433–461.

- [170] G. Klose, A.G. Petrov, F. Volke, H.W. Meyer, G. Förster, W. Rettig, Self-Assembly and Phase Behavior of Short Chain Phosphonic Acid-Water Systems in a Wide Concentration Range Microscopic, NMR, and X-ray Diffraction Studies, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 88 (1982) 109–126.
- [171] S.R. Hammond, W.-J. Zhou, D.L. Gin, J.K. Avlyanov, Synthesis and lyotropic liquid crystalline behaviour of a taper-shaped phosphonic acid amphiphile, *Liq. Cryst.* 29 (2002) 1151–1159.
- [172] P.A. Winsor, Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions, *Chem. Rev.* 68 (1968) 1–40.
- [173] L. Courbin, Formation, fragmentation et états oscillants de gouttelettes multilamellaires, Thèse de doctorat Bordeaux (2004).
- [174] F. Brako, S. Mahalingam, B. Rami-Abraham, D.Q.M. Craig, M. Edirisinghe, Application of nanotechnology for the development of microbicides, *Nanotechnology.* 28 (2017).
- [175] J.-L. Grossiord, Initiation à la rhéologie, Tec & Doc, (2000).
- [176] D. Calvo, J.L. Ruiz, M. Valiente, Phase equilibria of mixtures of surfactants and viscoelastic properties of the liquid crystal phases, *Fluid Phase Equilibria.* 425 (2016) 358–364.
- [177] M.G. Berni, C.J. Lawrence, D. Machin, A review of the rheology of the lamellar phase in surfactant systems, *Adv. Colloid Interface Sci.* 98 (2002) 217–243.
- [178] Z. Wang, J. Zhao, W. Zhou, X. Wei, X. Tang, Lamellar Liquid Crystals Formed in Ternary DEP/Oil/Water Systems, *J. Dispers. Sci. Technol.* 34 (2013) 546–552.
- [179] A.J. Poslinski, M.E. Ryan, R.K. Gupta, S.G. Seshadri, F.J. Frechette, Rheological Behavior of Filled Polymeric Systems I. Yield Stress and Shear-Thinning Effects, *J. Rheol.* 32 (1988) 703–735.
- [180] R. Mezzenga, C. Meyer, C. Servais, A.I. Romoscanu, L. Sagalowicz, R.C. Hayward, Shear Rheology of Lyotropic Liquid Crystals: A Case Study, *Langmuir.* 21 (2005) 3322–3333.
- [181] M. Youssry, L. Coppola, I. Nicotera, C. Morán, Swollen and collapsed lyotropic lamellar rheology, *J. Colloid Interface Sci.* 321 (2008) 459–467.
- [182] N. Granizo, M. Álvarez, M. Valiente, The effect of octyl glucoside on rheological behavior of diluted and concentrated lamellar phases, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 363–368.
- [183] M.C. Alfaro, A.F. Guerrero, J. Muñoz, Dynamic Viscoelasticity and Flow Behavior of a Polyoxyethylene Glycol Nonylphenyl Ether/Toluene/Water System, *Langmuir.* 16 (2000) 4711–4719.
- [184] J. Läuger, R. Weigel, K. Berger, K. Hiltrop, W. Richtering, Rheo-small-Angle-Light-Scattering Investigation of Shear-Induced Structural Changes in a Lyotropic Lamellar Phase, *J. Colloid Interface Sci.* 181 (1996) 521–529.
- [185] M. Viot, T. Chave, S.I. Nikitenko, D.G. Shchukin, T. Zemb, H. Möhwal, Acoustic cavitation at the water– glass interface, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 13083–13091.
- [186] C. Haosheng, L. Jiang, C. Darong, W. Jiadao, Damages on steel surface at the incubation stage of the vibration cavitation erosion in water, *Wear.* 265 (2008) 692–698.
- [187] A. Karimi, J.L. Martin, Cavitation erosion of materials, *Int. Met. Rev.* 31 (1986) 1–26.
- [188] T. Hauffman, O. Blajiev, J. Snauwaert, C. van Haesendonck, A. Hubin, H. Terryn, Study of the self-assembling of n-octylphosphonic acid layers on aluminum oxide, *Langmuir.* 24 (2008) 13450–13456.
- [189] N. Tsud, M. Yoshitake, Vacuum vapour deposition of phenylphosphonic acid on amorphous alumina, *Surf. Sci.* 601 (2007) 3060–3066.

Liste des figures

Figure 1.1 : performances des différentes familles de lubrifiants	8
Figure 2.1 : Schéma d'une monocouche auto-assemblée. En jaune les atomes du substrat, en orange les groupements d'accroche, en gris foncé les atomes de carbone, en gris clair les atomes d'hydrogène) et en vert les fonctions terminales	13
Figure 2.2: Schéma du recouvrement des alcanethiols sur Au(111) (a) et sur Ag(111) (b). Les atomes du substrat sont représentés par des cercles vides et les atomes de soufre par des cercles gris lorsqu'ils sont sur un site creux et par des cercles noirs lorsqu'ils sont sur un site du dessus [45].	18
Figure 2.3: Epaisseur de film pour les alcanethiols adsorbés sur Au(111) [50].	19
Figure 2.4 : Schéma de l'organisation des alcanethiols normaux (C_3SH , C_8SH et $C_{18}SH$) et des alcanethiols partiellement fluorés ($F_yC_{16-y}SH$ avec $y= 1, 2, 4$ et 10) [24].....	21
Figure 2.5 : Schéma 2D de la structure formée par les molécules d'alcanethiol lors de la première étape d'auto-assemblage [26].	22
Figure 3.1 : mécanismes d'adsorption des acides phosphoniques 1) aux oxydes métalliques se comportant comme des acides de Lewis 2) aux oxydes métalliques présentant une acidité faible au sens de Lewis [102].	28
Figure 3.2 : Les différents modes de liaison des acides phosphoniques sur oxyde de métal [102].	29
Figure 3.3 : A) est une illustration schématique d'un édifice multicouche d'acide phosphonique greffé sur aluminium [116]. B) montre les configurations tête-tête (H-H) et queue-queue (T-T) pour l'acide octadécylphosphonique (OPA) [117]. Les résultats DFT sont représentés par des structures a) hexagonales à enchevêtrement droit b) cubiques à enchevêtrement incliné c) cubiques à enchevêtrement incliné en V.	31
Figure 4.1 : Schéma d'une coupe d'un appareil d'emboutissage avec en bleu la matrice, en vert le poinçon, en violet les serre-flans et en gris la tôle à différentes étapes. A) le pourtour de la tôle est serré entre la matrice et les serre-flans. B) le poinçon est descendu et vient plaquer la tôle sur le fond de la matrice. C) Le poinçon et les serre-flans sont relevés, il ne reste plus qu'à sortir l'objet.	32

Liste des figures

Figure 4.2 : Images AFM (mode contact) d'agrégats d'acide octadécylphosphonique observés sur alumine après modification pendant 35 min. [121].....	33
Figure 4.3 : évolution du coefficient de frottement moyen sur tribomètre pion-plan pour le cuivre nu (bleu) et le cuivre fonctionnalisé avec (gris) et sans (rouge) agrégats (amas). Amplitude de frottement de 1mm, vitesse de 1mm/sec, force normale de 0,2 N et bille en nitrure de silicium de diamètre de 20 mm [96].....	34
Figure 4.4 : (A) schéma des différentes étapes de greffage sur acier inoxydable. (B) Image MEB des agrégats présents sur un échantillon d'acier inoxydable fonctionnalisé avec une solution d'acide hexadécylphosphonique à $5 \times 10^{-2} \text{M}$	35
Figure 4.5 : (A) Evolution du coefficient de frottement moyen en fonction du nombre de cycles (B), godets obtenus par emboutissage d'acier inoxydable, lubrifié par C16P [$5 \times 10^{-2} \text{M}$]....	36
Figure 4.6 : Valeurs LDR obtenues pour des huiles industrielles additivées chlorées (HAC, bâtonnets roses), non chlorées (HA, bâtonnets bleus), une solution non huileuse (S1, bâtonnet jaune), une graisse de laboratoire (G1, bâtonnet noir) et pour le traitement AFULudine [15 g/L] industriel noté AFU et laboratoire noté AFU2 (bâtonnets verts).	37
Figure 6.1 : Sifflet de Galton [123]	44
Figure 6.2 : représentation 3D d'un transducteur piézomagnétique.[123]	44
Figure 6.3 : Piézoélectricité du quartz à l'équilibre (à gauche) et en présence d'une contrainte de pression. Les barycentres des charges sont représentés par les C+ et les C-.	45
Figure 6.4 : Propagation d'une onde acoustique.....	46
Figure 6.5 : réflexion et transmission d'une onde progressive incidente.	49
Figure 6.6 : Établissement d'une onde stationnaire par réflexion de l'onde de déplacement (a,b) et de l'onde de pression (c,d) sur une interface rigide ou libre [124].....	51
Figure 6.7 : Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore par diffusion rectifiée [132].....	56
Figure 6.8 : Evolution du rayon d'une bulle de cavitation inertielle sur une période de l'onde acoustique [134]	57
Figure 6.9 : Implosion d'une bulle de cavitation à 10 Hz, à proximité d'une surface rigide [137]	58
Figure 7.1 : dispositif expérimentale avec le béccher immergée dans le sonoréacteur multifréquence.....	62
Figure 7.2 : Courbe de calorimétrie à 575 kHz pour la puissance utilisée lors du greffage de C11SH sur or.....	64

Liste des figures

Figure 7.3 : Photographie de la sonochimiluminescence du dispositif expérimental à 575 kHz	65
Figure 7.4 : polarisation anodique d'une électrode d'or sous US haute fréquence (noir) ou sous agitation mécanique à 200 (rouge), 300 (bleu) et 400 RPM, dans une solution à 10^{-2} M de ferrocène et 0,1 M de perchlorate de lithium dans EtOH. Vitesse de balayage : 1 mV/s.	67
Figure 7.5 : Premier cycle de la voltamétrie cyclique de l'électrode d'or dans une solution aqueuse avec 0,5 M de H_2SO_4 . Balayage à 100mV/s.	68
Figure 7.6 : signal Au4f de l'analyse XPS pour les échantillons d'or ayant subi la préparation de surface.	69
Figure 7.7 : Voltamogramme en solution éthanolique (10mM de ferrocène + 0,1 M de perchlorate de lithium) pour de l'or pur (noir, ligne pleine) et pour de l'or modifié par C11SH pendant 19 heures (bleu, pointillé). Balayage à 100mV/s.....	70
Figure 7.8 : Suivi du courant d'oxydation du ferrocène in-situ pendant le greffage (chronoampérométrie à 0,46 V/ECS). Expériences réalisées en condition silencieuse (noir) et sous irradiation ultrasonore.	71
Figure 7.9 : Voltamogramme dans une solution aqueuse (10 mM $Fe(CN)_6^{4-}$ + 0,2M Na_2SO_4) pour l'or nu et l'or modifié avec des C11SH en condition silencieuse (A) et sous irradiation ultrasonore (B). Balayage à 100 mV/s	73
Figure 7.10 : Spectre infrarouge pour les échantillons modifiés avec des C11SH en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.....	77
Figure 7.11 : Spectre XPS général des échantillons d'or modifiés (19 heures en condition silencieuse, 3 heures sous irradiation ultrasonore).....	79
Figure 7.12 : signaux XPS Au4f, O1s, C1s et O1s pour les échantillons modifiés avec C11SH (19 heures en condition silencieuse, 3 heures sous irradiation ultrasonore). En vert le fond des différents signaux. Pour le spectre S2p la composante rouge (162 eV) correspond aux molécules d'undecanethiols chimisorbées alors que la composante bleue (163,5 eV) est due aux espèces physiquement adsorbées.....	80
Figure 7.13 : Voltamogramme dans une solution aqueuse (10 mM $Fe(CN)_6^{4-}$ + 0.2 M Na_2SO_4) pour les échantillons d'or modifiés pendant 3 heures en condition silencieuse (noir), sous agitation mécanique (rouge) et sous irradiation ultrasonore haute fréquence (bleu). Vitesse de balayage de 100 mV/s.	84
Figure 7.14 : Voltamétries cycliques dans une solution aqueuse (10 mM $Fe(CN)_6^{4-}$ + 0.2 M Na_2SO_4) pour les échantillons d'or modifiés pendant 7 heures en condition silencieuse (noir), sous agitation mécanique (rouge). Vitesse de balayage de 100 mV/s.	85

Liste des figures

Figure 8.1 : Spectre XPS général et de cœur (chrome 2p et fer 2p) d'acier 304L après préparation de surface. Pour le spectre du Cr(2p) la composante rouge correspond au métal, la composante orange aux hydroxydes de chrome et les composantes bleues aux oxydes de chrome (III) . Pour le spectre Fe(2p) la composante rouge correspond au métal et la composante bleu aux oxydes de fer(II).	87
Figure 8.2 : Structures moléculaires des acides alkylphosphoniques étudiés : (a) acide butylphosphonique, (b) acide octylphosphonique, (c) acide décylphosphonique, (d) acide hexadécylphosphonique.	88
Figure 8.3 : Voltamétries cycliques dans une solution aqueuse (5mM $K_4Fe(CN)_6$ + 0,2M Na_2SO_4) de A) l'acier inoxydable nu, B) l'acier 304L modifié avec du C4P, C) l'acier 304L modifié avec du C8P, D) l'acier 304L modifié avec du C10P, E) l'acier 304L modifié avec du C16P.. Vitesse de balayage : 100mV/s.	89
Figure 8.4 : Voltamétries cycliques dans une solution aqueuse de 5 mM $K_4Fe(CN)_6$ + 0,2 M Na_2SO_4 pour l'acier nu (noir) et les échantillons modifiés pendant 8 heures par du C4P (rouge), du C8P (bleu), du C10P (vert) et du C16P (orange). Vitesse de balayage : 100mV/s.....	91
Figure 8.5 : Courbe de calorimétrie à 575 kHz pour la puissance utilisée pour le greffage de l'acide C16P sur acier 304L	92
Figure 8.6 : Voltamétries cycliques dans une solution aqueuse (5 mM $K_4Fe(CN)_6$ + 0,2M Na_2SO_4) pour l'acier 304L nu et l'acier modifié avec de l'acide C16P en condition silencieuse (A) et sous irradiation ultrasonore (B). Balayage à 100 mV/s	93
Figure 8.7 : Spectre infrarouge des échantillons modifiés par les C16P en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.	96
Figure 8.8 : Spectres XPS C1s pour l'acier nu et modifié par l'acide C16P pendant 30 min, 1 heure et 2 heures dans des conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore. Rouge clair : la composante C-H,C-C, rouge foncé : la composante C-H,C-C multicouches, orange : la composante C-OH, bleu : la composante O-C=O magenta : la superposition des composantes. La composante violette correspond aux C-H,C-C présents sur l'échantillon nu.	98
Figure 8.9 : Spectres XPS P2p des échantillons d'acier modifié par l'acide C16P dans des conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore. Rouge clair : la composante P-O-M, bleu : la composante $PO(OH)_2$, magenta : la superposition des composantes.	100
Figure 9.1 : Images MEB obtenues en mode BSE avec une tension d'accélération de 5 kV - Utilisation d'une métallisation Au/Pd - (a) à X500, (b) Visualisation de l'arrangement des feuillets et des particules de petite taille (X500).	104

Liste des figures

Figure 9.2 : Image MEB (grandissement x40, modes BSE) de la surface de l'acier K41 fonctionnalisé avec de l'acide C16P par évaporation.	105
Figure 9.3 : Histogramme de distribution des tailles et courbe cumulée (A) en nombre et (B) en surface.	106
Figure 9.4 : Schéma du montage	108
Figure 9.5 : Images, par microscopie optique, de la formation des particules dans une solution de modification de C16P (concentration de départ $5 \times 10^{-2} \text{M}$). Grossissement x20.....	109
Figure 9.6 : Images, par microscopie optique, de la croissance des agrégats dans une solution de modification de C16P (concentration de départ $5 \times 10^{-2} \text{M}$). Grossissement x20.....	110
Figure 9.7: Images, par microscopie optique, de la fin de l'évaporation de l'éthanol. . Grossissement x20.....	111
Figure 9.8 : Schéma de Phase lamellaire.....	112
Figure 9.9 : Représentation schématique de :	113
Figure 9.10 : Mouvement lamellaire entre deux plans, fixe et mobile [173]......	115
Figure 9.11 : Cellule de cisaillement en géométrie cône-plan [171].	117
Figure 9.12 : Courbes d'écoulement des solutions à des concentration en C16P de $1,5 \times 10^{-1}$ (carré rouge), 2×10^{-1} (rond bleu) et $3 \times 10^{-1} \text{ M}$ (triangle noir).	118
Figure 9.13 : Domaine viscoélastique linéaire des solutions à différentes concentration en C16P : $1,5 \times 10^{-1}$ (carré rouge), 2×10^{-1} (rond bleu) et $3 \times 10^{-1} \text{ M}$ (triangle noir). Les sigles plein, correspondent à la réponse du module élastique G' et les sigles creux à la réponse du module de perte G''	120
Figure 9.14 : Modules de stockage G' (plein) et de perte G'' (creux) en fonction de la fréquence angulaire des phases lamellaires à 20°C . Solutions à des concentration en C16P à $1,5 \times 10^{-1}$ (carré rouge), 2×10^{-1} (rond bleu) et $3 \times 10^{-1} \text{ M}$ (triangle noir).	121
Figure 10.1 : Voltamétrie cyclique dans une solution éthanolique ($10 \text{mM Fe(CN)}_6^{4-} + 0,2 \text{M LiClO}_4$) pour l'acier 441 nu et l'acier immergé dans une solution éthanolique de C4P. Balayage à 100 mV/s	126
Figure 10.2 : : Voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse ($10 \text{mM Fe(CN)}_6^{4-} + 0,2 \text{M LiClO}_4$) pour l'acier 441 nu et l'acier immergé dans une solution aqueuse de C4P. Balayage à 100 mV/s	128
Figure 10.3 : Taux de blocage électrochimique (équation (33)) lors du suivi du greffage par chronoampérométrie en milieu ($10 \text{mM Fc} + 0,2 \text{M LiClO}_4$) éthanolique (en noir) et ($10 \text{mM Fe(CN)}_6^{4-} + 0,2 \text{M LiClO}_4$) aqueuse (en rouge) pour l'acier 441.	130

Liste des figures

Figure 11.1 :.Images par binoculaire (grossissement X 20) de l'acier nu (A), l'acier modifié par C16P et rinçage à l'eau (B), nettoyage à la soude à différentes concentrations (C, D et E). (F) Images (grossissement X 50) après modification et nettoyage à la soude à 5×10^{-2} M.....	133
Figure 11.2 : Voltamétries cycliques en solution ($10\text{mM Fe(CN)}_6^{4-} + 0,2\text{M Na}_2\text{SO}_4$) aqueuse pour l'acier 304 nu et l'acier modifié avant et après désorption des C16P par une solution de soude ($0,1\text{ M}$) à 55°C . Balayage à 100 mV/s	136
Figure 11.3 : montage pour la désorption des molécules de C16P par ultrasons.....	138
Figure 11.4 : Sonochimiluminescences en solution (1mM luminol + $0,1\text{M}$ soude) aqueuse à 25°C du dispositif ultrasons basse fréquence pour trois amplitudes vibratoires (50, 75 et 100%) à trois distances transducteur/échantillon (1, 2 et 3 cm).	140
Figure 11.5: Evolution du taux de blocage électrochimique ($\pm 2\%$), suivant la distance sonotrode/échantillon, les échantillons ont subi un traitement par ultrasons dans l'eau à trois amplitudes vibratoires (50, 75 et 100 %), après greffage de C16P par évaporation. La ligne noire correspond au taux de blocage moyen pour les couches de C16P formées.	141
Figure 11.6 : Voltamétries cycliques en solution aqueuse ($10\text{mM Fe(CN)}_6^{4-} + 0,2\text{M Na}_2\text{SO}_4$) pour l'acier 304 nu, l'acier modifié par l'acide C16P et après désorption des couches de C16P par ultrasons basse fréquence dans des solutions de soude à 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} M . Balayage à 100 mV/s	144
Figure 11.7 : Spectres XPS C1s pour l'acier nu et modifié par des couches de C16P obtenues par évaporation du solvant. Rouge clair : composante C-H,C-C, rouge foncé : composante C-H,C-C des multicouches, orange : composante C-OH, bleu : composante O-C=O et magenta : superposition des composantes. La composante violette correspond aux C-H,C-C ne provenant pas de C16P.....	145
Figure 11.8 : Spectres XPS P2p pour l'acier nu et modifié par des couches de C16P obtenues par évaporation du solvant. Rouge clair : composante P-O-M, bleu : composante PO(OH)_2 et magenta : superposition des composantes. Un nouveau signal apparaît en orange dans le spectre des couches de C16P obtenues par évaporation du solvant.	146
Figure 11.9 : Spectres XPS Fe2p pour l'acier nu et modifié par des couches de C16P obtenues par évaporation du solvant. Rouge clair : composante Fe, bleu : composante Fe_2O_3 et magenta : superposition des composantes.	148

Liste des tableaux

Tableau 1.1 – Caractéristiques des lubrifiants.....	5
Tableau 1.2 : exemples d'additifs utilisés dans la mise en forme de matériaux.....	7
Tableau 3.1: Les différentes nuances et compositions chimique des aciers inoxydables utilisés. Les cases vides correspondent à l'absence de l'élément dans le matériau.....	28
Tableau 7.1 : Taux de blocage électrochimique pour les échantillons d'or modifiés en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.....	75
Tableau 7.2 : Angles de contact pour les échantillons modifiés par C11SH en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.....	75
Tableau 7.3 : fréquence d'absorption IR et rapport d'intensité de la vibration symétrique des CH ₂ et du CH ₃ pour les échantillons modifiés par les C11SH en condition silencieuse sous irradiation ultrasonore.	78
Tableau 7.4 : Ratio du signal XPS des groupements -S-Au sur le signal S2p total et du ratio C1s/Au4f, épaisseurs et angle d'inclinaison pour les échantillons modifiés (19 heures en condition silencieuse, 3 heures sous irradiation ultrasonore). * Dans le cas d'une double couche.	81
Tableau 7.5 : Taux de blocage électrochimique des échantillons d'or modifiés (3 heures en condition silencieuse, sous agitation mécanique et sous irradiation ultrasonore haute fréquence et 7 heures en condition silencieuse et sous agitation mécanique).....	84
Tableau 8.1 : Position des pics XPS et ratios des signaux du chrome et du fer pour l'acier inoxydable 304L après préparation de surface.....	87
Tableau 8.2 : Taux de blocage électrochimique (calculés avec l'équation (23)) pour les échantillons modifiés par les différents acides phosphoniques pendant 2h, 8h et 16h.	90
Tableau 8.3 : Taux de blocage électrochimique pour les échantillons d'acier modifié en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.....	94
Tableau 8.4 : Angles de contact pour les échantillons modifiés par l'acide C16P en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.....	95
Tableau 8.5 : Position de bandes infrarouges ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) et rapport d'intensité de la vibration symétrique des CH ₂ et du CH ₃ pour des échantillons modifiés par C16P en condition silencieuse et sous irradiation ultrasonore.	97

Liste des tableaux

Tableau 8.6 : Proportion de chaque composante du signal XPS C1s pour l'acier nu et modifié par des C16P pendant 30 min, 1 heure et 2 heures dans des conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore.	99
Tableau 8.7 : Rapport des groupes -P-O-Metal (énergie de liaison = $133,0 \pm 0,1$ eV) sur le signal P2p total et épaisseurs calculées par XPS pour les échantillons C16P obtenus dans des conditions silencieuses et sous irradiation ultrasonore.	101
Tableau 10.1 : Taux de blocage électrochimique pour les échantillons d'acier 441 modifiés par des solutions éthanolique et aqueuse de C4P.	127
Tableau 10.2 : Taux de blocage électrochimique pour des temps de greffage de 30 min, 1h, 2h, 8h et 16h (calculés avec l'équation (23)) lors du suivi du greffage par chronoampérométrie dans une solution éthanolique et une solution aqueuse l'acier 441.	131
Tableau 11.1 : Calorimétrie du dispositif ultrasons basse fréquence pour trois amplitudes vibratoires (50, 75 et 100 %) à trois distances transducteur/échantillons (1, 2 et 3 cm).	139
Tableau 11.2 : Angles de contact pour l'acier nu, l'acier modifié par de l'acide C16P avant et après traitement ultrasonore à des amplitudes vibratoires de 75 et 100 %.	142
Tableau 11.3 : Taux de blocage électrochimique pour, l'acier modifié par l'acide C16P avant et après traitement ultrasonore de 5 minutes dans des solutions aqueuses contenant de la soude.	144
Tableau 11.4 : rapport des carbones aliphatiques sur le signal C1s total pour l'acier nu et l'acier modifié par l'acide C16P, puis traité avec des US basse fréquence dans une solution de soude à 10^{-1} M.	146
Tableau 11.5 : Proportion de chaque composante du signal XPS P2p pour l'acier modifié par des couches de C16P obtenues par évaporation du solvant.	147

Annexe

I. La Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X (XPS)

1. Principe

Cette technique spectroscopique est bien connue et très largement utilisée dans le domaine de l'étude des surfaces. Elle permet une analyse qualitative et quantitative de la composition chimique d'une surface. Son principe est basé sur le fait qu'un photon X peut provoquer l'éjection d'un électron d'un atome si son énergie est supérieure au seuil d'ionisation de cet atome. L'électron éjecté et détecté est appelé photoélectron.

Les rayons X pénètrent profondément dans la matière (jusqu'à plusieurs centaines de nm) mais la détection des photoélectrons est limitée par le faible libre parcours moyen de ceux-ci dans le matériau. En effet, ils vont y rencontrer d'autres atomes et donc y subir des chocs inélastiques. L'information obtenue par la détection des photoélectrons ne provient, dès lors, que des 4 à 10 premiers nanomètres de la surface.

Le principe d'excitation et d'émission de ce processus suit la loi de conservation d'énergie c'est-à-dire que l'énergie fournie par le photon X, si elle est suffisante, va permettre l'éjection d'un électron et l'excès d'énergie est communiqué à cet électron sous forme d'énergie cinétique. Cela permet d'écrire l'équation suivante :

$$h\nu = E_l + E_{\text{cin}}$$

Avec :

h est la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)

ν est la fréquence de la radiation incidente

E_l est l'énergie de liaison de l'électron éjecté

E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron

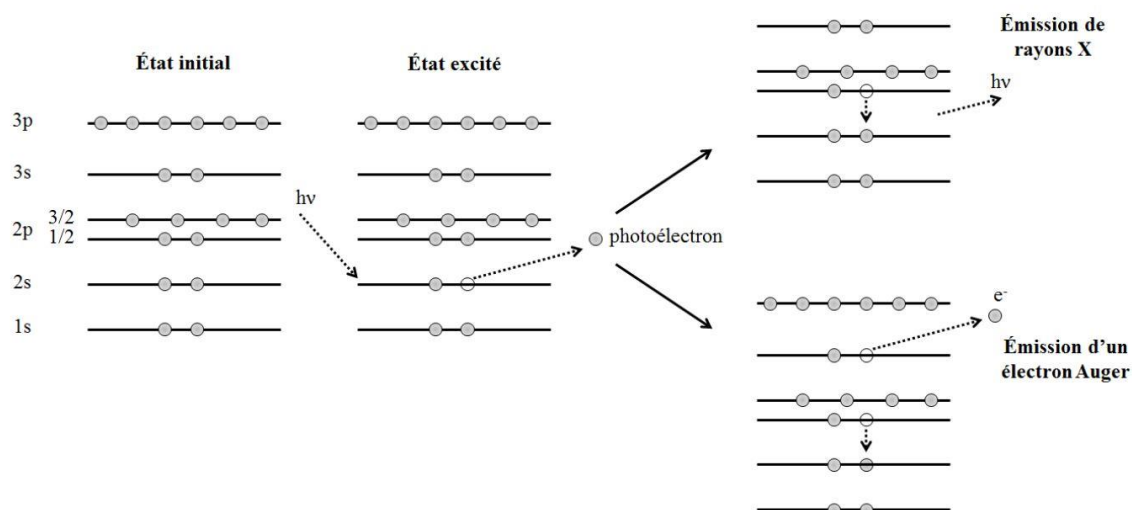


Figure annexe 1: Schéma d'émission d'électrons et des deux phénomènes de désexcitation de l'ion formé.

Lors d'une analyse XPS, l'échantillon est donc irradié par une source monochromatique de rayons X d'énergie connue. Ces rayons X excitent les électrons qui pourront être détectés si l'énergie qui leur est fournie est suffisante pour vaincre l'énergie d'ionisation ainsi que le travail d'extraction de l'échantillon (Φ). L'énergie cinétique des électrons éjectés est mesurée et on obtient, dès lors, la valeur de l'énergie de liaison de l'électron par :

$$E_l = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi$$

L'énergie de liaison d'un électron provenant d'un niveau de coeur est une grandeur riche en informations. En effet, celle-ci est non seulement caractéristique de l'atome et du niveau de coeur d'où provient l'électron détecté mais aussi de l'environnement chimique de cet atome. Un atome situé dans un environnement électronégatif aura tendance à céder ses électrons de valence. Pour compenser cela, les électrons de coeur tendront à se rapprocher du noyau. Leur énergie de liaison sera donc plus importante.

Après l'émission d'un électron, l'atome émetteur se trouve dans un état excité. Deux phénomènes de désexcitation peuvent avoir lieu : l'émission de rayons X (fluorescence) ou l'émission d'un électron Auger (Figure annexe 1).

Lorsque l'atome émetteur se trouve dans son état excité, un des électrons des couches supérieures à la couche ionisée peut passer sur cette dernière afin de combler la vacance laissée

par le départ du photoélectron. L'énergie libérée par ce changement de niveau électronique est léguée à un troisième électron (l'électron Auger) qui est éjecté de la surface et détecté.

4. Appareillage utilisé

La Figure annexe 2 montre une vue schématique de l'appareil utilisé pour effectuer des mesures XPS. Les rayons X sont produits par bombardement d'une anode tournante d'aluminium par un flux d'électrons accélérés par une différence d'une dizaine de keV. Un monochromateur de quartz permet de conserver uniquement la raie $K\alpha$ de l'aluminium dont l'énergie est de 1486,6 eV. Les photoélectrons émis sont recueillis par un analyseur qui détermine leur énergie cinétique.

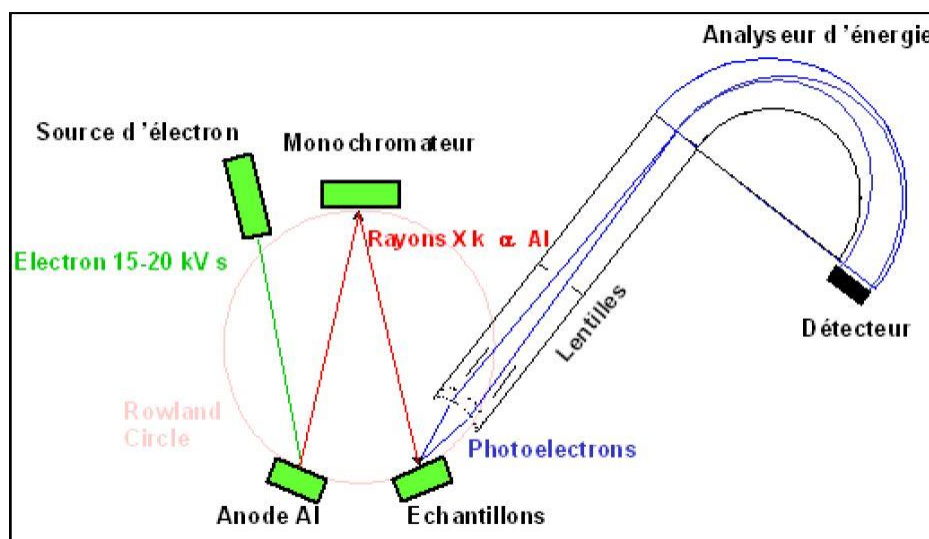


Figure annexe 2: Représentation schématique d'un spectromètre XPS.

II. La Spectroscopie InfraRouge Réflexion Absorption avec Modulation de Polarisation (PM-IRRAS)

La spectroscopie infrarouge est une technique couramment utilisée. Son principe consiste à observer l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les molécules composant un matériau et, plus particulièrement, par les modes de vibration de ces molécules (ou de parties de ces molécules). La longueur d'onde d'absorption permet de connaître les liaisons chimiques et donc

les fonctions présentes à la surface, celles-ci ayant des énergies de vibration différentes. En utilisant un faisceau incident rasant (IRRAS), il est possible d'étudier les composés présents en surface, à condition que celle-ci soit réfléchissante aux rayons infrarouges.

Cependant, un problème majeur intervient pour l'étude de monocouches ou de films minces qui ne présentent que très peu de matière en surface. En effet, l'utilisation de l'IRRAS nécessite un échantillon de référence servant de « background » et qui, par soustraction du spectre, devrait éliminer les signaux résultant de l'adsorption de contaminations présentes en surface et dans l'appareil lui-même. En pratique, ce sont les bandes d'adsorption de l'eau et du dioxyde de carbone qui produisent un signal parasite empêchant la détection du film étudié. Afin de palier à ce problème, une modulation de la polarisation est employée. Cette modulation consiste en une variation de la polarisation alternativement parallèlement (s) et perpendiculairement (p) à la surface.

Le champ électromagnétique de la radiation incidente interagit avec les dipôles oscillants associés aux modes normaux de vibration des molécules adsorbées en surface. Toutefois, sur une surface métallique, seule la composante perpendiculaire des vecteurs associés aux variations des moments dipolaires sera observée. En effet, le champ électrique associé à un dipôle moléculaire est écranté par les électrons de conduction du métal. Il se crée donc, dans le métal, un dipôle image (Figure annexe 3). Si le moment dipolaire d'une molécule adsorbée est parallèle à la surface, le dipôle image le compense et il en résulte un champ électrique net nul. Par contre, si le moment dipolaire est perpendiculaire à la surface, le dipôle image le renforce. Donc, lorsque le rayonnement est polarisé p, la réponse obtenue intègre le film et l'environnement (CO_2 et H_2O). Par contre, quand il est polarisé s, seul le signal de l'environnement est obtenu.

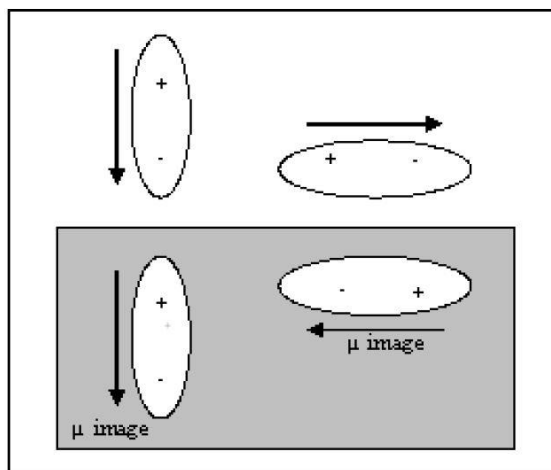


Figure annexe 3: Représentation schématique de la création d'un dipôle image dans le métal.

De plus, la composante perpendiculaire du vecteur associé au moment dipolaire d'un mode de vibration est dépendante de la distribution dans l'espace des atomes impliqués dans la vibration. Il est donc possible, par cette technique, d'obtenir des informations sur l'orientation des groupes fonctionnels des molécules adsorbées en surface.

Titre : Etude des interactions ultrasons de puissance/revêtements organiques

Mots clés : Monocouches auto-assemblées, Acides phosphoniques, Electrochimie, XPS, PM-IRRAS

Résumé : Depuis plusieurs années dans les laboratoires UTINAM et FEMTO-ST, des études sont réalisées sur les propriétés tribologiques des monocouches auto-assemblées (SAMs). Ces travaux ont permis la création de la start-up AFUline SAS en septembre 2016 proposant l'utilisation d'acides phosphoniques comme lubrifiant pour l'emboutissage de tôle d'acier inoxydable. En conséquence, il a fallu développer de nouvelles méthodes permettant l'élaboration de ces films organiques. Les substrats ainsi traités ont montré, en plus de la formation d'une monocouche sur la surface, l'apparition d'agrégats d'acides phosphoniques visibles à l'œil nu.

Cette thèse a pour objectif de chercher à mieux comprendre le greffage et les propriétés tribologiques de ces revêtements, ainsi que d'anticiper et de répondre à certaines problématiques industrielles. Les effets des ultrasons haute fréquence (575 kHz) sur le greffage des SAMs sont observés, en s'intéressant dans un premier temps, à un modèle (thiols/or) puis au système d'intérêt. Les US activent le greffage des thiols sur or en diminuant le temps nécessaire pour obtenir un film compact et bien organisé.

Les mêmes résultats sont constatés pour les acides phosphoniques sur acier inoxydable.

Une seconde partie de ce travail est consacrée à l'étude des agrégats. Leur formation est divisée en plusieurs étapes qui dépendent de la concentration en molécules actives au sein de la solution de modification. Le caractère viscoélastique des agrégats indique une dépendance à cette concentration. L'un des risques industriels du greffage de ces films réside dans la nécessité d'utiliser un solvant organique, comme l'éthanol. Le remplacement de ce solvant par de l'eau pour la modification par des acides phosphoniques de petites chaînes alcanes sera donc étudié. La désorption des molécules est également investiguée. En effet, une fois l'emboutissage réalisé, les finitions de la pièce demandent un état de surface spécifique. Pour se faire, l'utilisation d'ultrasons basse fréquence, de soude ou la combinaison des deux, est mise à profit, afin de nettoyer les tôles d'acier à divers degrés : élimination des agrégats redonnant l'aspect visuel d'origine à l'acier inoxydable, désorption des espèces présentes dans le film organisé (agrégats, multicouches et espèces physisorbées) et désorption complète des molécules.

Title : Study of power ultrasounds interactions/coating

Keywords : Self-assembled monolayers, phosphonic acid, Electrochemistry, XPS, PM-IRRAS

Abstract : For several years, UTINAM and FEMTO-ST laboratories studied tribological properties of self-assembled monolayers (SAMs). These works enabled the creation of the start up AFULudine SAS on September 2016 offering the use of phosphonic acids as lubricants for stainless steel sheets stamping. Consequently, new methods for the elaboration of such organic films had to be developed. The treated substrates showed formation of phosphoric acid aggregates on the surface, along with the grafting of a monolayer.

This thesis aims to better understand the grafting and the tribological properties of these films, as well as to anticipate and answer some industrial issues. The effects of high frequency ultrasound (575 kHz) on the grafting of the films were observed. First, a reference system (thiols/gold) was studied before getting started with the system of interest. Ultrasound activates the grafting of thiols on gold by diminishing the necessary time for obtaining a compact and organized film. Same results were observed for phosphonic acids on stainless steel. The second part of this work is dedicated to the study of aggregates. Their formation is divided into several steps depending on the concentration of active molecules within the modification solution. Viscoelastic properties of the aggregates indicate a dependence to this concentration. The use of an organic solvent, such as ethanol, is one of the industrial drawbacks. The replacement of this solvent with water for the grafting of short chains phosphonic acids is studied. Desorption of these molecules is investigated as well. Indeed, after stamping, specific surface state is required for piece finishing. In order to do so, use of low frequency ultrasound, caustic soda or use of both is carried out to clean steel sheets at several levels: removal of the aggregates giving back the original visual aspect, desorption of the species present in the organic film (aggregates, multilayers and physisorbed species) and complete removal of the molecules.