

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Université du 20 août 1955 - SKIKDA



Faculté des Sciences  
Département de Chimie

## Mémoire de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Electrochimie Et Corrosion

Présenté par :

**DAD Hadjer et NAIM Maroua**

Elaboration et Caractérisation des revêtements par Voie  
Chimique Sol-gel des nanoparticules ZnO/TiO<sub>2</sub> sur un support  
en acier inoxydable 304 pour Application à l'anticorrosion

Soutenu le: 02/06/2022

Devant le jury :

N. HAMMOUDA	Dr	Univ. de Skikda	Président
H. FERKOUS	Dr	Univ. de Skikda	Encadreurs
M.GABSI	PhD	Univ. de Skikda	Co-Encadreurs
I. BRIOUA	Dr	Univ. de Skikda	Examinateur

Année Universitaire : 2021/2022

# DÉDICACE

*«Le passe est l'endroit où tu apprends des leçons, le futur est l'endroit où tu appliques ces leçons ; n'abandonne surtout pas en cours de route»*

*Je dédie ce travail à :*

*Aux deux personnes les plus proches de mon âme et cœur,*

***A ma très chère mère***

*J'ai tant de chose à te dire, je réalise que ma vie sans toi n'est plus rien du tout tu es pour moi la plus belle femme dans le monde .ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours ma source de force pour affronter les différents obstacles. Je m'excuse pour tous.*

***A mon très cher père***

*Quelles que soient les expressions de remerciement et d'appréciation qu'il je adresse à vous, je ne remplirai pas votre droit à mon égard, merci beaucoup pour l'intérêt que vous Portez à ma vie merci pour votre souci du fond du cœur pour votre position permanent à mes côtés.*

*A mes chers frères Oussama, Mohamed et islam et ma sœur nour el houda puisse dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite.*

*A ma grande mère Yamina*

*A mon grand-père Yousef*

*A toute ma familles Naim et sayoude et mes chère amis, sara, chaima, Douhia, iman, iman, Amani, Roukia, Selma, Loubna, ....*

*Un merci spécial à chère ami dad Hadjer, j'espère que notre amitié va durer, que ce qui notre affection grandit, et que ce qui nous unit va s'approfondie, car tu es la compagne et la sœur avec qui je n'imagine pas vivre mes doux moments sans elle ;*

*Je dédie a Mohamed. M et a tous les enseignants et mes collègue et les étudiants de la faculté de chimie , Université de Skikda. Et à tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé.*

# DÉDICACE

---

*«Ce n'est pas grave de tomber. Ce qui est important, c'est la vitesse à laquelle tu te relèves»*

*Malgré les obstacles qui s'opposent en dépit des difficultés qui s'interposent, les études sont avant tout notre unique et seul atout, avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études :*

*pour l'âme de mon cher mère que la mort ne lui a laissé le temps pour être présent avec son fille dans ce jour, à la femme la plus idéale dans ce monde, que je le dédie .C'est vrai quelle n'est pas avec nous pour récolter le fruits de ses sacrifices, mais, elle reste toujours la plus présente .*

*À L'homme de ma vie, mon héros ... mon exemple éternel ... ma force, À ceux qui sont dans mon cœur, qui ont veillé pour mon éducation et qui se sont sacrifiés beaucoup pour ma réussite, Mon cher père qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir, à celui qui m'a soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire, et qui n'a jamais épargné le moindre effort pour mon bien.*

*À la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse: mon adorable tante.*

*À mes frères, boudjema , Samir et mahdi pour ses soutiens moraux et leurs conseils précieux À mes chères sœurs qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études, Meriem , Moufida , Maissa , Mona , Narimane et Nadine Que Dieu les protège et leurs offres la chance et le bonheur.*

*Au mari de ma sœur Rezak.*

*A mon grand-père : DAD Mohamed, je dédie ma profond gratitude pour ton éternel amour, que est le meilleur cadeau.*

*A mes grand-mères : Hada Zair /Jema Katouche*

*A ma grande famille Dad et Bn timama*

*A mes très chères amis:*

*Nedjla , Yamina, Esmahan , Chaima , Maroua, rima, Sara , Hanan, Yasmin , Mona et souhila qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours universitaire et surtout mon binôme Maroua , en souvenir aux agréables moments que nous avons passé ensemble, pour son soutien permanent qui me remontait le moral aux moments difficile.*

*A mes très chères amis:*

*Kamel , Lotfi, Oussama , hicham et Aymen .*

*À tous mes professeurs du primaire au supérieur Et à tous ceux qui ont partagé avec moi tous les moments difficiles durant la réalisation de ce travail.*

Avant tout, nous remercions ALLAH qui a aluminé notre chemin et qui nous a armés de courage pour achever nos études, le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années.

Nos premiers remerciements s'adressent plus particulièrement à notre encadreur Dr HANA FERKOUS pour avoir accepté de diriger ce travail avec beaucoup d'attention et de disponibilité. Ce fut un réel plaisir de bénéficier à la fois de ses connaissances scientifiques et techniques mais aussi de ses qualités d'écoute et pédagogiques.

Nous tenons à remercier également sincèrement à notre Co-encadreur Meriem GABSI pour la qualité de son encadrement, de ses compétences et conseils ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral.

Nous remercions s'adressent plus particulièrement à Dr BRIOUA Ismail de nous avoir fait l'honneur par sa présence et accepter d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier également Dr Nadia HAMOUDA, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury.

Nous tenons ensuite à exprimer notre profonde gratitude et nos plus vifs remerciements à Kamel BELMOKRE Professeur à l'Université de Skikda.

Nous remercions chaleureusement monsieur SAID BOUKERCH docteur a l'université de Annaba pour toute son aide.

Nous remercions madame Siham, qui, à chaque passage au laboratoire nous fait profiter de son savoir et répond à nos multiples interrogations.

Un grand merci pour BEN ACHOUR Naima, chef de département de chimie à l'université de Skikda, pour son soutien et ses encouragements.

Nos remerciements vont également à tous les responsables les enseignants de notre département des sciences de la matière (ABDNOURI Nora, Mohamed M.), qui contribué à notre formation.

Merci infiniment avec tous nos respects. Et nous exprime également tous le bonheur du monde à nous Collègue de promotion du 2021/2022.

## **TABLE DE MATIERE**

DÉDICACE .....	I
REMERCIEMENTS .....	III
TABLE DES MATIÈRES .....	IV
LISTE DES TABLEAUX .....	V
LISTE DES FIGURES .....	VIII
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	IX
INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	1
CHAPITRE I : Généralités sur la corrosion .....	3
Définition de la corrosion .....	3
Origine de la corrosion .....	3
Importance de l'étude de la corrosion .....	3
Types de corrosion .....	4
Corrosion chimique (sèche).....	4
Corrosion électrochimique (humide) .....	4
Corrosion biochimique (bactérienne).....	4
Processus de Corrosion.....	4
Les formes de la corrosion.....	6
Corrosion uniforme (généralisée) .....	6
La corrosion localisée.....	7
Corrosion galvanique (corrosion bimétallique).....	7
Corrosion par piquûre .....	7
Corrosion sélective.....	8
Corrosion inter granulaire .....	8
Corrosion-érosion.....	9
Corrosion sous contrainte .....	10
Corrosion caverneuse .....	10
Corrosion-fatigue .....	10
La corrosion-frottement.....	10
Facteurs influençant.....	11
Facteurs métallurgiques.....	11
facteurs liés au temps .....	12

Facteurs liés au métal .....	12
Conditions d'emplois .....	12
Aspect thermodynamique de la corrosion .....	13
Echelle des Potentiels standards d'électrodes (Echelle de Nernst).....	13
Diagramme de Pourbaix .....	14
Aspect électrochimique de la corrosion.....	15
Equation de Butler-Vollmer : (loi fondamentale de la cinétique électrochimique)....	15
Courbes de polarisation .....	16
Droites de Tafel.....	16
Protection des métaux contre la corrosion .....	17
Mesures préventives.....	17
Moyens de protection .....	18
CHAPITRE II : Procèdes sol-gel / nanoparticules TiO <sub>2</sub> - ZnO .....	21
II.1.1 Techniques d'élaboration des films minces.....	21
Les méthodes chimiques à base de solution .....	21
la méthode sol gel.....	22
Paramètres mis en jeu dans le procédé sol-gel.....	22
Méthodes de préparation des revêtements par la méthode sol gel .....	23
d. Brush-coating (pinceau).....	24
Les avantages et les inconvénients de la méthode « sol gel » .....	25
L'oxyde de zinc (ZnO) .....	26
Les propriétés de l'oxyde de zinc.....	27
Propriétés structural.....	27
Propriétés physique .....	28
Propriété chimique et catalytique .....	29
Propriété optique .....	29
Propriétés électriques et électroniques .....	30
Applications de nanoparticules de ZnO .....	30
Généralités sur le dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	31
Les propriétés de l'oxyde de Titan.....	31
Propriétés structural.....	31
Paramètres physiques des différentes structures de TiO <sub>2</sub> .....	33
Propriétés thermodynamiques.....	34

Propriétés optiques .....	35
Propriétés électroniques.....	35
Propriétés diélectriques.....	35
Les applications de l'oxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	36
CHAPITRE III : Partie Expérimentale.....	21
Préparation des solutions de ZnO et TiO <sub>2</sub> .....	37
Préparation de la surface de l'acier inoxydable .....	38
Dépôt des films .....	39
Méthodes d'analyses.....	40
Caractérisation morphologique.....	40
Microscopie Optique .....	40
I.5.1.2 Microscope électronique à balayage .....	41
Mesures électrochimiques.....	42
CHAPITRE IV: résultats et discussion .....	45
Caractérisations structurales des couches minces .....	45
Observations en Microscope Optique .....	45
Observations morphologiques par MEB .....	46
Essais de corrosion .....	47
Courbes de polarisation stationnaire .....	47
Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	49
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	53
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	54

<b>Figure I.1:</b> <i>Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne ;action de bactéries sulfate-réductrices.</i> .....	5
<b>Figure I.2:</b> <i>principe général de la corrosion [16].</i> .....	6
<b>Figure I.3 :</b> <i>Principe de la corrosion généralisée ou uniforme [16].</i> .....	6
<b>Figure I.4:</b> <i>corrosion galvanique [16].</i> .....	7
<b>Figure I.5 :</b> <i>Principe de la corrosion par piqûres [16]</i> .....	8
<b>Figure I.6:</b> <i>Principe de la corrosion sélective [16].</i> .....	8
<b>Figure I.7:</b> <i>Principe de la corrosion intergranulaire (généralités) [16].</i> .....	9
<b>Figure I.8:</b> <i>Corrosion-érosion dans une zone turbulente [16].</i> .....	9
<b>Figure I.9:</b> <i>Etapas de développement du phénomène de corrosion-érosion [16]</i> .....	9
<b>Figure I.10:</b> <i>Principe de la corrosion sous contrainte [16].</i> .....	10
<b>Figure I.11:</b> <i>Principe de la corrosion caverneuse ou par effet de crevasse [16]</i> .....	10
<b>Figure I.12:</b> <i>Principe de la tribocorrosion [16].</i> .....	11
<b>Figure I.13 :</b> <i>courbe d'équilibre E-PH de Fer –eau à 25°C.</i> .....	14
<b>Figure I.14 :</b> <i>Courbe de polarisation <math>I=f(E)</math>.</i> .....	16
<b>Figure I.15 :</b> <i>Courbe <math>\log   I   = f(E)</math> et droites de Tafel.</i> .....	17
<b>Figure II.1:</b> <i>Les méthodes de dépôts des couches mince</i> .....	21
<b>Figure II.2:</b> <i>Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel.</i> .....	25
<b>Figure II.3:</b> <i>Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et(c) provenant de synthèse hydrothermale</i> .....	26
<b>FigureII .4:</b> <i>Possibles structures cristallines de ZnO : (a) rocksalt ; (b) zinc blende ; (c) wurzite. Les sphères grises représentent des atomes de zinc et les sphères noires des atomes d'oxygène</i> .....	27
<b>Figure II.5:</b> <i>Schéma de la maille primitive de la phase Wurtzite et sites tétraédriques ZnO.</i> .....	27
<b>Figure II.6:</b> <i>Variation de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation.</i> .....	30
<b>Figure II.7:</b> <i>Structure de la phase anatase du TiO<sub>2</sub></i> .....	32
<b>Figure II.8 :</b> <i>Structure de la phase rutile du TiO<sub>2</sub></i> .....	33
<b>FigureIII.1 :</b> <i>Dispositif utilisé pour réaliser les revêtements sol-gel par dip-coating</i> .....	39
<b>FigureIII.2 :</b> <i>Echantillons d'acier inoxydable 304 revêtus de films minces multicouches TiO<sub>2</sub>/ZnO</i> .....	39
<b>FigureIII.3 :</b> <i>le microscope optique NIKON ECLIPSE LV100ND</i> .....	40

**Figure III.4** : Photographie de l'appareil microscopie électronique a balayage de type QUANTA 250. .... 41

**Figure III.5** : Potentiostat/Galvanostat, modèle PGSTAT302N contrôlé par un PC à l'aide du logiciel du système électrochimique général (GPES) fourni par AUTOLAB ..... 43

**Figure IV.1** : Micrographies optiques acier inoxydable 304 après revêtement  $TiO_2/ZnO$  à 10  $\mu m$  et 100  $\mu m$ . .... 45

**Figure IV.2-1**: Micrographies obtenues au MEB de l'acier inoxydable 304 non revêtu ..... 46

**Figure IV.2-2**: Micrographies obtenues au MEB de l'acier inoxydable 304 après revêtement  $TiO_2/ZnO$  ..... 46

**Figure IV.3** : Les courbes de Tafel pour le film multicouche  $TiO_2 / ZnO$  déposés sur un substrat en acier inoxydable SS 304 après 1h d'immersion dans une solution de NaCl 0.5 M. .... 48

**Figure IV.4** : Courbes de spectroscopie d'impédances électrochimiques (S.I.E) de Nyquist des films multicouches  $TiO_2 / ZnO$  déposés après 1h d'immersion dans NaCl 0.5 M. .... 50

**Figure IV.5** : Circuits électriques équivalents des valeurs d'impédances: acier inoxydable SS 304 nu et revêtu de  $2(1TiO_2/ZnO)$  ..... 50

**Figure IV.6** : Les courbes de spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS) de Bode des films multicouches  $ZnO/TiO_2$  déposés après 1h d'immersion dans NaCl 0.5 M ..... 52

**Tableau I.1:** Potentiels standards de réactions d'électrode par rapport à L'électrode standard à hydrogène ..... 13

**Tableau I.2 :**Types de revêtement organique ..... 20

**Tableau II.1 :**Vitesse d'hydrolyse de différents alkoxydes en fonction de l'électronégativité et du nombre de coordination du métal correspondant ..... 23

**Tableau II.2 :**les propriétés physiques de l'oxyde de zinc. .... 28

**Tableau II.3 :**Applications de nanoparticules de ZnO ..... 30

**Tableau II.4 :**propriétés structural d'anatase, rutil et brookite ..... 32

**Tableau II.5 :** Caractéristiques des différentes structures de TiO<sub>2</sub> ..... 33

**Tableau II.6 :**Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane ..... 34

**Tableau II.7 :**Indices de réfraction des polymorphes de TiO<sub>2</sub>, diamant et ZnO ..... 35

**Tableau II.8 :**Constante diélectrique de TiO<sub>2</sub> ..... 36

**Tableau IV.1 :**Paramètres de polarisation potentiostatique d'acier inoxydable 304 nu et revêtu de films minces multicouches de TiO<sub>2</sub> / ZnO dans du NaCl 0,5 M. .... 47

**Tableau IV.2 :**Paramètres de polarisation potentiodynamique d'acier inoxydable 304 nu et revêtu de films minces multicouches de ZnO/TiO<sub>2</sub> dans du NaCl 0,5 M..... 51

**$\alpha$** : Coefficient de transfert de charge anodique.

**$\beta$**  : Coefficient de transfert de charge cathodique.

**CEE**: circuits électriques équivalents.

**CE**:électrode auxiliaire.

**CVD** : le dépôt chimique en phase vapeur.

**d** : Distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l).

**D** : Dimension.

**E<sub>g</sub>** : Energie de Gap.

**E°** :potentiel standard.

**e**:Taux d'évaporation.

**F** : Constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>).

**GPES** : logiciel du système électrochimique général

**I<sub>corr</sub>** :le courant de corrosion.

**IR** : Infrarouge.

**i**: Densité de courant global.

**i<sup>0</sup>**:Densité décharge.

**J** : Densité de courant électrique.

**MEA**: Le monoéthanolamine.

**MEB**: la microscopie optique à balayage.

**m** : Masse effective.

**NPs** :nanoparticule.

**n**: Nombre entier.

**OCP:** Open Circuit Potential.

**PVD:** physical vapor déposition.

**R :** Constante des gaz, (8.314 J.K-1.mol-1).

**RE :**électrode de référence.

**r :** Rayon des pores.

**SIE:** La spectroscopie d'impédance électrochimique.

**T :** Température.

**UV:** Ultra-violet.

**vo:** Vitesse de tirage.

**WE :**Electrode de travail.

**$\eta$  :**La surtension.

**$\tau$  :** Temps de relaxation.

**$\lambda$ :** Longueur d'onde du rayonnement diffracté.

**O:**Déphasage.

**$\gamma$ :**Tension superficielle du sol.

**V:**Vitesse de rotation du substrat.

**f:** Densité du sol.

# **Introduction générale**

L'acier constitue, sans doute, le matériau structurel le plus utilisé dans la vie moderne et dans plusieurs domaines. Malgré ces nombreux avantages, il présente l'inconvénient majeur d'être très sensible à la corrosion qui incite les scientifiques à mener des études dédiées à ce phénomène en vue d'apporter des éléments de réponse permettant de réduire son impact destructeur.

Les pertes par corrosion sont estimées au quart de la production annuelle d'acier c'est pour ça il devient le grand problème de l'industriel a cause de coût de la corrosion dans les arrêts et les remplacements des équipements corrodés constituent, pour l'industrie, une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner en production et les conséquences directes et indirectes des accidents dus à la corrosion [1]. Ces pertes pouvaient être plus élevées s'il n'y avait pas les solutions de protection appliquées actuellement. Afin de lutter contre cette dégradation, diverses générations de systèmes de protections ont été mises au point et parmi les plus utilisées Les inhibiteurs ou le renforcement par formation de revêtements a pris un essor considérable. Ce traitement permet de conférer une double protection, à la fois barrière et sacrificielle.

L'emploi de revêtements protecteurs qui ont vu récemment le jour comme les couches minces à base de nanoparticules d'oxydes métalliques de type ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>.

L'étude de la matière sous forme des couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches. Le TiO<sub>2</sub> et ZnO sont de plus en plus utilisés dans le cadre de nouvelles applications et occupent une place importante dans notre vie. Ils sont à la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique [2].

Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> a fait l'objet d'immenses recherches, et cela, grâce à sa nature non toxique, ses propriétés optiques et électriques uniques, sa stabilité chimique élevée [3].

Par ailleurs l'oxyde de zinc a attiré, depuis des décennies, de plus en plus l'attention des chercheurs en raison d'une panoplie propriétés très intéressantes telles que, la non-toxicité, les très bonnes propriétés électriques, optiques et piézoélectriques, la stabilité chimique ainsi que son faible coût de production [4].

D'autre part il existe nombreuses techniques de dépôt de couches minces qui sont réparties en méthodes physiques (évaporation sous vide, ablation laser, MBE, pulvérisation cathodique) et

en méthodes chimiques (spray pyrolyse, CVD, sol-gel). Parmi ces procédés on a adopté dans ce travail la méthode sol-gel.

La méthode sol-gel est une méthode simple, non couteuse et qui offres la possibilité de développer des matériaux originaux, particulièrement performants pour le dépôt de revêtements [5].

L'originalité de ce travail de recherche, mené dans le cadre de cette mémoire, réside dans l'élaboration et la caractérisation de revêtements constitués de multicouches alternées et superposées de  $\text{TiO}_2$  en premier et de  $\text{ZnO}$  en second. Le revêtement élaboré est constitué de quatre couches selon le protocole détaillé au chapitre III.

Le manuscrit de ce mémoire est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente l'état de l'art de la corrosion des aciers inoxydables notamment ces types, les facteurs et une synthèse sur les différentes techniques de protection.

Le deuxième chapitre sur les différentes méthodes de déposition ont été passées en revue en particulier la méthode solgel trempage- retrait (dip-coating) utilisée dans le cadre de cette étude. Les revêtements multicouches ont été largement développés en particulier celles des oxydes métalliques  $\text{ZnO}$  et  $\text{TiO}_2$ . L'accent a été mis sur les propriétés structurales, morphologiques et physico-chimiques des oxydes.

Le troisième chapitre a été dédié aux techniques expérimentales et de caractérisation. L'étude et la conception du dispositif de déposition, sol-gel trempage-retrait (dip-coating), ont été présentées. Outre cela, Il englobe les conditions opératoires relatives à chacune des techniques inhérentes aux étapes d'élaboration et de caractérisations.

Le quatrième chapitre résume les résultats obtenus et leurs interprétations

Une conclusion générale clôturera cette mémoire en mettant en exergue les résultats attendus avec des propositions et des perspectives.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur la corrosion**

## **Définition de la corrosion**

En générale, La corrosion est la destruction chimique ou électrochimique des matériaux métallique par leur environnement. C'est, en fait le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate...etc. Plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés [06].

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc. [07] Dans les pays industrialisés la réduction de l'impact de coût économique de ce fléau exige de réduire les pertes matérielles dues à la corrosion des équipements métalliques par ailleurs, la perte de métal par corrosion constitue non seulement un gaspillage de métal mais aussi de l'énergie, de la sécurité et de l'effort humain qui ont été utilisés [08,09].

## **Origine de la corrosion**

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. Les différents paramètres qui provoquent la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, ...etc.),
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements, ...etc.) [10].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [11].

## **Importance de l'étude de la corrosion :**

Pratiquement tous les milieux sont corrosifs. On parle de corrosion par l'air, l'eau ou l'oxygène, par l'atmosphère ou les sols, par acide, les bases ou les sels, par les bactéries ou les moisissures. Les dégâts causés par la corrosion, semble donc inévitable et sont extrêmes élevés, sont divisés on trois : économique, sécurité et écologique.

## **Types de corrosion**

Selon la nature de l'environnement et le comportement du métal, on peut définir le type de corrosion. En général, on peut résumer les différents processus de la corrosion comme suit :

### **Corrosion chimique (sèche)**

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action de gaz ( $O_2$ ,  $H_2S$  et  $CO_2$ ). Lorsque le réactif est gazeux ou que cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : corrosion sèche ou corrosion à haute température [11,12].

### **Corrosion électrochimique (humide)**

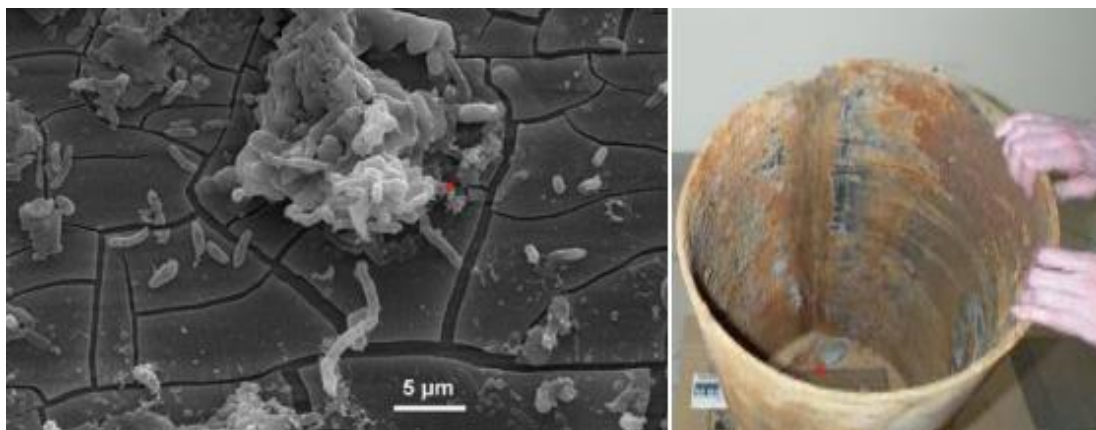
Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique qui est produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et la réduction des agents corrosifs existants dans la solution électrolyte. [11,13]

La corrosion électrochimique fait appeler à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électrique (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur ( $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,.....etc.) sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydoréductions, dont :[07]

- La réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction « **anodique** ».
- La réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction « **cathodique** » dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique indissociable.

### **Corrosion biochimique (bactérienne)**

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de  $H_2 SO_4$  par certains types de bactéries) [14].



**Figure I.1:** Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne ; action de bactéries sulfate-réductrices.

### Processus de Corrosion

La corrosion est un processus électrochimique qui se produit habituellement par le couplage de deux demi-réactions électrochimiques.

Une demi-réaction électrochimique est une réaction dans laquelle les électrons apparaissent sur un côté ou l'autre de cette réaction. Si les électrons sont des produits, alors la réaction est une réaction d'oxydation et si les électrons sont des réactifs, alors la réaction est une réaction de réduction [15].

#### Réaction anodique

C'est une réaction d'oxydation qui décrit la perte de matière (la dissolution du fer):



On remarque une augmentation de nombre d'oxydation de métal et libération d'électrons. La réaction anodique correspond à une production d'ions métalliques qui participe à la formation de composés solides, les produits de corrosion.

#### Réaction cathodique

La réaction d'oxydation est couplée à une réaction de réduction, illustrée par la réduction de l'oxygène dissous, des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou de l'eau :



On remarque une augmentation du nombre d'oxydation et un gain d'électron dans le site cathodique. La réaction cathodique est fonction du pH du milieu environnant.

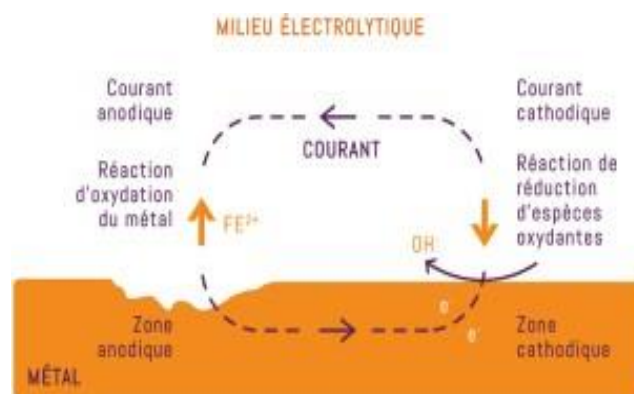


Figure I.2: principe général de la corrosion [16].

### Les formes de la corrosion

Il existe une douzaine des formes de corrosion, dont certaines résultent d'une conjonction de phénomène. Parmi ces différentes formes, certaines sont spécifiques à des domaines industriels ou à des environnements particuliers.

La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, les formes de corrosion se distinguent traditionnellement, soit par l'aspect de l'attaque, soit par la localisation et dans d'autres cas cependant, la désignation est associée à un mécanisme [16].

#### Corrosion uniforme (généralisée)

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon (Figure I.3). Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [17]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.

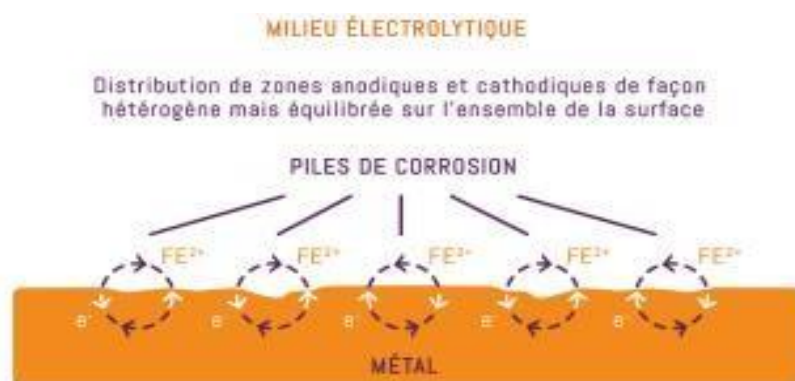


Figure I.3: Principe de la corrosion généralisée ou uniforme [16].

### La corrosion localisée

Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable.

### Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

C'est, en générale, lorsque deux métaux différents sont en contact ou reliés électriquement dans un milieu corrosif aqueux. La corrosion s'établit sur le métal le moins noble et s'arrête sur le métal le plus noble. Les sites anodiques et cathodiques sont distincts. Mais elle se manifeste aussi lorsque les deux parties d'un objet métallique d'un même métal ne sont plus au même potentiel à cause d'une hétérogénéité ou à cause d'un âge différent [18].

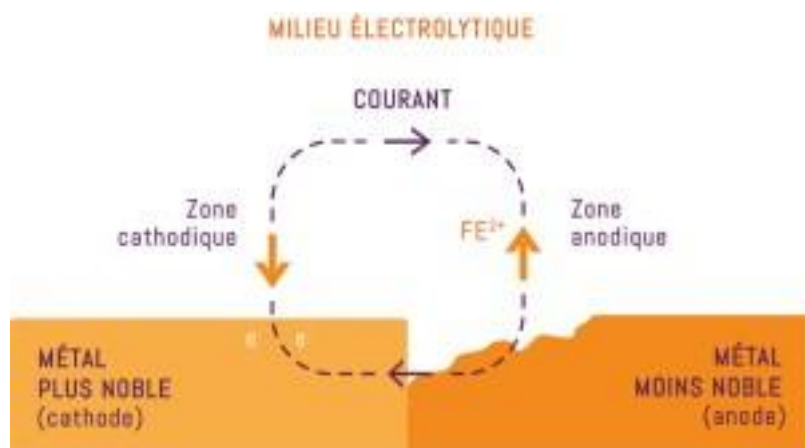


Figure I.4 : corrosion galvanique [16].

### Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres est la forme de corrosion localisée la plus souvent rencontrée, est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince (ce qui est typiquement le cas des alliages passivés tels que les aciers inoxydables par exemple)

Cette forme de corrosion est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Elle est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, etc.) [19].

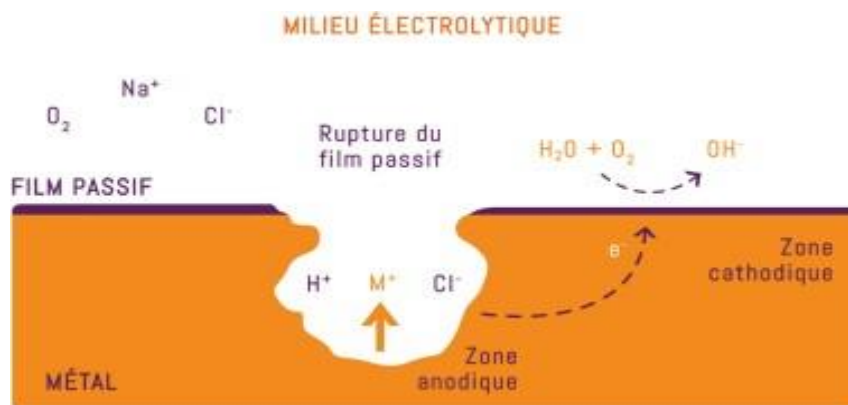


Figure I.5 : Principe de la corrosion par piqûres [16].

### Corrosion sélective

Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [20].

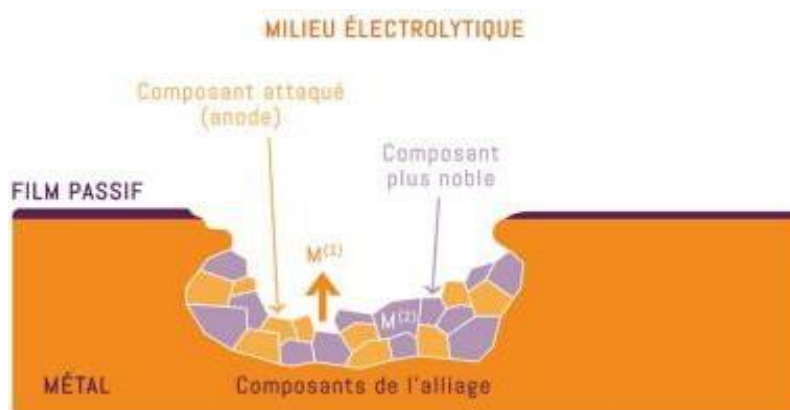


Figure I.6: Principe de la corrosion sélective [16].

### Corrosion inter granulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau (Figure I.7) alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. Ce type de corrosion peut être dû, soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement local en l'un des constituants [16]. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion [21,22].



Figure I.7 : Principe de la corrosion intergranulaire (généralités) [16].

### Corrosion-érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière (Figure I.8).

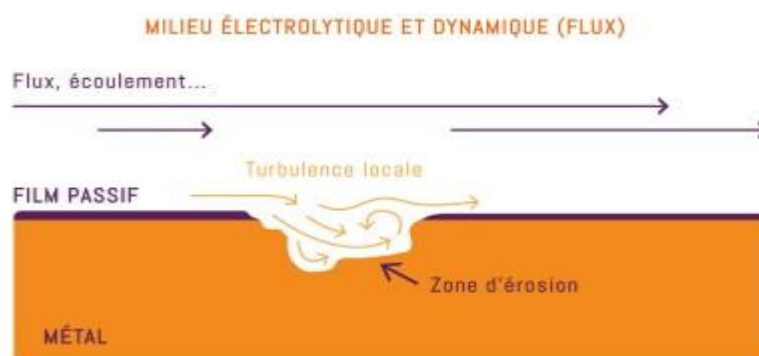


Figure I.8: Corrosion-érosion dans une zone turbulente [16].

Elle est souvent favorisée par l'écoulement fort d'un fluide [10,21] et se développe progressivement selon trois étapes telles que cela est représenté sur la (Figure I.9)

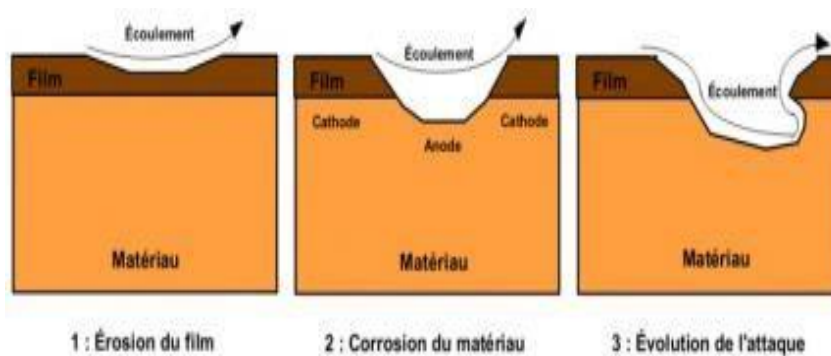


Figure I.9: Etapes de développement du phénomène de corrosion-érosion [16].

### Corrosion sous contrainte

Cette forme de corrosion est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Ce phénomène concerne un grand nombre de matériaux, notamment passivables, dont le film protecteur se rompt localement sous l'action des contraintes, entraînant alors une corrosion localisée.

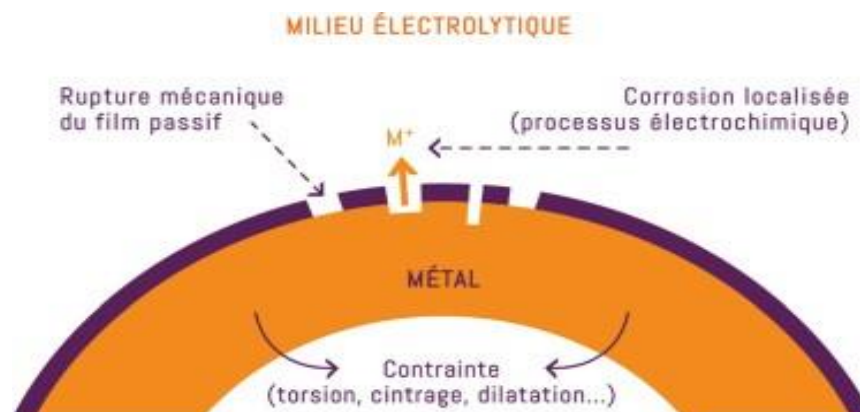


Figure I.10: Principe de la corrosion sous contrainte [16].

### Corrosion caverneuse

Ou par effet de crevasse est associée à la présence d'une ouverture étroite (joints, interstices, dépôts), c'est-à-dire une zone confinée avec un faible volume d'eau et une vitesse d'écoulement proche de zéro. Ce phénomène concerne tous les matériaux. Il induit une différence d'accessibilité d'oxygène et/ou d'autres formes chimiques entre deux parties d'une structure, créant une pile de corrosion [16].

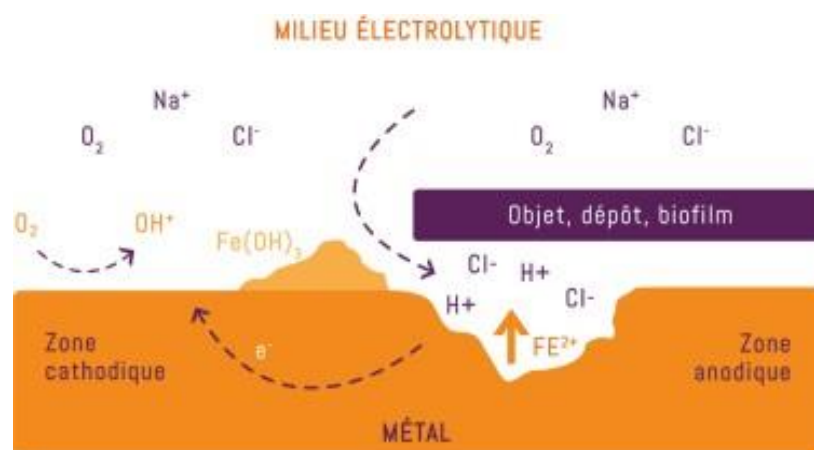


Figure I.11: Principe de la corrosion caverneuse ou par effet de crevasse [16].

### Corrosion-fatigue

Est un phénomène très comparable à la corrosion sous contrainte, la différence étant que la sollicitation est alors cyclique. La rupture peut intervenir même si la contrainte appliquée est très inférieure à la résistance mécanique attendue pour l'acier. Les mécanismes évoqués pour rendre compte de la fatigue-corrosion sont les mêmes que ceux présentés pour la corrosion sous contrainte.

### La corrosion-frottement

Concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. Ce mouvement relatif peut être très faible (« petits débattements » de l'ordre de quelques micromètres). En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion [16].

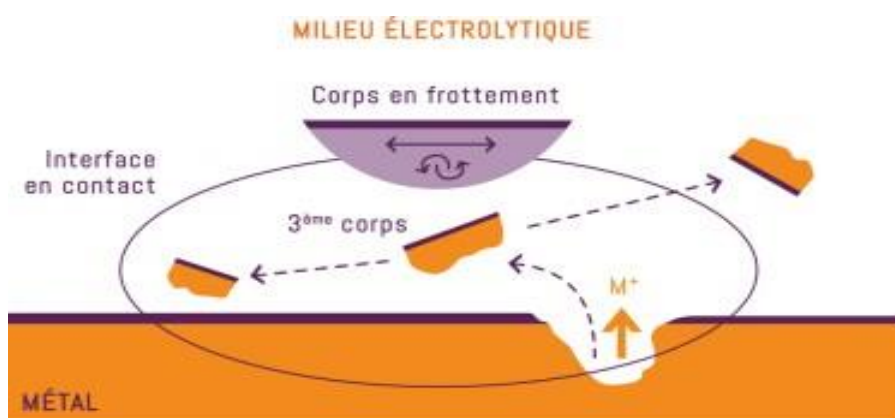


Figure I.12: Principe de la tribocorrosion [16].

### Facteurs influençant

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus dans un grand nombre des facteurs ; et ils peuvent être classés en :

#### Facteurs métallurgiques

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion.

Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir :

- Composition de l'alliage ;
- Procédé d'élaboration ;
- Impuretés ;
- Traitements thermiques et mécaniques ;
- Additions protectrices ;
- Caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains) [23].

**Facteurs liés au temps**

- Fatigue ;
- Modification des dépôts protecteurs ;
- Dégradation des revêtements protecteurs [24].

**Facteurs liés au métal**

- Homogénéité du métal ;
- Impureté dans le métal ;
- Noblesse du métal ;
- Tendance à la passivation ;
- Contrainte résiduelle internes.

**Conditions d'emplois :**

- Etats de surfaces ;
- Moyens de protection ;
- Forme des pièces ;
- Conditions d'entretien et d'assemblage ;
- Soudure, brasure [25].

Il n'est pas possible dans le cadre de ce chapitre de décrire de façon systématique et détaillée le rôle de tous les facteurs ayant une influence en corrosion. Nous nous limiterons aux plus significatifs, tout en les choisissant de façon à donner une portée plus générale à leur action.

## Aspect thermodynamique de la corrosion

### Echelle des Potentiels standards d'électrodes (Echelle de Nernst)

Le potentiel standard  $E^\circ$  est égal au potentiel standard de l'électrode de métal. C'est la différence entre le métal et l'électrode standard à hydrogène. Par convention  $E^\circ_{\text{H}} = 0$ .

Tableau I.1: Potentiels standards de réaction d'électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

Métal	Electrode	$E^\circ$ (v)
<b>Or</b>	Au/Au <sup>3+</sup>	+1,45
<b>Platine</b>	Pt/Pt <sup>2+</sup>	+1,2
<b>Mercure</b>	Hg/Hg <sup>2+</sup>	+0,854
<b>Argent</b>	Ag/Ag <sup>2+</sup>	+0,7994
<b>Cuivre</b>	Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0,337
<b>Hydrogène</b>	H <sup>2</sup> /H <sup>+</sup>	0,0000
<b>Plomb</b>	Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0,126
<b>Etain</b>	Sn/Sn <sup>2+</sup>	-0,14
<b>Nickel</b>	Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,23
<b>Cadmium</b>	Cd/Cd <sup>2+</sup>	-0,402
<b>Fer</b>	Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0,440
<b>Chrome</b>	Cr/Cr <sup>2+</sup>	-0,71
<b>Zinc</b>	Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,7682
<b>Aluminium</b>	Al/Al <sup>3+</sup>	-1,66
<b>Magnésium</b>	Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2,371

On peut déduire de cette échelle que les métaux comme l'or, l'argent ou le cuivre qui présentent des potentiels standard positifs ne seront pas attaqués par l'eau puisqu'ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. Ce sont des métaux dits "nobles".

### Diagramme de Pourbaix

Représentent, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrodes calculé par l'équation de Nernst.

$$EM = E^0_M + \frac{RT}{nF} \log [Mn^+] \quad (I.5)$$

Ainsi ils permettent de distinguer les domaines où il ya :

- Immunité du métal ;
- Corrosion du métal ;
- Passivation du métal ;
- Stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique.

La figure suivante montre un exemple de diagramme potentiel-pH pour le fer. La concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de  $10^{-6}$  mole par litre.

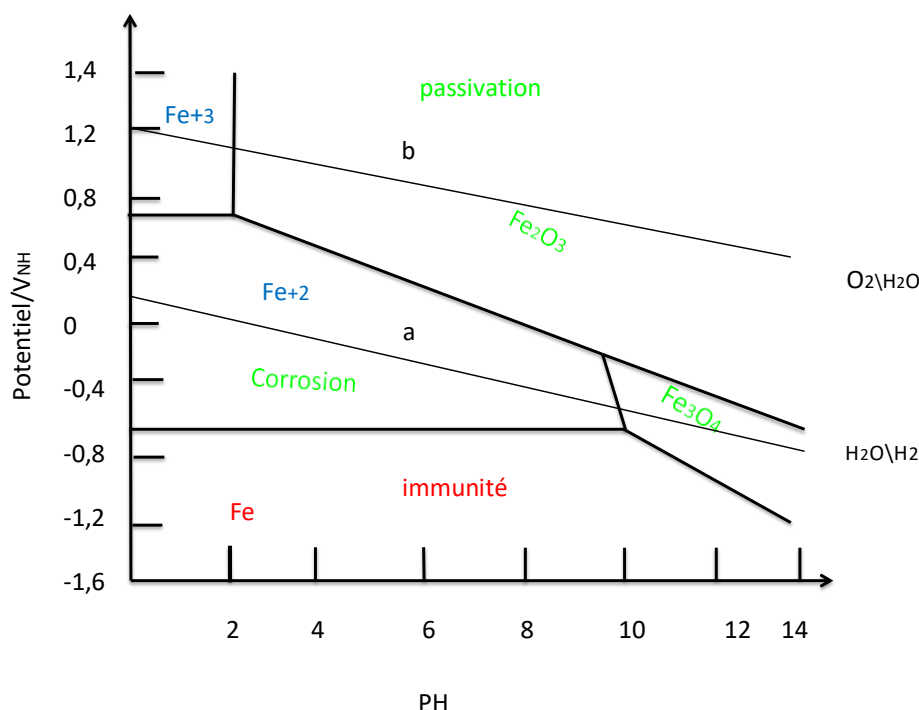


Figure I.13 : courbe d'équilibre E-PH de Fer –eau à 25°C.

### Aspect électrochimique de la corrosion

#### Equation de Butler-Vollmer : (loi fondamentale de la cinétique électrochimique)

La loi de Nernst nous a permis de relier l'évolution du système à la différence de potentiel entre les deux couples et de définir le potentiel d'équilibre de l'électrode. Lorsqu'un courant circule dans la cellule galvanique, le système est nécessairement hors équilibre.

La vitesse des réactions électrochimiques est reliée au courant  $i$  et une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel. On peut donc relier le courant (paramètre cinétique) et le potentiel (paramètre thermodynamique).

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/solution. On peut donc l'évaluer à partir de la densité de courant et des cinétiques de chacune des réactions anodiques et cathodiques. La vitesse globale dépend de la cinétique de l'étape la plus lente qui contrôle l'ensemble du processus. Soit la réaction



Le courant électrique  $i$  traversant l'interface électrochimique dépend de la vitesse du processus et s'exprime :

$$i = i^0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{I.7})$$

Cette équation est appelée équation générale de Butler-Vollmer. Elle démontre le lien existant entre le courant de la cellule et le potentiel du système. D'où :

$i$ : Densité de courant global.

$i^0$ : Densité de courant de corrosion,

$\alpha$ : Coefficient de transfert de charge anodique,

$\beta$ : Coefficient de transfert de charge cathodique,

$R$ : Constante des gaz, ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),

$T$ : Température (K),  $n$ : Nombre d'électrons échangés,

$F$ : Constante de Faraday ( $96485 \text{ C.mol}^{-1}$ ) [21].

### Courbes de polarisation

Les courbes intensités-potential (I-E) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel, représentée par une courbe  $I = f(E)$ , qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode (Figure I.14).

Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail (WE) et l'électrode de référence (RE) et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode (CE) (ou électrode auxiliaire) [26,27].

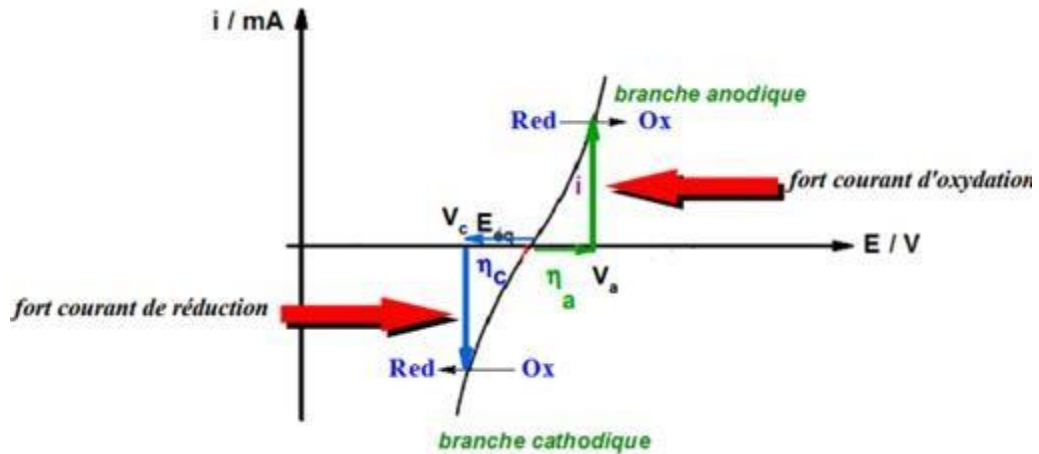


Figure I.14 : Courbe de polarisation  $I=f(E)$ .

### Droites de Tafel

Lorsque la surtension ( $\eta$ ) appliquée est suffisamment élevée, la réaction anodique ou la réaction cathodique devient négligeable l'une devant l'autre.

Pour une surtension anodique  $\eta_a$ , on a :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{anF\eta_a}{RT}\right) \quad (I.8)$$

Pour une surtension cathodique  $\eta_c$  on a :

$$i = i_c = i_0 \exp\left(\frac{-QnF\eta_c}{RT}\right) \quad (I.9)$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{anF} \quad (I.10)$$

$$\beta_c = \frac{RT}{QnF} \quad (I.11)$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{i_a}{i_0} \quad (I.12)$$

Et:

$$\eta_c = \beta_c \ln \frac{i_c}{i_0} \quad (I.13)$$

Ainsi, le traitement de l'équation de Butler-Volmer aux surtensions élevées nous donne :

Pour la branche anodique :

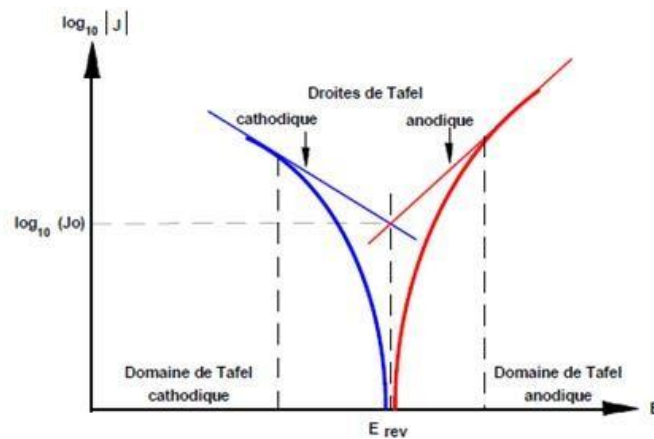
$$\mathbf{Ln(ia)=Ln(i_0)+\frac{1}{Q_a}\eta_a} \quad (\text{I.14})$$

Et pour la branche cathodique :

$$\mathbf{Ln(ia)= Ln(i_0)+\frac{1}{Q_c}\eta_c} \quad (\text{I.15})$$

Ces relations sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (I.7).

Les équations de Tafel (I.14,I.15) permettent de tracer les droites de Tafel  $\log(i)=f(E)$  et d'en déduire les paramètres cinétiques de notre réaction. L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne le courant de corrosion  $i_{\text{corr}}(\text{A.cm}^{-2})$ .



**Figure I.15 :** Courbe  $\log |I| = f(E)$  et droites de Tafel

## Protection des métaux contre la corrosion

La lutte contre la corrosion est une préoccupation constante dans beaucoup de domaines industriels, elle doit être prise en considération depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation, il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet pour un minimum de charges.

### Mesures préventives

Des mesures préventives prises au bon moment, permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion et cela sans frais supplémentaires [28] par un choix judicieux des matériaux ;ou par une forme adaptée des pièces.

### Moyens de protection

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par [28] :

- Protection électrochimique.
- Protection par inhibiteur.
- Protection par revêtements.

### Protection électrochimique

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle. On distingue deux méthodes de protection [29] :

#### A. Protection cathodique

Elle consiste à abaisser le potentiel (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ( $E \leq E_{\text{prot}}$ ). Cette dernière doit être maintenue durant toute la durée de service. Deux possibilités sont pratiquement utilisées :

##### a) Protection cathodique par courant imposé

La protection cathodique par courant imposé s'effectue par l'utilisation d'un générateur extérieur au système métal /solution qui débitera un courant continu, de sens tel que dans la solution il sortira d'une pièce anodique appelée déversoir pour pénétrer dans le métal à protéger et le rendre cathodique [30].

##### b) Protection cathodique par anode sacrificielle

Dans ce cas, le métal est relié électriquement avec un autre métal moins noble que lui, c'est-à-dire dont le potentiel dans la solution est plus négatif. Ce métal moins noble va se dissoudre par oxydation en émettant dans la solution courante qui viendra protéger la structure [31].

#### B. Protection anodique

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à

l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique [32,33].

### **Protection par inhibiteurs de corrosion**

Selon la définition donnée par la Nationale Association of Corrosion Engineers (NACE), un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif [34].

Son principe est de gêner les réactions de corrosion, soit en réduisant la probabilité qu'elles ont de se produire, soit en réduisant la vitesse d'attaque, soit en faisant les deux. C'est ce qu'on appelle l'inhibition. On agit sur le réactif en ajoutant un composé qui aura pour effet d'établir une barrière entre le métal et la solution. Les inhibiteurs doivent :

- Être actifs à faibles concentrations ;
- Ne pas modifier les propriétés physiques de la solution ;
- Être faciles à mettre en œuvre et peu onéreux [27,33].

### **Protection par revêtements**

Les revêtements constituant une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Leur efficacité dépend de leur propre comportement vis-à-vis du milieu agressif ainsi que de l'intégrité du revêtement [35].

#### **A. Protection par revêtements métalliques**

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti-corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques:

- a. **Revêtements nobles ou cathodiques** : Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier.
- b. **Revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiel** : Le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles : de galvanisation (revêtement de zinc) [36].

**B. Les revêtements organiques :**

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles :

- ✓ Les peintures et vernis ;
- ✓ Les bitumes ;
- ✓ Les revêtements polymériques [37].

**Tableau I.2:** Types de revêtement organique [37].

Type	Caractéristiques
<b>Revêtement en bitume</b>	Il est utilisé pour la protection des conduites en acier et en fonte .En général le revêtement en bitume a une épaisseur de 5mm.
<b>Les peintures</b>	Effet barrière et esthétique.
<b>Les bondes</b>	Ces produits sont essentiellement utilisés pour la réparation des revêtements aux endroits des soudures de raccordement ou des zones importantes de dégradation.
<b>Polyéthylène</b>	Excellents isolants électriques et sont très imperméables à l'eau comme aux gaz mais adhérence moyenne.
<b>Epoxyde</b>	Très bonne adhérence et résistance moyenne.

**C. Revêtements thermoplastiques :**

- ✓ Revêtement en polyéthylène extrudé, avec primaire d'accrochage à base de caoutchouc butyle d'épaisseur 3 mm environ.
- ✓ Bandes adhésives minces, à support PVC, ou polyéthylène, appliquées sur primaire, et recouvertes d'une bande de protection mécanique supplémentaire [38].

# **Chapitre II**

**Procèdes sol-gel /  
nanoparticules TiO<sub>2</sub> - ZnO**

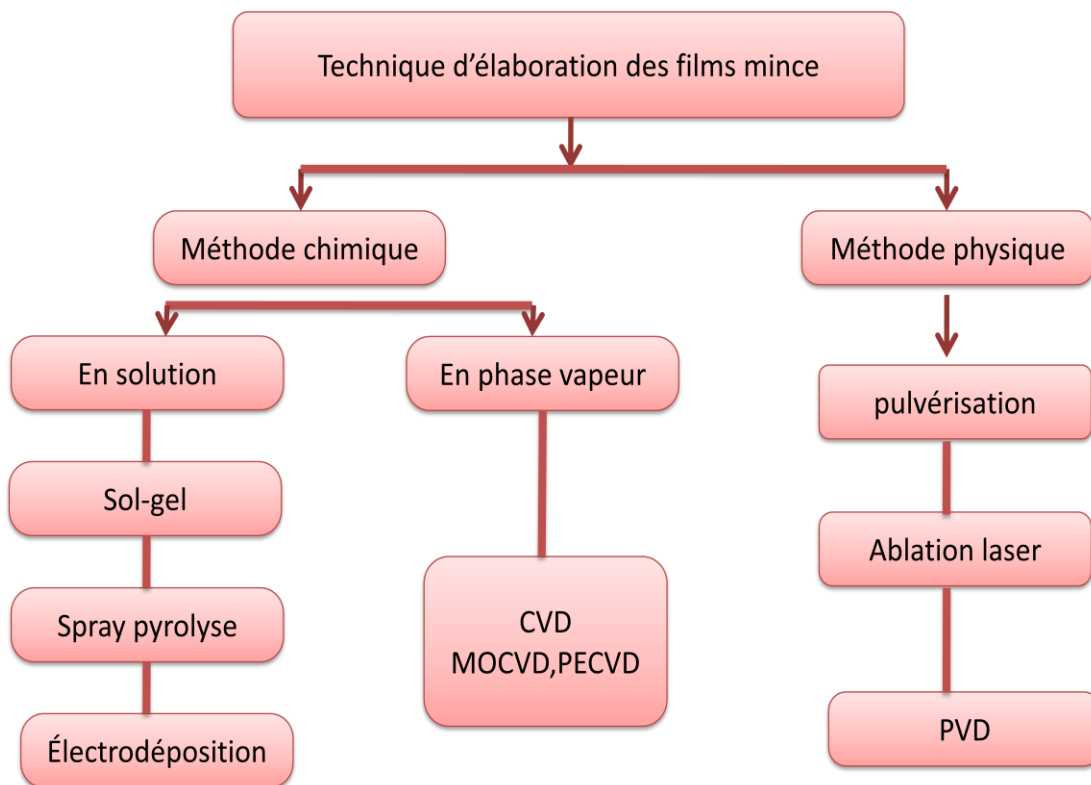
## Les dépôts des films minces

Les films minces d'une substance donnée est par définition un empilement d'atomes déposés sur une surface appelée substrat et l'une des dimensions, c'est-à-dire l'épaisseur, est tellement réduite qu'elle est exprimée en nanomètres [38].

### Techniques d'élaboration des films minces

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des films minces font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Déposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Déposition) [39].

Le diagramme de la figure II.1 représente les techniques les plus utilisées de dépôts des films minces :



*Figure II.1: Les méthodes de dépôts des couches minces.*

## Méthodes chimiques

### Les méthodes chimiques à base de solution

Ces méthodes utilisent des solutions comme précurseurs. Pour ce genre de technique à solution, la vitesse de retrait du liquide est un important paramètre qui peut

affecter directement la porosité de la couche. Parmi ces techniques la technique sol-gel, présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre et d'être peu coûteuse [40].

#### **la méthode sol gel :**

La voie sol-gel, présente un intérêt car elle permet de produire des revêtements à la fois de très grande pureté et homogénéité. Elle permet aussi de contrôler avec précision la morphologie des objets synthétisés. Ce processus est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelen, qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium [41].

Ce procédé s'est beaucoup développé au cours des trois dernières décennies. Il consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution permettant ainsi d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment des "gels", à partir des "sols", d'où le nom du procédé. La chimie du procédé sol-gel est basée sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires tels que des alkoxydes des métaux dispersés dans un solvant organique ou bien des ions métalliques hydroxylés dans des solutions aqueuses [42,43].

L'évolution de la gélification dépend fortement des précurseurs utilisés. L'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, s'avère nécessaire pour accélérer les réactions d'hydrolyse et de condensation. Dans certains cas, ces réactions doivent être modérées par l'ajout d'un complexant pour éviter la précipitation. Dans le cas où les cinétiques de gélification et les microstructures finales des gels ne sont pas identiques, on s'appuie sur l'aptitude de certains acides  $\alpha$ -hydroxy carboxyliques, utilisés dans le procédé de Pechini, à former des solutions stables (chélates-ions métalliques). En présence de polyol et par chauffage de ces solutions, on aboutit à des gels par la poly estérification des chélates [44]. Après évaporation des solvants en excès, la formation d'une résine amorphe a lieu. Enfin, la calcination de cette résine nous permet d'accéder à la phase cristallisée souhaitée.

#### **Paramètres mis en jeu dans le procédé sol-gel :**

La structure finale des polymères dépend essentiellement de l'état chimique et physique du sol de départ. Les paramètres ayant une influence directe sur la qualité du sol sont :

##### **A. La nature chimique du métal et la structure de l'alkoxyde :**

Ces paramètres déterminent la cinétique de réaction d'hydrolyse. Les travaux de Livage et col. illustrent cet état de fait où l'électronégativité de Ti est considérable, les isopropoxydes de titane s'hydrolysent rapidement en raison de leur nombre de

coordination égal à 6. Le tableau II.1 illustre l'évolution des vitesses d'hydrolyse de quelques alkoxydes en fonction de l'électronégativité et le nombre de coordination de chaque métal [45].

### B. La nature du groupe alkyl (-C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>) :

L'augmentation de l'encombrement stérique du groupe alkyl entraîne le ralentissement de la réaction d'hydrolyse [46,47]. Lorsque l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente, la coordinance du métal diminue [48].

*Tableau II.1 : Vitesse d'hydrolyse de différents alkoxydes en fonction de l'électronégativité et du nombre de coordination du métal correspondant [49].*

Alkoxyde	Electronégativité	Nombre de coordination N	Vitesse d'hydrolyse
Ti (O-i-Pr) 4	<b>1.32</b>	<b>6</b>	<b>Rapide</b>
Zr (O-i-Pr) 4	<b>1.33</b>	<b>6</b>	<b>Rapide</b>
Vo (O-i-Pr) 4	<b>1.56</b>	<b>6</b>	<b>Rapide</b>
Si (O-i-Pr) 4	<b>1.74</b>	<b>4</b>	<b>Lente</b>
Sn (O-i-Pr) 4	<b>1.89</b>	<b>6</b>	<b>Rapide</b>
Po (O-i-Pr) 4	<b>2.11</b>	<b>4</b>	<b>Pas d'hydrolyse</b>

### C. Les solvants :

Les solvants permettent de définir la concentration en alkoxyde dans le sol et d'obtenir une solution homogène. L'utilisation des solvants hydrophobes, tels que le dibutylformamide permet également d'élaborer des gels à condition que l'hydrolyse libère suffisamment d'alcool pour la gélification.

L'utilisation de solvants possédant des constants diélectriques faibles, tels que le toluène, accélère la gélification [50,51]. Le contrôle du temps de gélification dans ce cas est possible via l'addition d'un alcool.

### Méthodes de préparation des revêtements par la méthode sol gel :

La méthode de préparation de la solution sol-gel montre une influence majeure sur la qualité et la durabilité du revêtement. Les méthodes les plus utilisées sont le trempage-

retrait (dip-coating), spin-coating, la pulvérisation (spray-coating) et le pinceau (brush-coating). Le choix de telle technique se fait selon la morphologie de la surface et l'épaisseur du film souhaitées.

**a. Sol-gel dip-coating :**

Cette technique de déposition des revêtements sur les aciers inoxydables consiste à tremper le substrat dans le sol préparé et le retirer à une vitesse contrôlée. L'épaisseur du revêtement est en relation avec la nature, la viscosité du sol, la vitesse de retrait et le temps de maintien du substrat dans le sol [52].

**b. Sol-gel spin-coating :**

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée sur un substrat [53]. Elle se fait en quatre étapes :

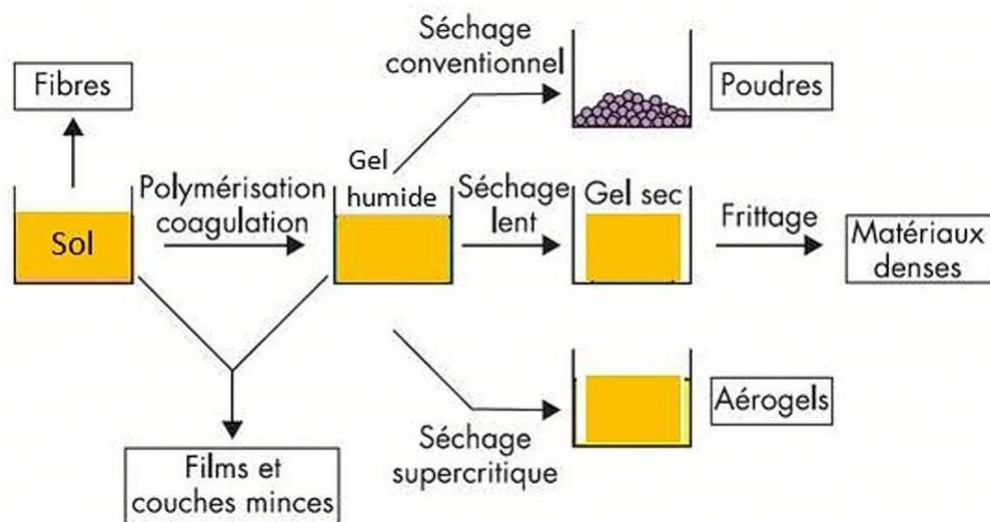
- Dépôt de la solution.
- Rotation progressive, éjection du liquide.
- Rotation à vitesse constante pour éjecter l'excès du liquide, minimiser et uniformiser l'épaisseur du revêtement.
- Evaporation des solvants volatiles, pour rendre l'épaisseur du film déposé plus fine.

**c. Spray coating :**

Cette méthode est couramment appliquée pour des revêtements sur des charpentes métalliques. La solution est pulvérisée et éjectée sur des surfaces à protéger. L'inconvénient majeur de cette technique est le gaspillage de la solution à appliquer.

**d. Brush-coating (pinceau) :**

Cette méthode présente l'avantage, par rapport aux autres, de la nécessité d'une petite quantité de la solution et la possibilité de la réparation du film déposé. Cette technique est mise en œuvre pour certains types de revêtements hybrides, organique/inorganique, où la couche est épaisse et sans fissures [54,55].



*Figure II.2 : Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel.*

### Les avantages et les inconvénients de la méthode « sol gel » :

#### a) Les avantages :

Les avantages que présente le procédé sol-gel sont nombreux :

- La facilité de mise en œuvre à coût réduit ;
- Une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution ;
- Un contrôle facile de l'épaisseur ;
- Une capacité à produire des revêtements de formes complexes [56,57] ;
- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur [58,59] ;
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables, nano composites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques ;
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération ;
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération ;
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau ;
- Mise en œuvre simplifiée : La viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.

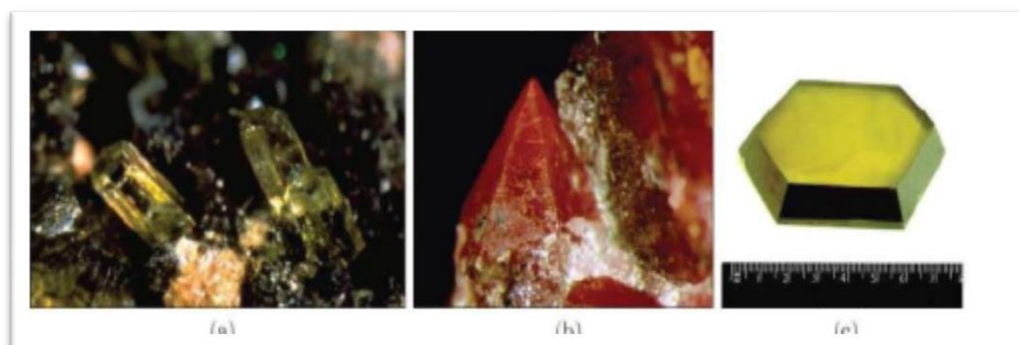
#### b) Les inconvénients :

Les principaux inconvénients de la méthode sol-gel sont [58,59] :

- Coût des précurseurs alcoxyde élevé ;
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs ;
- Manipulation d'une quantité importante de solvants ;
- L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer ;
- Plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres.

### L'oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à 300K), est à gap direct ; est l'un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui [60]. Déposé en films minces, il présente une conductivité électrique élevée couplée à une transparence optique [61]. Il se présente à l'état solide sous l'aspect d'un cristal orange ou sous forme de poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle (Figure II.3). Il n'est ni combustible ni explosif en cas d'incendie [62]. Il affiche un certain avantage tels que : ne pas être combustible ou exploser en cas d'incendie [63]. On le trouve sous forme de cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches, peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive [64].



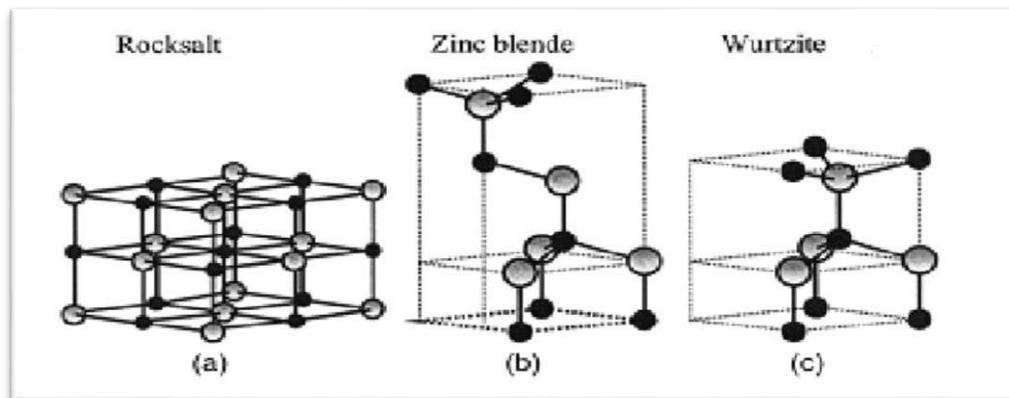
*Figure II.3: Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (à, b) etc) provenant de synthèse hydrothermale [65].*

### Les propriétés de l'oxyde de zinc :

#### Propriétés structural :

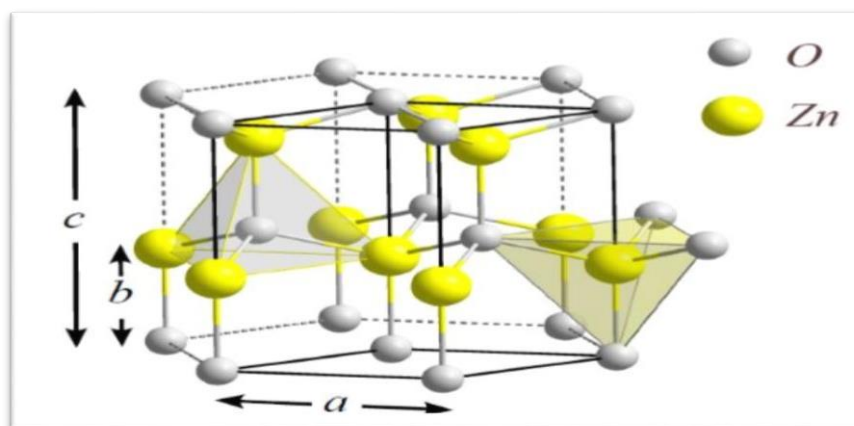
Propriétés cristallographiques de ZnO; la plupart des composés binaires du groupe II-VI cristallisent dans l'une des structures cubique ou hexagonale de type würtzite où chaque anion est entouré de quatre cations aux sommets d'un tétraèdre et vice versa. Le ZnO possède trois formes allotropiques illustrées par la figure II.4 dont : la structure

würtzite (B4) phase hexagonale, la phase blende (B3) cubique, la phase Rocksalt (B1) cubique.



**Figure II.4:** structures cristallines de  $\text{ZnO}$  : (a) rocksalt ; (b) zinc blende ; (c) wurzite. Les sphères grises représentent des atomes de zinc et les sphères noires des atomes d'oxygène [66].

La figure II.5, représente la structure würtzite hexagonale de  $\text{ZnO}$ , de groupe d'espace  $P6_3mc$ , numéro de groupe 186 dans la classification de bravais.



**Figure II.5 :** Schéma de la maille primitive de la phase Wurtzite et sites tétraédriques  $\text{ZnO}$  [67].

Le cristal de  $\text{ZnO}$  est caractérisé par empilement de doubles couches ( $\text{Zn}$  et  $\text{O}$ ) compactes, selon l'axe  $[0001]$  appelé également axe  $C$ . Dans cette structure Wurtzite, les paramètres de maille du  $\text{ZnO}$  sont :

- $a = 0,32495 \text{ nm}$
- $c = 0,52069 \text{ nm}$

$\text{ZnO}$  peut être simplement décrit comme étant un nombre de plans alternés constitués de  $\text{O}^{2-}$  et des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en coordination tétraédrique, empilés alternativement le

long de l'axe C, ou chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp<sup>3</sup>. Les liaisons entre les atomes de Zn et O sont fortement ioniques en raison de la grande différence d'électronégativité (1.65 pour le zinc et 3.44 pour l'oxygène) [66]. La structure wurtzite est non Centro-symétrique. Le ZnO cristallisé sous cette forme à la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe C. La face zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou (+c) tandis que la face oxygène (O) est notée (0001) ou (-c). Cette structure polaire de ZnO, liée à sa structure wurtzite, entraîne l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. Le ZnO possède ainsi une polarisation non nulle selon l'axe C, appelée polarisation spontanée, de valeur 0.05 Cm<sup>-2</sup> [68].

Il faut également préciser que, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0,95Å de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces lacunes, par exemple, des dopages par les ions Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> [69,70] sont possibles. Cela permet ainsi d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc, en termes de semi-conductibilité, de luminescence.

De plus, même si la wurzite est thermodynamiquement la plus stable. En effectuant une croissance à partir d'un substrat possédant une géométrie cubique, on peut stabiliser le ZnO en phase zinc blende. Pour stabiliser le ZnO sous forme rocksalt, il faut effectuer une croissance à pression relativement élevée [66].

### Propriétés physique :

Différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc hexagonal sont regroupées dans le tableau II.2.

**Tableau II.2:** Les propriétés physiques de l'oxyde de zinc.

Propriété	valeur
Paramètres de maille à 300K	
a <sub>0</sub>	0,32495nm
c <sub>0</sub>	0,52069nm
Masse volumique	5,0506 g cm <sup>-3</sup>
Phase stable à 300k	Wurtzite

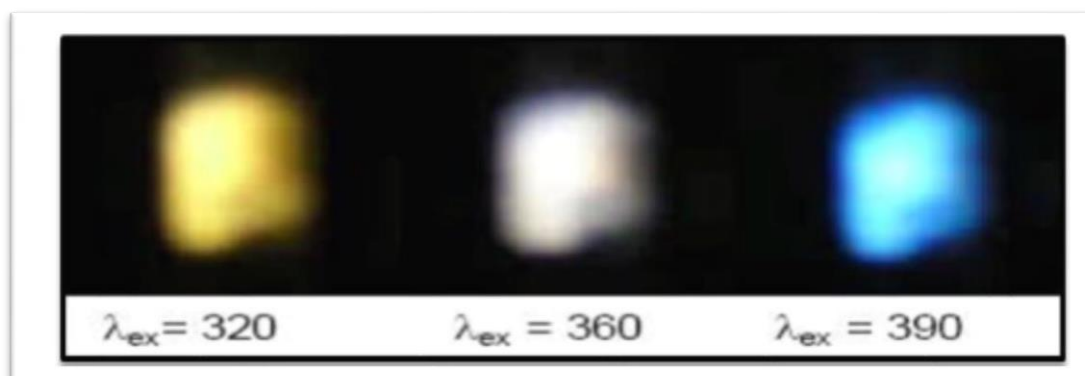
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1-1,2Wm <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup>
Energie a la bande interdite	3,4eV (direct)
Concentration de porteur intrinsèque	<10 <sup>-6</sup> Cm <sup>-3</sup>
Energie de liaison d'exciton	60 me V
Mobilité Hall de l'électron à 300k pour une conductivité de type n faible	200cm <sup>2</sup> v <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Mobilité Hall de l'électron a300k pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

### Propriété chimique et catalytique

Les semi-conducteurs comme le ZnO sont d'excellent catalyseur de réaction d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfuration. Dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réaction comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrâ, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols [71].

### Propriété optique

La propriété d'émission de nanoparticule de ZnO dépend de la méthode de synthèse employée. Lors de la préparation de nanoparticule de ZnO cristalline par la méthode de synthèse organométallique à température ambiante il-y-a émission de la couleur jaune, bleu ou blanche.



**Figure II.6:** Variation de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation[72].

Le changement de la structure au niveau de taille (< 10 nm) peut modifier la

### Propriétés électriques et électroniques

Ses propriétés électriques et électroniques dépendent de la taille et de la forme de l'état de surface des nanomatériaux. Les nanoparticules de ZnO sont semi-conducteurs (3,37 eV à température ambiante) grâce à la très faible taille des nano cristaux. Présentent une résistance supérieure à 20 GΩ (nanoparticules de ZnO élaborées par synthèse Organométallique) [73].

### Applications de nanoparticules de ZnO:

*Tableau II.3 : Applications de nanoparticules de ZnO [74].*

Industrie	Application	Propriétés/fonctionnalités
Construction, bâtiment et travaux publics.	Revêtement par l'acier, le béton, la pierre, le verre etc.	Autonettoyant, résistance aux UV et IR
Cosmétique, produit et équipement de soin et d'hygiène.	Crème de soin (et autres produits de soin : démaquillant, nettoyant, exfoliant, etc.	Antioxydant Cicatrisant, absorbeur UV
Energie et environnement.	Cellule photovoltaïque.	Rendement.
Peinture, vernis et encre.	Peinture (intérieure et extérieure).	Pigment, pouvoir couvrant.
Pharmacie et santé.	Dispositifs médicaux : fil de suture, seringue, cathéter, bande de contention, etc.	Antibactérien.
Plasturgie et caoutchouc.	Caoutchouc : pneumatique, semelle de chaussure, câble, joint...etc.	Résistance à l'abrasion, dureté, résistance aux UV, dépolluant.
Textile, habillement, papier et carton.	Habillement.	Résistance aux UV, autonettoyant.

### Généralités sur le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane, TiO<sub>2</sub>, est largement utilisé depuis de nombreuses décennies dans l'industrie. Il entre dans la confection des peintures ou en papeterie comme pigment blanc, en cosmétique comme écran solaire, ou encore en pharmacie dans la fabrication du dentifrice mais aussi dans l'industrie agro-alimentaire en tant que colorant (E171).

L'atout majeur de ce semi-conducteur est sa non-toxicité, sa biocompatibilité [75–76] et son faible coût. L'attrait pour ce matériau est de plus renforcé par le fait qu'il est facile à synthétiser notamment par voie sol-gel. L'intérêt scientifique pour ce composé, quant à lui, n'a cessé de croître depuis les années 1970. Dans le prochain paragraphe, nous rappelons brièvement les principales structures et propriétés du TiO<sub>2</sub> utiles à la compréhension du présent document. Par la suite, l'accent est mis sur la méthode de synthèse par voie sol-gel. Enfin les deux principales applications du TiO<sub>2</sub> ayant trait aux propriétés catalytiques et photovoltaïques sont évoquées.

### Les propriétés de l'oxyde de Titan

#### Propriétés structural :

Dans la nature, le dioxyde de titane cristallise principalement sous les trois formes suivantes : anatase, rutile et brookite. Ces trois formes cristallines sont décrites brièvement ci-après (tableau II.4). Parmi celles-ci, seuls le rutile et l'anatase sont employés dans des applications pratiques. La brookite, quant à elle, pourrait s'avérer attrayante en raison de bonnes propriétés diélectriques prédites théoriquement [77] mais à ce jour sa synthèse s'avère difficile.

Si les trois structures précédentes sont les plus communes, il faut cependant en citer d'autres comme la columbite, le TiO<sub>2</sub>(B) intéressant en outre pour son implication dans les batteries au lithium [78–79], la baddelyite ou encore la cotunnite qui est l'un des matériaux poly cristallins le plus dur connu à ce jour (module d'élasticité isostatique : 348GPa) [80]. Nous présentons ci-après les structures cristallographiques les plus connues de l'oxyde de titane.

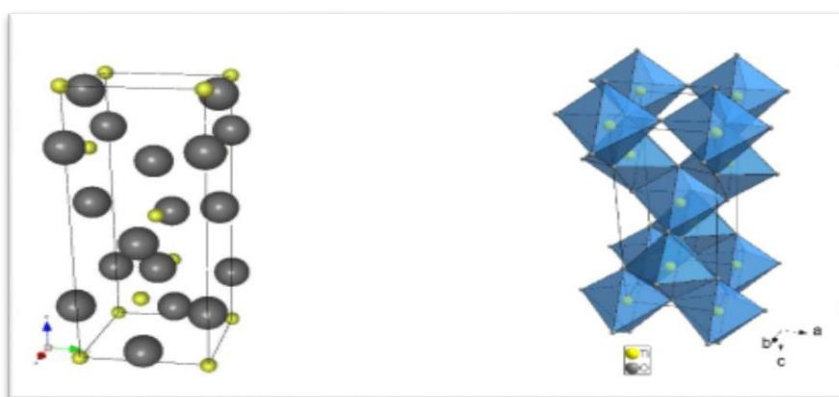
#### a) Anatase

L'anatase cristallise dans le groupe d'espace I41/amd, avec le titane occupant le site 4a et l'oxygène le site 8e 2. La structure de l'anatase résulte d'un arrangement tridimensionnel d'octaèdres TiO<sub>6</sub> reliés entre eux par les arêtes pour former une chaîne en zigzag selon l'axe [100].

**Tableau II.4 :** propriété structurale d'anatase, rutile et brookite.

Phase	Système cristallin groupe d'espace	paramètre de maille	densité (g/cm <sup>3</sup> ) (e-/ Å <sup>3</sup> )	Indice optique (λ = 589,3nm)
-------	---------------------------------------	------------------------	---	---------------------------------

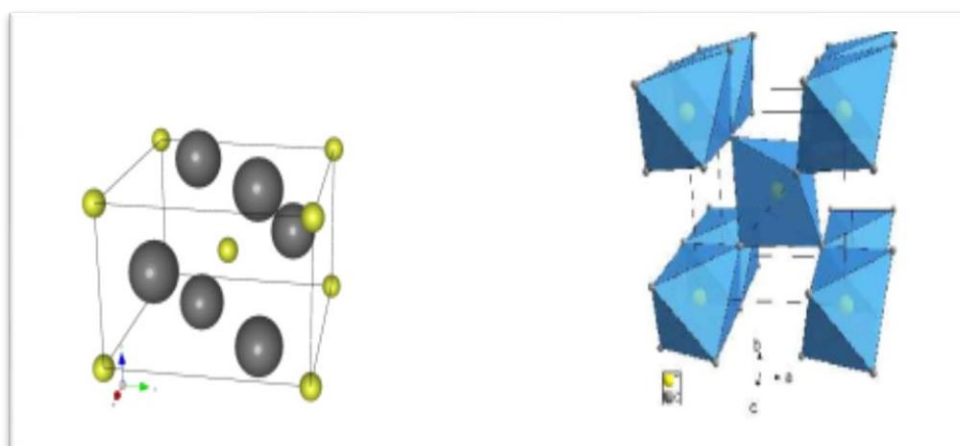
Anatase	Quadratique	$A=3,793\text{\AA}$	3,89	$n_e=2,4880$
	I41/amd	$C=9,512\text{\AA}$	1,12	$n_o=2,5612$
Rutile	Quadratique	$a=4,5937\text{\AA}$	4,24	$n_e=2,6124$
	P42/mnm	$c=2,9618\text{\AA}$	1,22	$n_o=2,8993$
Brookite	Orthorhombique	$a=5,456\text{\AA}$	4,12	$n_\alpha=2,5831$
	Pbca	$b=5,497\text{\AA}$	1,19	$n_\beta=2,5843$
		$c=5,143\text{\AA}$		



*Figure II.7 : Structure de la phase anatase du  $\text{TiO}_2$ [81].*

### b) Rutile

Le rutile est la forme la plus stable du  $\text{TiO}_2$ .



*Figure II.8 : Structure de la phase rutile du  $\text{TiO}_2$ [82].*

C'est la forme principalement rencontrée dans le milieu naturel parfois avec des teintes rouges dues à la présence d'impuretés (Fe, Nb, Ta Sn, Cr et V). Dans le rutile, les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont ordonnés parallèlement à l'axe C.

Chaque octaèdre partage une arête avec son voisin dans cette chaîne. Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommets ménageant ainsi des tunnels à section carrée.

### c) Brookite

La brookite cristallise dans le groupe d'espace Pbc<sub>2</sub>a, avec le titane et l'oxygène sur le site 8e. La structure de type brookite résulte d'un arrangement tridimensionnel d'octaèdres déformés reliés entre eux par des arêtes et des sommets.

Paramètres physiques des différentes structures de TiO<sub>2</sub>

Le tableau donne les paramètres physiques des différentes structures de l'oxyde de titane.

**Tableau II.5: Caractéristiques des différentes structures de TiO<sub>2</sub> [83-84].**

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
Taille moyenne du cristal (µm)	0,14 à 0,17	0,17 à 0,24	/
Sous ton	Bleu	Bleu à crème	Brun foncé au noir verdâtre
Indice de réfraction	2,57	2,75	2,586
Masse volumique(g.cm <sup>3</sup> )	3,84	4,26	4,17
Masse moléculaire relative	79,9	79,9	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6,0	6,0 à 6,5	5,5 à 6,0
Liaison Ti-O (Å°)	1,917	1,959	1,9
LiaisonTi-Ti (Å°)	/	2,96	/
Gap (ev)	3,23	3,02	-
Température de fusion (°C)	–	2500-1850	32,2
Température d'ébullition (°C)	34,1	31,0	32,2
Eau chaude			

Solubilité		Insoluble	Insoluble
	Eau froide	Insoluble	Insoluble
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	soluble	Soluble
	Acide	Insoluble	Insoluble

### Propriétés thermodynamiques :

Le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. La transformation anatase en rutile a lieu à une température > 623 K [85]. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [86].

Dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact, t cubique à faces centrées compact d'ions O<sup>2-</sup>.

Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti<sup>4+</sup>, tétravalents, et les anions O<sup>2-</sup>, divalents ; il est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

**Tableau II.6:** Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [85-86].

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Système	Quadratique P	Quadratique I	Orthorhombique Pbca
Symétrie	<i>D</i> <sup>14</sup> <i>h</i>	<i>D</i> <sup>19</sup> <i>h</i>	<i>D</i> <sup>15</sup> <i>2h</i>
Nombre de TiO <sub>2</sub>	2	4	8
Rayon atomique (Å)	r (Ti <sup>4+</sup> )=0.605 r (O <sub>2-</sub> )=1.36	r (O <sub>2-</sub> )=1.36 r (Ti <sup>4+</sup> )=0.605	r (Ti <sup>4+</sup> )=0.605 r (O <sub>2-</sub> )=1.36
Compacité	1.95-1.99	1.93-1.98	1.86-2.04
Coordinance	[Ti <sup>4+</sup> ] = 6 [O <sub>2-</sub> ] = 3	[Ti <sup>4+</sup> ] = 6 [O <sub>2-</sub> ] = 3	[Ti <sup>4+</sup> ] = 6 [O <sub>2-</sub> ] = 3
Enthalpies de formations ΔfH°	-944.50 ± 0.96	-939.27 ± 1.26	-941.00

(298.15) (k . j .mol-1 .K-1)			
Entropies de formations $\Delta fS^\circ$	50.37 $\pm$ 0.21	49.95 $\pm$ 0.42	–
(298.15) (k . j .mol-1 .K-1)			

### Propriétés optiques :

Parmi les trois phases cristallines du TiO<sub>2</sub>, le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau II.7), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures.

**Tableau II.7 :** Indices de réfraction des polymorphes de TiO<sub>2</sub>, diamant et ZnO [87].

Indice de réfraction	Rutile	Anatase	Brookite	Diamant	ZnO
	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70	2,45	2,2

### Propriétés électroniques :

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite (band gap) de 3,23 eV (384 nm), et sous sa forme rutile un band-gap de 3,02 eV (411 nm). Le TiO<sub>2</sub> est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photo catalytique [86].

### Propriétés diélectriques :

Le tableau suivant (II .8) représente les propriétés diélectriques de l'oxyde de titane

**Tableau II.8 :** Constante diélectrique de TiO<sub>2</sub> [88-87].

	Fréquence (Hz)	Température (°K)	Constante diélectrique
Rutile, $\perp$ à l'axe Optique	10 <sup>8</sup>	290-295	86
Rutile, // à l'axe Optique	–	290-295	170
Rutile, $\perp$ à l'axe C	10 <sup>8</sup>	298	160

Rutile, le long de l'axe C	10 <sup>7</sup>	303	100
-------------------------------	-----------------	-----	-----

**Les applications de l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) :**

Le TiO<sub>2</sub> est appliqué dans plusieurs secteurs industriels, en plus du domaine traditionnel de la peinture, on assiste à un engouement pour l'utilisation dans d'autres domaines émergents notamment la photo catalyse, avec des approches innovantes et originales.

# Chapitre III

*Partie Expérimental*

Dans ce chapitre, nous avons présenté le protocole détaillé d'élaboration des couches minces de ZnO et de TiO<sub>2</sub> par la technique sol-gel, trempage-retrait. Nous avons suivi trois étapes de préparation. La première étape est réservée à la préparation des sols à partir de précurseur, pour le ZnO, on a utilisé l'acetate de zinc dihydraté et pour le TiO<sub>2</sub>, on a utilisé un alcoxyde, le tetraisopropoxyde de titane dans des conditions de synthèse permettant d'aboutir à des sols stables et reproductibles, le dépôt des couches minces par la méthode solgel, dip-coating sur des substrats en acier inoxydable, suivi par un traitement thermique des échantillons. La seconde partie de ce chapitre a été consacrée à la présentation des techniques de caractérisation des propriétés structurales, optiques des films obtenus. Les propriétés électrochimiques ont été caractérisées par les techniques potentiostatiques et potentiodynamiques et qui seront développées dans le chapitre IV.

### Préparation des solutions de ZnO et TiO<sub>2</sub>

La solution de ZnO a été préparée en utilisant de l'acetate de zinc dihydraté (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) (Fluka, >99.0%) comme précurseur, de l'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) comme solvant et du mono-éthanolamine (HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), MEA) comme agent stabilisateur. Dans la solution préparée, la concentration des ions Zn<sup>2+</sup> a été choisie à 0,4 M. En premier lieu, l'acetate de zinc a été dissous dans l'éthanol à température ambiante ; le mélange obtenu a été agité à 60°C pendant 1 h et le MEA a été ajouté goutte à goutte dans la solution. Le rapport molaire MEA/Zn<sup>2+</sup> a été maintenu à 1,0. Enfin, une solution claire et homogène a été obtenue. La solution obtenue a ensuite été laissée se stabiliser pendant 24 heures à température ambiante sous pression atmosphérique. La solution obtenue est devenue transparente et stable pendant longtemps.

La solution de TiO<sub>2</sub> a été préparée en utilisant du n-propoxyde de titane (Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) -NPT (Alfa Aesar GmbH & Co KG, 98+%) comme précurseur, de l'eau et de l'éthanol (≥ 99,8%, Sigma Aldrich) comme solvants et de l'acide nitrique (69% Sigma Aldrich) comme catalyseur. Le n-propoxyde de titane (IV) (Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) - NPT est dissout dans de l'éthanol ; le mélange obtenu a été injecté dans une solution préparée contenant de l'eau distillée, de l'éthanol et différentes quantités d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). La présence de l'acide nitrique comme catalyseur joue un rôle important dans le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation. Le rôle principal du HNO<sub>3</sub> est d'inhiber la précipitation de la solution obtenue après l'ajout de l'eau distillée et de maintenir une solution transparente colloïdale et stable [89]. L'éthanol a

été utilisé comme solvant en raison de ses bonnes propriétés, telles que sa volatilité, qui permet une élimination rapide du solvant pendant la phase de séchage [90]. La solution obtenue a été agitée pendant 1h et ensuite laissée se stabiliser pendant 24 heures à température ambiante sous pression atmosphérique. La solution obtenue est devenue transparente, jaune clair et stable pendant longtemps.

### Préparation de la surface de l'acier inoxydable

Avant l'application d'un revêtement protecteur, une préparation de la surface des échantillons est suggérée nécessaire pour l'élimination des salissures (matières grasses, poussières) et les oxydes (rouille et calamine), ce qui peut garantir un état de surface reproductible et favorable à une bonne interaction entre le revêtement sol-gel et le substrat. Les échantillons utilisés sont des plaques d'acier inoxydable 304 (SS 304) en forme parallélépipédique (10 × 20 × 1) mm. La composition élémentaire (% en masse), sauf le fer, est indiquée dans le tableau suivant :

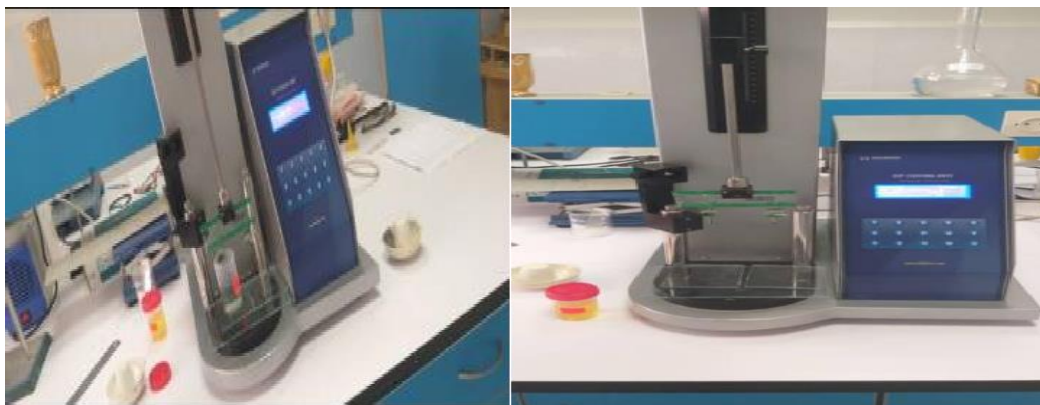
C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Mo	Ni	Fe
0.04	0.60	0.84	0.029	0.004	20.62	0.065	0.122	8.25	Balance

Avant le dépôt, les substrats ont subi un polissage mécanique successivement avec des papiers abrasifs de différents grains 600, 800, 1000, 1200, 2000 et 2400. Les substrats ont ensuite été nettoyés par ultrasons avec de l'acétone et de l'eau distillée respectivement pendant 10 minutes à 60°C et, enfin, séchés à 100°C pendant 1 h avant le dépôt.

### Appareillage et conditions de dépôt

La technique de trempage-retrait (dip-coating) est un procédé de dépôt utilisé à l'unité de recherche de la faculté des physiques de l'université abbaslaghrour de khanchela pour la mise en forme de revêtements sol-gel. L'appareil utilisé de la marque HOLMARC model No : HO-TH-02B se compose d'un bras en translation verticale dont la vitesse est programmable. Ce dispositif, présenté sur la (figure III.1), permet de travailler à des vitesses de retrait et d'immersion de contrôlé comprise entre 1 et 4 mm.S<sup>-1</sup>. Il est également possible d'effectuer plusieurs dépôts successifs ou bien d'imposer un temps de séjour prolongé, afin par exemple de favoriser les réactions chimiques entre l'échantillon immergé et la solution. Afin de limiter l'évaporation incontrôlée des solvants, ou bien d'éviter toute pollution de la solution, les dépôts sont réalisés par trempage-retrait dans un

bécher, après les cycles d'immersion programmer l'échantillon doit être immédiatement placés dans l'étuve pour les étapes de séchage et/ou de traitement thermique.



*Figure III.1: Dispositif utilisé pour réaliser les revêtements sol-gel par dip-coating*

### Dépôt des films

Les revêtements de nanoparticules de ZnO et TiO<sub>2</sub> ont été déposés par la technique sol-gel (trempage–retrait). Substrats ont été utilisés :

L'acier inoxydable SS 304 pour les caractérisations suivantes : la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB) en plus des essais électrochimiques comme la montre (la figure III.2) ;



*Figure III.2 : Échantillons d'acier inoxydable 304 revêtus de films minces multicouches  
TiO<sub>2</sub>/ZnO*

Les substrats ont été trempés dans un pot en téflon contenant le sol, puis retirés à une vitesse de retrait de 1 mm S<sup>-1</sup>. Par la suite, les substrats revêtus ont été soumis à un chauffage à 400°C pendant 10 minutes afin d'éliminer les solvants et les matières organiques résiduelles. La déposition des revêtements par trempage-retrait et séchage ont été répétés quatre fois pour obtenir l'épaisseur désirée du film protecteur. Enfin, les

couches minces obtenues ont été calcinées à 450°C pendant 1 h afin d'augmenter la densité du film.

Dans cette étude, quatre films minces ont été déposés, couche par couche (CpC), comme suit : une couche de TiO<sub>2</sub> suivie d'une couche de ZnO (1TiO<sub>2</sub>/1ZnO).

### **Méthodes d'analyses**

L'étude de la structure cristalline et de la topographie des surfaces nécessitent différentes méthodes, certaines fournissant une information au niveau microscopique (microscopie optique et microscopie électronique à balayage), et des analyses électrochimiques.

#### **Caractérisation morphologique**

La morphologie de la surface du revêtement est observée en utilisant la Microscopie Optique et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la microanalyse X.

#### **Microscopie Optique**

La microscopie optique est très utile pour une observation simple et rapide qui peut donner des premières informations au niveau de la surface du revêtement. Pendant nos études, nous avons procédé à un examen métallographique sur un microscope optique de type NIKON ECLIPSE LV100ND, avec un grossissement allant de 100x à 1500x. L'acquisition des photos s'effectue par ordinateur grâce à un logiciel Analyseéléments D 4.10.00.D'ENSMM Annaba.



*Figure III.3 : Le microscope Optique NIKON ECLIPSE LV100ND*

L'avantage du microscope optique est que les images obtenues offrent un aperçu général de la surface des échantillons par rapport au MEB, ce qui confirme la qualité des couches déposées. De plus, ces images révèlent des couleurs différentes (résultat de l'interaction entre la lumière et l'arrangement atomique de chaque structure cristalline indépendamment l'une de l'autre), ce qui confirme que les phases ZnO et TiO<sub>2</sub> ont été déposées correctement.

### I.5.1.2 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides.

Cette technique exploite principalement le phénomène d'émission d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés issus des interactions entre les atomes de la cible et les électrons incidents dont la longueur d'onde associée est inférieure à celle de la lumière visible.



*Figure III.4 : Photographie de l'appareil microscopie électronique à balayage de type QUANTA 250.*

Le microscope est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon. On trouve également un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.

En outre l'appareil doit être nécessairement équipé d'un système de pompes à vide. Le microscope électronique à balayage, dans le cas des couches minces, reste l'une des

techniques d'études peu efficace en raison de la limite de sa résolution. Dans la majorité des cas, le MEB donne seulement des informations sur l'aspect statistique des agglomérats et permet de visualiser la surface des films.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de notre étude est le modèle FEI QUANTA 250 d'ENSMM Annaba, fonctionnant avec une tension de 3kV (figure III.4).

### Mesures électrochimiques

Afin d'évaluer la performance anticorrosion des revêtements sol-gel multicouches  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , nous avons utilisé des techniques électrochimiques telles que le suivi du potentiel libre  $E_{\text{OCP}}$  (OCP-Open Circuit Potential), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et les courbes de polarisation. Le suivi de l' $E_{\text{OCP}}$  en fonction du temps permet d'avoir une première idée du comportement du revêtement en milieu corrosif (conducteur ou isolant, poreux ou dense...) [91,92]. La corrosion d'un métal protégé ou non-protégé fait intervenir plusieurs réactions intermédiaires, telles que des phénomènes de diffusion et de transfert de charges. Ces différentes composantes possèdent chacune leur propre cinétique et vitesse de réaction.

La vitesse de la corrosion est déterminée par la vitesse du processus le plus lent. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de décomposer les contributions des différents phénomènes chimiques ou électrochimiques se déroulant au sein du revêtement et à l'interface revêtement/acier. Cette méthode non-destructive est la méthode la plus utilisée pour l'étude des revêtements anticorrosion [93-94]. En spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), deux représentations permettent l'étude des différentes contributions ;

- La représentation de Nyquist qui donne l'évolution de la partie imaginaire ( $Z_{\text{im}}$ ) en fonction de la partie réelle ( $Z_{\text{re}}$ ) de l'impédance électrochimique complexe ( $Z$ ), où on observe la formation de demi-boucles d'impédances dont chacune d'entre-elles est synonyme d'un phénomène électrochimique.

- Les diagrammes de Bode qui donnent l'évolution du module de l'impédance électrochimique  $|Z|$  et de l'angle de déphasage  $\varphi$  en fonction de la fréquence. Les processus électrochimiques sont alors directement associés à des constantes de temps caractéristiques. Afin d'obtenir les paramètres électrochimiques en Spectroscopie

d'Impédance Electrochimique (SIE), des circuits électriques équivalents (CEE) sont proposés Les caractérisations électrochimiques de l'acier inoxydable 304 à l'état brut et revêtu de films minces multicouches ZnO/TiO<sub>2</sub> ont été effectuées dans un montage classique comprenant trois électrodes :

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé en KCl, la contre électrode est une électrode en platine et l'échantillon à étudier constitue l'électrode de travail dont la surface de travail peut varier entre 1 et 1,5 cm<sup>2</sup> , le tout est relié à un Potentiostat/Galvanostat, modèle PGSTAT302N contrôlé par un PC à l'aide du logiciel du système électrochimique général (GPES) fourni par AUTOLAB.

Les mesures ont été effectuées en milieu aéré à la température ambiante dans une solution corrosive comprenant du chlorure de sodium (NaCl) 0,5 M (3% en masse) comme le montre( la figure III.5).



**Figure III.5:** Potentiostat/Galvanostat, modèle PGSTAT302N contrôlé par un PC à l'aide du logiciel du système électrochimique général (GPES) fourni par AUTOLAB

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement.

L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance, etc.) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-

couche, résistance de transfert, capacité du film, etc.). Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts: les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

Les paramètres de barrière anticorrosion sont obtenus en simulant les diagrammes de Nyquist et de Bode avec différents circuits équivalents obtenus en utilisant le logiciel Ec-Lab V 11.02.

# Chapitre IV

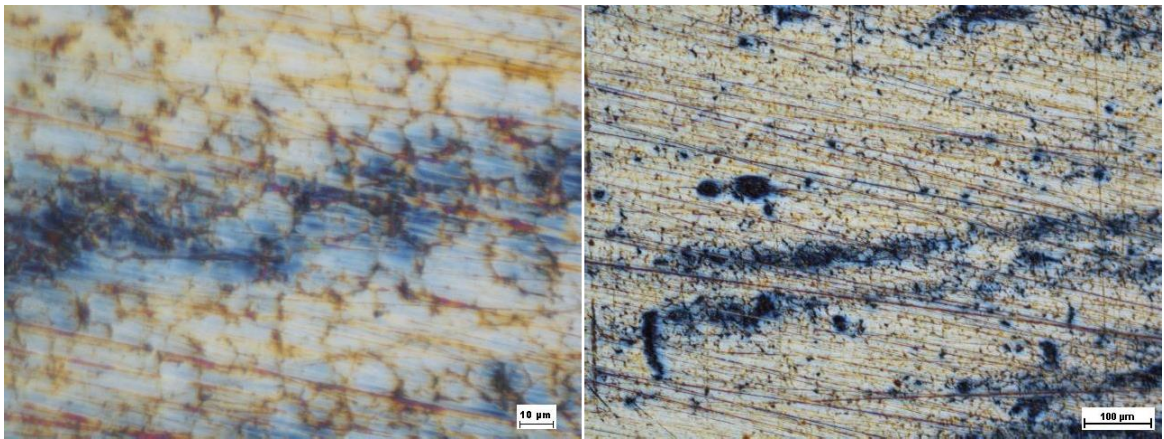
*résultats et discussion*

## Caractérisations structurales des couches minces

### Observations en Microscope Optique

Les observations en Microscope Optique, représentées dans la figure IV.1, montrent la surface du substrat en acier inoxydable 304 recouverte des couches alternées d'oxyde de zinc ZnO et d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> selon le protocole décrit au chapitre III.

On remarque, à fort grossissement, la présence de stries et de trous qui pourraient éventuellement être à l'origine de l'amélioration de l'accrochage des dépôts. La différence de couleurs des plages observées est étroitement liée à la nature du revêtement. En effet, Pour la double couche 1TiO<sub>2</sub>/1ZnO la couleur est bleu-grisâtre.



*Figure IV.1: Micrographies Optiques acier inoxydable 304 après revêtement TiO<sub>2</sub>/ZnO à 10 µm et 100 µm*

L'apparition de ces couleurs est liée à de nombreux facteurs dont :

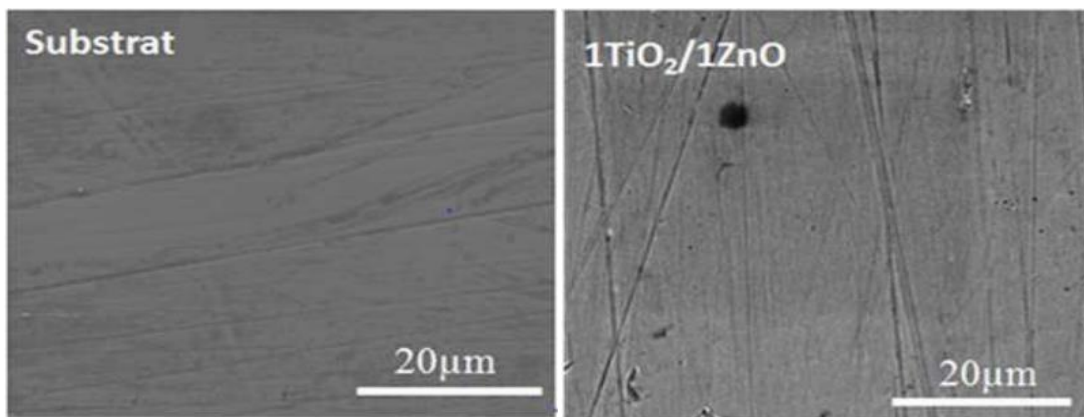
- (i) La topographie (rugosité) de la surface ;
- (ii) La morphologie et la taille des grains ;
- (iii) L'épaisseur des revêtements ;
- (iv) L'indice de réfraction du film.

La couleur du revêtement est due à l'absorption de la lumière blanche par la couche mince.

### Observations morphologiques par MEB

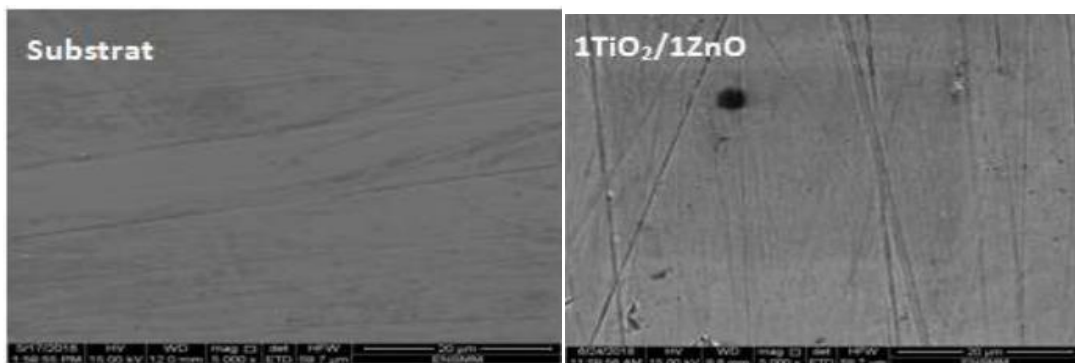
Les observations en microscope électronique à balayage ont permis de visualiser, à fort grandissement, la morphologie de la surface du substrat en acier inoxydable SS 304 et le revêtement multicouche à base de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et de ZnO. Les micrographies

présentées sur la figure IV.2-1 montrent (révèlent) que le substrat non revêtu présente une surface uniforme. Les couches minces déposées sur le substrat sont lisses, uniformes et sans fissures. La présence des défauts observés en microscope optique n'a pas altéré la qualité des dépôts. Bien au contraire ils se sont révélés bénéfiques en améliorant l'adhérence des revêtements. L'absence de fissures des films minces lors de la calcination à la température de 450°C est une preuve supplémentaire de la bonne adhésion des couches sur le substrat.



*Figure IV.2-1 : Micrographies obtenues au MEB de l'acier inoxydable 304 non revêtu, après revêtement  $TiO_2/ZnO$ .*

Pour une meilleure compréhension de l'analyse de surface, des images à fort grossissement révèlent l'apparition de trous et de stries sur l'ensemble la surface de l'acier (figure 2-2), ce qui explique la pénétration de la solution préparée dans ces derniers. De plus, on peut distinguer que les films composites multicouches présentent presque la même morphologie.



*Figure IV.2-2 : Micrographies obtenues au MEB au fort grossissement de l'acier inoxydable 304 non revêtu et après revêtement  $TiO_2/ZnO$ .*

## Essais de corrosion

L'objectif de ce travail de recherche est d'élaborer des couches alternées ZnO/TiO<sub>2</sub> qui devraient être utilisées pour la protection contre la corrosion des aciers inoxydables 304, travaillant dans un environnement agressif. De ce fait, il s'avère préalablement nécessaire de déterminer les performances de ces couches en termes de résistance à la corrosion dans ces mêmes milieux.

Ces aciers de large utilisation dans l'industrie pour leurs excellentes propriétés mécaniques et leur faible coût présente un inconvénient majeur qui est leur faible résistance à la corrosion dans les solutions contenant les ions chlorures Cl<sup>-</sup>. L'objectif de cette étude est de remédier à cet inconvénient en conférant au matériau une meilleure résistance à la corrosion par des revêtements des couches alternées de TiO<sub>2</sub>/ZnO. Pour ce faire, les aciers revêtus selon le protocole arrêté (chapitre III) sont testés dans une solution de NaCl 0,5 M. Les techniques électrochimiques, mesures stationnaires (courbes de polarisation potentiodynamique) et transitoires (la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été utilisées.

### Courbes de polarisation stationnaire

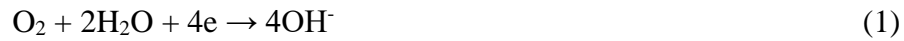
Le tracé des courbes de polarisation par les méthodes électrochimiques stationnaires permet d'accéder à la cinétique de dissolution interfaciale des métaux et alliages. Ce tracé, caractéristique global et fondamental de la cinétique électrochimique, tient compte essentiellement de l'étape la plus lente du processus régissant l'interface métalsolution. Les courbes obtenues permettent de déterminer de manière précise les paramètres électrochimiques du système. La détermination de ces paramètres est basée sur le tracé et l'extrapolation des droites de Tafel. On obtient ainsi le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) et les pentes de Tafel ( $\beta_a$  &  $\beta_c$ ). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.1.** Paramètres de polarisation potentiostatique d'acier inoxydable 304 nu et revêtu de films minces multicouches de TiO<sub>2</sub>/ZnO dans du NaCl 0,5 M.

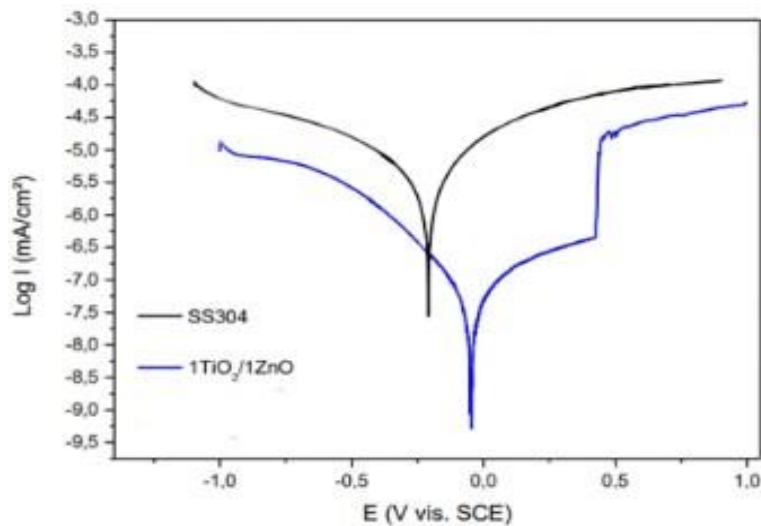
Echantillon	$E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Beta a (mV/SCE)	Beta c (mV/SCE)	Taux de Corrosion(mpy)	Rp (K $\Omega$ )	E (%)
<b>SS 304</b>	-209.303	2.291	306.6	235.8	0.0262	189	
<b>TiO<sub>2</sub>/ZnO</b>	-46.054	0.046	218.9	309.7	0.0052	1030	97.9

La figure IV.3 représente les courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304, en milieu NaCl 0,5 M, substrats nus et revêtus.

La réaction cathodique, où se produit la réduction de l'oxygène, est la suivante :



La réaction anodique, où se produit la dissolution du fer donnant des ions ferreux, est donnée par la relation suivante :



**Figure IV.3:** Les courbes de Tafel pour le film multicouche  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  déposés sur un substrat en SS 304 après 1h d'immersion dans une solution de NaCl 0.5 M.

L'analyse des courbes de Tafel nous a permis d'obtenir les valeurs de certains paramètres électrochimiques, comme mentionnés dans le tableau IV.1 ci-dessus. A partir de ces valeurs, on peut tirer les remarques suivantes : Le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et la densité de courant  $I_{\text{corr}}$  de l'échantillon non revêtu sont respectivement  $-209.303\text{mV}/\text{SCE}$ , et  $2.291 \mu\text{A}/\text{cm}_2$ .

Pour l'acier revêtu par des couches  $2(1\text{TiO}_2/1\text{ZnO})$ , un déplacement du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  vers les valeurs positives a été constaté, attribué probablement à la diminution du processus anodique du métal.

La forte diminution de la densité du courant met en évidence l'effet protecteur de ces revêtements contre la corrosion.

D'après les paramètres électrochimiques, tirés à partir de courbe obtenue pour le revêtement 2(1TiO<sub>2</sub>/1ZnO), indiqués dans le tableau IV.1, On constate une nette amélioration de la résistance de polarisation qui passe de 189 à 1030 KΩ pour l'acier nu et l'acier revêtu de 2(1TiO<sub>2</sub>/1ZnO).

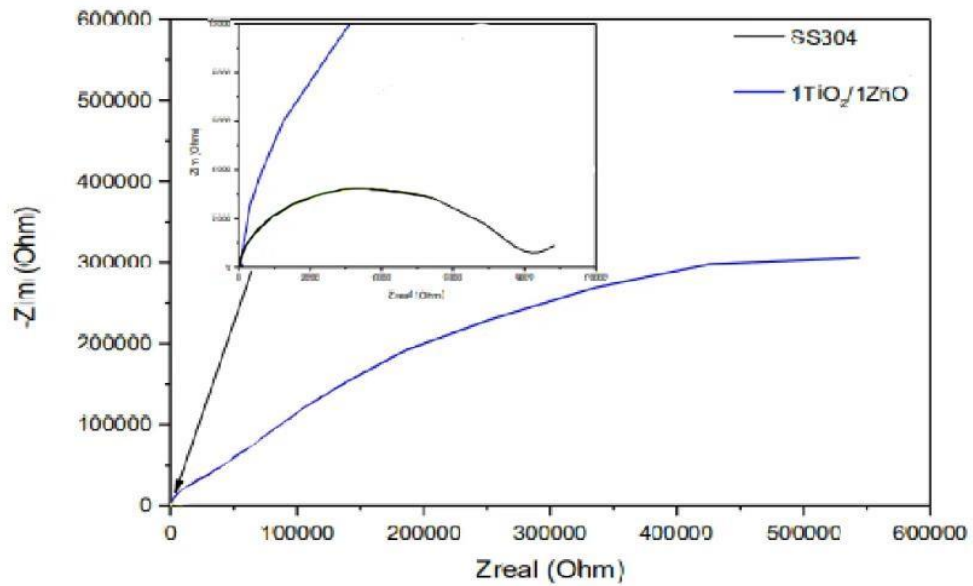
Le revêtement 2(1TiO<sub>2</sub>/1ZnO) donne un meilleur résultat, où l'efficacité de protection est de l'ordre de 98%, due à la résistance de la couche de TiO<sub>2</sub> lorsqu'elle est en contact avec le substrat [95].

### Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode, non destructive de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), a été utilisée pour évaluer le comportement de revêtement multicouches de TiO<sub>2</sub>/ZnO vis-à-vis de la corrosion de l'acier inoxydable SS 304 en milieu NaCl 0,5 M, à la température ambiante.

Les courbes d'impédance en construction de Nyquist et de Bode sont présentées dans les figures IV.4 et IV.5. Elles permettent de déterminer les valeurs des paramètres physiques  $I_{corr}$ ,  $C_{dc}$ ,  $R_t$  du système, à haute fréquence où se produisent les processus rapides. Lorsque la fréquence appliquée diminue, les étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution, se produisent. Le tracé des résultats des mesures d'impédance se fait, en général dans le plan, en utilisant les deux représentations de Nyquist et Bode.

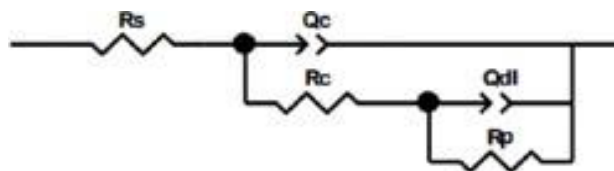
Les diagrammes de Nyquist (figure IV.4), présentent des formes en demi-cercle aussi bien pour l'acier inoxydable SS 304 nu que revêtu de couches 2(1TiO<sub>2</sub>/1ZnO) avec une seule constante de temps, comme le montrent les diagrammes de Bode (figures IV.6).



**Figure IV.4 :** Courbes de spectroscopie d'impédances électrochimiques (S.I.E) de Nyquist des films multicouches  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  déposés après 1h d'immersion dans  $\text{NaCl}$  0.5 M.

Le diamètre des boucles pour l'acier inoxydable SS304 revêtu de couches  $1\text{TiO}_2/1\text{ZnO}$  est plus grand que celui de la boucle du métal nu. Il est de 185 fois plus grand que celui du substrat nu, révélateur de la stabilité et de la compacité de couche  $1\text{TiO}_2/1\text{ZnO}$  conférant au substrat une meilleure protection dans une solution saline

Un ajustement, selon l'allure générale de ces diagrammes, a été effectué pour chaque modèle de circuit équivalent représentatif de chacune des courbes (figure IV. 5), afin de modéliser les données de l'S.I.E. [202-204]. Les valeurs des paramètres d'ajustement obtenues,  $R_s$ ,  $R_c$ ,  $Q_c$ ,  $R_t$  et  $Q_{dl}$  e sont résumées dans le tableau IV.2[96 .97].



**Figure IV.5.** Circuits électriques équivalents des valeurs d'impédances : acier inoxydable SS 304 nu et revêtu de  $2(1\text{TiO}_2/\text{ZnO})$ .

$R_s$  : la résistance de la solution,

$R_c$  : la résistance du revêtement,

$Q_c$  : la constante de phase (CPE) du revêtement,

$R_t$  : la résistance au transfert de charges,

$Q_{dl}$  : l'élément à angle de phase constant (CPE), qui est lié à la capacité de la double couche Cdl), et  $W$  : l'impédance de Warburg.

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau suivant :

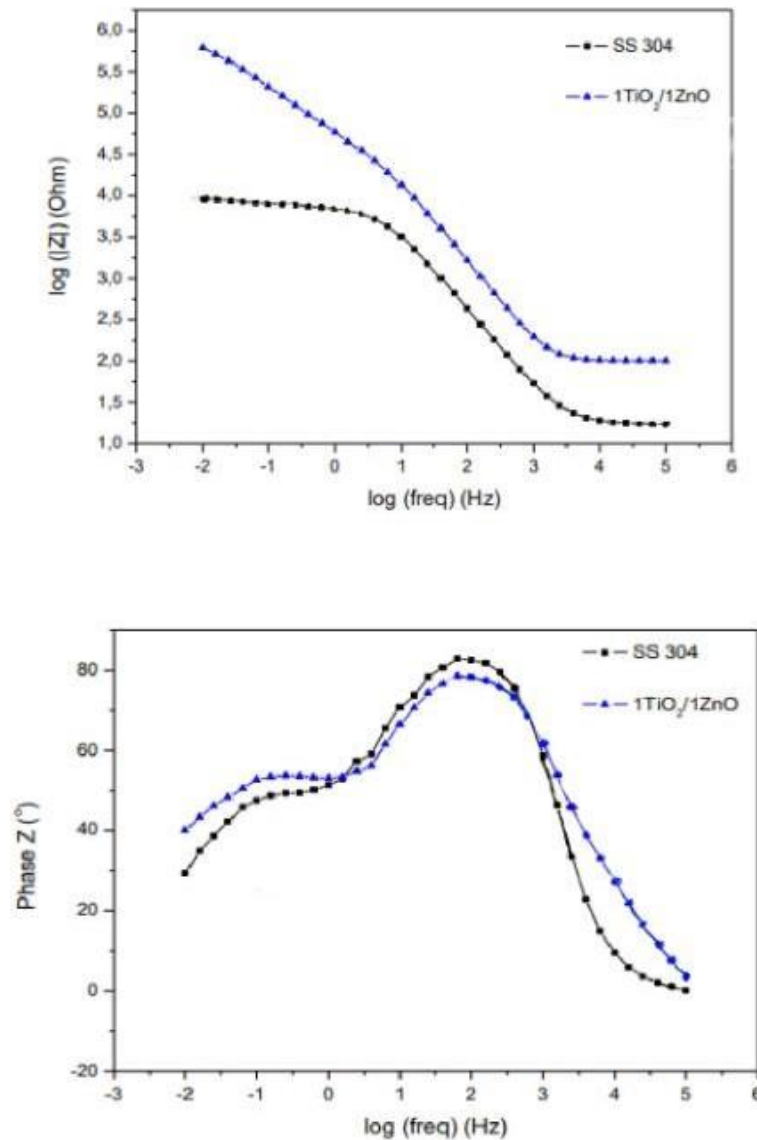
**Tableau IV.2.** Paramètres de polarisation potentiodynamique d'acier inoxydable 304 nu et revêtu de films minces multicouches de ZnO/TiO<sub>2</sub> dans du NaCl 0,5 M.

Echantillon	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_c$ ( $k.\Omega.cm^2$ )	$Q_c$ ( $\mu F$ )	$n_1$	$R_p$ ( $k.\Omega.cm^2$ )	$Q_{dl}$ ( $\mu F$ )	$n_2$
<b>SS 304</b>	17.49	6. 164	5.305	0.94	67.53	56.11	0.75
<b>1TiO<sub>2</sub>/1ZnO</b>	100	33. 590	1.046	0.98	1130.0	5.66	0.62

L'utilisation de CPE au lieu d'une capacité pure est dictée par l'inhomogénéité et le caractère non idéal de la surface de l'électrode [98].

Les valeurs élevées des résistances des revêtements,  $R_c$ ,  $R_p$  et  $R_t$  film 1TiO<sub>2</sub>/1ZnO comparées à celle du substrat nu traduisent la bonne protection contre la corrosion.

La figure IV.7 montre les impédances en représentation de Bode du métal nu et revêtu après 1h d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M. Le module de l'impédance de Bode ( $|Z|$ ), dans la région des basses fréquences (figure IV.7), a été utilisé pour évaluer l'effetbarrière engendré par les revêtements car la réaction de corrosion a lieu à l'interface revêtement/métal [99].



**Figure IV.6.** Les courbes de spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS) de Bode de film multicouche TiO<sub>2</sub>/ZnO déposé après 1h d'immersion dans NaCl 0.5 M

Une augmentation de la résistance de transfert de charge  $R_t$  pour film 1TiO<sub>2</sub>/1ZnO ; elle est associée à l'augmentation des modules de l'impédance ( $|Z|$ ).

Le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) de l'échantillon revêtu 2(1TiO<sub>2</sub>/1ZnO) (-46 mV), est supérieur à celui de l'acier nu SS 304 (-209 mV). La densité de courant de corrosion ( $0,046 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) est également inférieure à celle du SS 304 nu ( $2.291 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Les résultats obtenus indiquent que le revêtement 2(1TiO<sub>2</sub>/1ZnO) confère au substrat la meilleure protection contre la corrosion dans la solution NaCl 0,5 M avec une efficacité de l'ordre de  $\eta = 98\%$ .

# **Conclusion générale**

---

Ce travail de recherche est divisé en quatre parties deux dernières sont dédiées à la partie expérimentale, caractérisation et la partie théorique basée sur les résultats expérimentaux et discussion. En effet, les résultats expérimentaux, notamment ceux relatifs aux caractérisations sur les couches minces obtenues de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ .

La synthèse des couches minces nanocristallines d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  et d'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  est élaborés avec succès par la méthode sol-gel trempage-retrait sur des substrats en acier inoxydable 304 SS. Les revêtements, constitués de quatre couches selon l'ordre de dépôts  $\text{TiO}_2$  -  $\text{ZnO}$  -  $\text{TiO}_2$  -  $\text{ZnO}$ .

Le dépôt sur l'acier inoxydable SS 304 a été destiné à la caractérisation par microscopies, optique (MO) et à balayage (MEB) et principalement à l'étude du comportement électrochimique des dépôts.

Les micrographies MO et MEB montrent que le substrat non revêtu présente une surface uniforme. Les couches minces déposées sont lisses, uniformes et sans fissures. La présence des défauts observés (rugosité) n'a pas altéré la qualité des dépôts au contraire ils se sont révélés bénéfiques pour l'adhérence des revêtements.

Les mesures électrochimiques obtenues révèlent que les revêtements couche par couche améliorent de manière significative la protection contre la corrosion dont l'efficacité est de l'ordre de 98% pour les revêtements  $\text{TiO}_2$  -  $\text{ZnO}$  -  $\text{TiO}_2$  -  $\text{ZnO}$ . Cela est associé à l'action synergique des structures amorphe/ nanocristalline et d'un arrangement atomique dense formé par les structures cristallines hexagonales / tétraogonales imbriquées empêchant, ainsi, la diffusion d'ions corrosifs à travers la surface.

En conclusion finale, les résultats obtenus montrent que la nature, le caractère nanométrique des dépôts et leurs propriétés électrochimiques dans une solution 0,5M NaCl s'avèrent efficaces pour la protection des aciers inoxydables contre la corrosion par piqûres (CPP) et caverneuse (CC). En effet, la taille nanométrique des particules et la stabilité des oxydes métalliques du point de vue corrosion offrent respectivement le double avantage de couvrir parfaitement la surface et de protéger le matériau contre la corrosion.

# Références bibliographiques

- [1] « Prévention et lutte contre la corrosion - Une approche scientifique et technique - Caroline Richard, Martine Wery, Bernard Normand, Nadine Pébère (EAN13 : 9782889142873) », *EPFL Press*. <https://www.epflpress.org/produit/924/9782889142873/prevention-et-lutte-contre-la-corrosion>.
- [2] « Journal of Chemical Technology and Metallurgy | Journal of Chemical Technology and Metallurgy ». <https://dl.uctm.edu/journal/>.
- [3] F. Sayilkan, M. Asiltürk, et H. Sayilkan, « Characterization of TiO<sub>2</sub> Synthesized in Alcohol by a Sol-Gel Process: The Effects of Annealing Temperature and Acid Catalyst », *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 29, n° 6, Art. n° 6, juin 2005.
- [4] « MAH6520.pdf ». Consulté le: 30 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://bu.umc.edu.dz/theses/physique/MAH6520.pdf>
- [5] M. Shim, C. Wang, D. J. Norris, et P. Guyot-Sionnest, « Doping and Charging in Colloidal Semiconductor Nanocrystals », *MRS Bulletin*, vol. 26, n° 12, p. 1005-1008, déc. 2001, doi: 10.1557/mrs2001.257.
- [6] G. Daufin et J. Talbot, « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. PREMIERE PARTIE. GENERALITES SUR LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES », *Le Lait*, vol. 51, n° 507, p. 375-398, 1971.
- [7] « Cours de Corrosion et Protection des Métaux », *studylibfr.com*. <https://studylibfr.com/doc/2705201/cours-de-corrosion-et-protection-des-métaux>.
- [8] « Corrosion and Corrosion Control | Wiley Online Books ». <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470277270>.
- [9] M. BENARIOUA, «Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. » Université Mohammed 1 Oujda (Maroc) (2000).
- [10] R. Mehibil, «Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium.» Université de Skikda (2008).
- [11] D. Nadir, R.Rabah «Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion.» Université Livre Edition: 1.03.4278 (2004) Pages (6-7).
- [12] « corrosion.pdf ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.univ-biskra.dz/enseignant/bensaada/corrosion.pdf>
- [13] M. Dana et M. Habbi, « Melle Mesaouda DAKMOUCHE. », p. 124.
- [14]G. W. Whitman, R. Russell, et V. Altieri, « Effect of Hydrogen-Ion Concentration on the Submerged Corrosion of Steel. », doi: 10.1021/IE50175A002.
- [15] « FAME 2.pdf ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.strres.org/fichier-utilisateur/fichiers/FAME/FAME%202.pdf>
- [16]S. KHERRAF, « comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux.Influence de quelques inhibiteurs », Mémoire de magister. Université de Skikda, (2008).
- [17] « Mast.GM. MARIF.pdf ». [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/6233/1/Mast.GM.%20MARIF.pdf>
- [18] A. Mouaad Yassine, « Etude de la corrosion bactérienne des aciers API-5L grade B pour pipelines utilisés dans le transport d'eau », 2015.
- [19] « Corrosion et chimie de surfaces des métaux (TM volume 12) - - Dieter Landolt (EAN13 : 9782880742454) », *EPFL Press*. <https://www.epflpress.org/produit/383/9782880742454/corrosion-et-chimie-de-surfaces-des-métaux-tm-volume-12>.
- [20] A. Col, M. Colombié, Matériaux Métalliques,« Phénomènes de Corrosion, 4ième partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse ». Dunod, 2010.
- [21] « Mécanismes de Corrosion | PDF | Corrosion | Chrome », *Scribd*. <https://fr.scribd.com/document/428753679/Mecanismes-de-corrosion>.
- [22] M. Chevreton, « Métallurgie générale, par J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot. Préf. du Prof. G. Chaudron, 1970 », *Bull. Minéralogie*, vol. 93, n° 3, p. 409-410, 1970.
- [23] « Prévention et lutte contre la corrosion - Une approche scientifique et technique - Caroline

- Richard, Martine Wery, Bernard Normand, Nadine Pébère (EAN13 : 9782889142873) », *EPFL Press*.  
<https://www.epflpress.org/produit/924/9782889142873/prevention-et-lutte-contre-la-corrosion>.
- [24] C. syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel S.-C. Production, *Corrosion et inhibition des puits et collectes*. Editions TECHNIP, 1981.
- [25] « 55514005.pdf ». [En ligne]. Disponible sur: <https://core.ac.uk/download/pdf/55514005.pdf>
- [26] « Mémoire fini - Copie.pdf ». [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-bouira.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/9470/1/M%C3%A9moire%20fini%20-%20Copie.pdf>
- [27] « Corrosion et protection / par H. Uhlig,... ; traduit par Jacques Voeltzel,... - Université de Lorraine ». [https://ulyse.univ-lorraine.fr/discovery/fulldisplay/alma991000582399705596/33UDL\\_INST:UDL](https://ulyse.univ-lorraine.fr/discovery/fulldisplay/alma991000582399705596/33UDL_INST:UDL).
- [28] A. Campa, *Protection des Surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les Mécaniciens, Tome 2*, Paris, les Editions Foucher, 1971 [29]
- S.EKHADRAOUI et R.ABDENNOURI .protection de l'acier au carbone XC38 contre la corrosion dans un milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M par inhibiteur organique de décapage hétérocycle azoté . Mémoire de master . Université de Skikda,(2014).
- [30] M.MAREK. corrosion et protection cathodique, cours accompagnant la formation en protection cathodique Paris,(1996).
- [31] J. C. Scully, O. Clavier, et G. Germain, *Corrosion, protection : Principes fondamentaux*. Masson, 1995.
- [32] L. L. Shreir, G. T. Burstein, et R. A. Jarman, *Corrosion. vol. 2, vol. 2.*, Oxford; Boston: Butterworth-Heinemann, 1994.
- [33] « Glossary-Of-Corrosion-Related-Terms.pdf ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.marineelectricity.com/wp-content/uploads/2021/04/Glossary-Of-Corrosion-Related-Terms.pdf>
- [34] « 54950.pdf ». [En ligne]. Disponible sur:<https://www.asjp.cerist.dz/en/downArticle/125/10/3/54950>
- [35] J.Catonné, L.Lacourcelle. « les revêtements protecteurs dans l'industrie, principe application choix ». CAST Lyon. 1977.
- [36] M. Hélie, « Matériaux métalliques–Phénomènes de corrosion », *Cours CEAIUP Génie Matér. Univ. D'Evry*, 2005.
- [37] Mr.Marec. « Corrosion et protection cathodique ». *Ecole d'application des technique gazieres*. 1996.
- [38] H. Benelmadjat, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », PhD Thesis, Thèse de Doctorat, Université Constantine, 2011.
- [39] N. BOUKHENOUDA, « Contribution à l'étude des propriétés des films minces à base de ZnO », PhD Thesis, Université de Batna 2, 2017.
- [40] S. Refice, « Synthèse et Etude de couches minces nanostructurées d'oxyde de Zinc dopé Al et In pour des applications optoélectroniques », PhD Thesis, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2018.
- [41] T. Hayakawa et M. Nogami, « High luminescence quantum efficiency of Eu<sup>3+</sup>-doped SnO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses due to excitation energy transfer from nano-sized SnO<sub>2</sub> crystals », *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 6, n° 1, p. 66-70, 2005.
- [42] N. Chiodini, F. Morazzoni, A. Paleari, R. Scotti, et G. Spinolo, « Sol–gel synthesis of monolithic tin-doped silica glass », *J. Mater. Chem.*, vol. 9, n° 10, p. 2653-2658, 1999.
- [43] N. Chiodini *et al.*, « Thermally induced segregation of SnO<sub>2</sub> nanoclusters in Sn-doped silica glasses from oversaturated Sn-doped silica xerogels », *J. Mater. Chem.*, vol. 11, n° 3, p. 926-929, 2001.
- [44] J. Livage, C. Sanchez, F. Babonneau, *Molecular precursor routes to inorganic solids, Chemistry of Advanced Materials: An overview*, Edité par Leonard V. Interrante et Mark J. Hampden-Smith. Chapitre 9, 389, (1998).
- [45] A. Gaudon *et al.*, « From amorphous phase separations to nanostructured materials in sol–gel derived ZrO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup>/SiO<sub>2</sub> and ZnO/SiO<sub>2</sub> composites », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, n° 21-22, p. 2152-2158, 2006.
- [46] C. Wu, Y. Wu, T. Xu, et W. Yang, « Study of sol–gel reaction of organically modified alkoxysilanes. Part I: Investigation of hydrolysis and polycondensation of phenylaminomethyl triethoxysilane and tetraethoxysilane », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, n° 52-54, p. 5642-5651, 2006.
- [47] S. Vives et C. Meunier, « Influence of the synthesis route on sol–gel SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> (1: 1) xerogels

- and powders », *Ceram. Int.*, vol. 34, n° 1, p. 37-44, 2008.
- [48] D. Amalric-Popescu et F. Bozon-Verduraz, « Infrared studies on SnO<sub>2</sub> and Pd/SnO<sub>2</sub> », *Catal. Today*, vol. 70, n° 1-3, p. 139-154, 2001.
- [47] S. Vives et C. Meunier, « Influence of the synthesis route on sol-gel SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (1: 1) xerogels and powders », *Ceram. Int.*, vol. 34, n° 1, p. 37-44, 2008.
- [48] D. Amalric-Popescu et F. Bozon-Verduraz, « Infrared studies on SnO<sub>2</sub> and Pd/SnO<sub>2</sub> », *Catal. Today*, vol. 70, n° 1-3, p. 139-154, 2001.
- [49] J. Livage, C. Sanchez, F. Babonneau, « Molecular precursor routes to inorganic solids, Chemistry of Advanced Materials: An overview », Edité par Leonard V. Interrante et Mark J. Hampden-Smith. Chapitre 9, 389, (1998).
- [50] H.-W. Ha, K. Kim, M. De Borniol, et T. Toupance, « Fluorine-doped nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powders prepared via a single molecular precursor method as anode materials for Li-ion batteries », *J. Solid State Chem.*, vol. 179, n° 3, p. 702-707, 2006.
- [51] C. A. Ibarguen, A. Mosquera, R. Parra, M. S. Castro, et J. E. Rodríguez-Páez, « Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles through the controlled precipitation route », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 101, n° 2-3, p. 433-440, 2007.
- [52] L. C. Klein, « A review of: "Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" Edited by C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer », *Mater. Manuf. PROCESS*, vol. 9, n° 5, p. 1007-1008, 1990.
- [53] « Cahier technologique Sol-Gel - PDF Téléchargement Gratuit ». <https://docplayer.fr/10621637-Cahier-technologique-sol-gel.html>.
- [54] C. Li, K. Jordens, et G. L. Wilkes, « Abrasion-resistant coatings for plastic and soft metallic substrates by sol-gel reactions of a triethoxysilylated diethylenetriamine and tetramethoxysilane », *Wear*, vol. 242, n° 1-2, p. 152-159, 2000.
- [55] R. G. Wankhede, S. Morey, A. S. Khanna, et N. Birbilis, « Development of water-repellent organic-inorganic hybrid sol-gel coatings on aluminum using short chain perfluoro polymer emulsion », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 283, p. 1051-1059, 2013.
- [56] A. Gaudon, A. Dager, A. Lecomte, B. Soulestin, et R. Guinebretiere, « Phase separation in sol-gel derived ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanostructured materials », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, n° 2-3, p. 283-286, 2005.
- [57] I. Matsubara, K. Hosono, N. Murayama, W. Shin, et N. Izu, « Organically hybridized SnO<sub>2</sub> gas sensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 108, n° 1-2, p. 143-147, 2005.
- [58] S. Chelouche, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », PhD Thesis, 2018.
- [59] « dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf ». [En ligne]. Disponible sur: <https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>
- [60] F. Chouikh, « Optimisation des propriétés des couches minces ZnO pur, dopées et Co-dopées élaborées par voie chimique pour des applications photovoltaïques », 2018.
- [61] A. Arrar, mémoire master, synthèse et caractérisation des films de ZnO pur et dopé par le processus de sol-gel coating, Université ST Mohamed Boudiaf Oran, 2013.
- [62] Tab. Abdelkader, Mémoire De Magister, Synthèse Et Caractérisation Des Films Minces A Base D'oxyde De Zinc Par Dip Coating L'influence De La Molarité Et Du Dopage Sur Les Propriétés, Université Mohamed Boudiaf D'oran, 2011/2012.
- [63] F. Alouache, L. Ait Bazize, A. Aksas, et Promoteur, « Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de ZnO:Ag/SiO<sub>2</sub> par voie sol-gel. », Thesis, Université de bejaia, 2015. [En ligne]. Disponible sur: <http://172.17.1.105:8080/xmlui/handle/123456789/7792>
- [64] Mahroug Abdelhafid, Synthèse et Etude de couches minces nanostructures d'oxyde de Zinc dopé Al et In pour des applications optoélectroniques, thèse doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, Algérie le 01/ 06/ 2015.
- [65] N. BOUKHENOUDA, « Contribution à l'étude des propriétés des films minces à base de ZnO », PhD Thesis, Université de Batna 2, 2017.
- [66] Ü. Özgür *et al.*, « A comprehensive review of ZnO materials and devices », *J. Appl. Phys.*, vol.

98, n° 4, p. 11, 2005.

[67] C. Klingshirn *et al.*, « 65 years of ZnO research—old and very recent results », *Phys. Status Solidi B*, vol. 247, n° 6, p. 1424-1447, 2010.

[68] H. Morkoç et Ü. Özgür, *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons, 2008.

[69] C. Jagadish et S. J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier, 2011.

[70] C. Aydın, M. S. Abd El-sadek, K. Zheng, I. S. Yahia, et F. Yakuphanoglu, « Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol–gel calcination technique », *Opt. Laser Technol.*, vol. 48, p. 447-452, 2013.

[71] <<http://www.montefiore.ulg.ac.be/~vdh/supports-elen0075-1/notes-chap1.pdf>>.

[72] K. Zhour, « Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel », PhD Thesis, 2014.

[73] A. Elkaïem, « Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique », 2015.

[74] « Aide au repérage des nanomatériaux en entreprise - Brochure - INRS ». <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%206174>.

[75] « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs - PDF Free Download ». <https://docplayer.fr/14384712-Elaboration-et-caracterisation-des-composites-dopes-par-des-agregats-nanometriques-de-semi-conducteurs.html>.

[76] J. N. Hasnidawani, N. A. Hassan, H. Norita, N. Samat, N. N. Bonnia, et S. N. Surip, « ZnO nanoparticles for anti-corrosion nanocoating of carbon steel », in *Materials Science Forum*, 2017, vol. 894, p. 76-80.

[77] C. X. Shan, X. Hou, et K.-L. Choy, « Corrosion resistance of TiO<sub>2</sub> films grown on stainless steel by atomic layer deposition », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 11, p. 2399-2402, 2008.

[78] M.Y. Al-Daraghmeha, M.T. Hayajneha, M.A. Almomania, Corrosion Resistance of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite Thin Films Spin Coated on AISI 304 Stainless Steel in 3.5 wt. % NaCl Solution, *Materials Research* 22 (2019) (5), e20190014.

[79] S. Li et J. Fu, « Improvement in corrosion protection properties of TiO<sub>2</sub> coatings by chromium doping », *Corros. Sci.*, vol. 68, p. 101-110, 2013.

[80] U.R. Evans, *J. Franklin Institute* 208 (1929), p.45 cité dans “ROBIN.J, Introduction aux méthodes électrochimiques, Edition MASSON et Cie. (1967), 357.

[81] M. G. Fontana, *Corrosion engineering*. New York: McGraw-Hill, 1987.

[82] R. W. Revie et H. H. Uhlig, « Corrosion and Corrosion Control : An Introduction to Corrosion Science and Engineering », p. 513.

[83] S.-C. Zhu, S.-H. Xie, et Z.-P. Liu, « Nature of rutile nuclei in anatase-to-rutile phase transition », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 35, p. 11532-11539, 2015.

[84] C. Lavoie, M. Meunier, R. Izquierdo, S. Boivin, et P. Desjardins, « Large area excimer laser induced deposition of titanium from titanium tetrachloride », *Appl. Phys. A*, vol. 53, n° 4, p. 339-342, 1991.

[85] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, et D. W. Bahnemann, « Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis », *Chem. Rev.*, vol. 95, n° 1, p. 69-96, janv. 1995, doi: 10.1021/cr00033a004.

[86] H. Zhang et J. F. Banfield, « Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub> », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 15, p. 3481-3487, avr. 2000, doi: 10.1021/jp000499j.

[87] T. Viseu et M. Ferreira, « Morphological Characterization of TiO<sub>2</sub> Thin Films », *Vacuum*, vol. 52, p. 115-120, janv. 1999, doi: 10.1016/S0042-207X(98)00230-9.

[88] M. A. Henderson, « A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, n° 6, p. 185-297, juin 2011, doi: 10.1016/j.surfrep.2011.01.001.

[89] « Sol concentration effect on ZnO nanofibers photocatalytic activity synthesized by sol–gel dip coating method - IOPscience ». <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aa61cf/meta>.

[90] F. Bensouici, T. Souier, A. Iratni, A. A. Dakhel, R. Tala-Ighil, et M. Bououdina, « Effect of acid nature in the starting solution on surface and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> thin films », *Surf. Coat.*

- Technol.*, vol. 251, p. 170-176, juill. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.04.021.
- [91] G. Ruhi, O. P. Modi, A. S. K. Sinha, et I. B. Singh, « Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol–gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel », *Corros. Sci.*, vol. 50, n° 3, p. 639-649, mars 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2007.10.002.
- [92] O. Wiranwetchayan, S. Promnopas, T. Thongtem, A. Chaipanich, et S. Thongtem, « Effect of alcohol solvents on TiO<sub>2</sub> films prepared by sol–gel method », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 326, p. 310-315, oct. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.07.068.
- [93] M. Qian, A. Mcintosh Soutar, X. H. Tan, X. T. Zeng, et S. L. Wijesinghe, « Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel », *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 17, p. 5237-5242, juill. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.114.
- [94] Z. Feng, Y. Liu, G. E. Thompson, et P. Skeldon, « Sol–gel coatings for corrosion protection of 1050 aluminium alloy », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 10, p. 3518-3527, avr. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.01.074.
- [95] M. I. Khan, K. A. Bhatti, R. Qindeel, L. G. Bousiakou, N. Alonizan, et Fazal-e-Aleem, « Investigations of the structural, morphological and electrical properties of multilayer ZnO/TiO<sub>2</sub> thin films, deposited by sol–gel technique », *Results Phys.*, vol. 6, p. 156-160, janv. 2016, doi: 10.1016/j.rinp.2016.01.015.
- [96] M. Mrad, Y. Ben Amor, L. Dhouibi, et M. F. Montemor, « Corrosion prevention of AA2024-T3 aluminum alloy with a polyaniline/poly( $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane) bi-layer coating: Comparative study with polyaniline mono-layer feature », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 337, p. 1-11, mars 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.12.053.
- [97] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, et A. Matthews, « An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling », *Corros. Sci.*, vol. 45, n° 6, p. 1243-1256, juin 2003, doi: 10.1016/S0010-938X(02)00213-5.
- [98] L. Ćurković, H. O. Ćurković, S. Salopek, M. M. Renjo, et S. Šegota, « Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol–gel TiO<sub>2</sub> films », *Corros. Sci.*, vol. 77, p. 176-184, déc. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2013.07.045.
- [99] H. Xu, W. Liu, L. Cao, G. Su, et R. Duan, « Preparation of porous TiO<sub>2</sub>/ZnO composite film and its photocathodic protection properties for 304 stainless steel », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 301, p. 508-514, mai 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.02.114.

## ABSTRACT

Multilayer coatings based on TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles are deposited on deposited on 304 stainless steel substrates using the sol gel dip coating technique, followed by subsequent technique, followed by annealing at 450°C for 1h. The optical microscopy (OM) images show the presence of some streaks, holes, scratches and micro traces; more over the obtained coating present different colors, from grey to yellowish. The observations with the scanning electron microscope (SEM) indicate that the deposited films are smooth, uniform, with a low level of cracks. Corrosion tests have been performed, including potentiostatic (EIS) and potentiodynamic (Tafel plots). The corrosion performance of 304 stainless steel (304 SS) was evaluated in a 3% wt NaCl solution. The results obtained reveal that the multilayer thin film 1TiO<sub>2</sub>/1ZnO shows a remarkable improvement in corrosion protection performance, reaching a performance, reaching a very high protection efficiency of about 98%. This has been attributed to the double protective layer (TiO<sub>2</sub>-Tetragonal / ZnO-Hexagonal) preventing diffusion of corrosive ions through the substrate surface.

## RESUME

Les revêtements multicouches à base de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et ZnO de sont déposés sur des substrats d'acier inoxydable 304 en utilisant la technique solgel trempage-retrait, suivie d'un recuit à 450°C pendant 1h. Les images par microscopie optique (MO) montrent la présence de quelques stries, des trous, des rayures et des microtraces ; par ailleurs, le revêtement obtenu présentent différentes couleurs, du gris au jaunâtre. Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) indiquent que les films déposés sont lisses, uniformes, avec un faible niveau de fissures. Des tests de corrosion ont été réalisés, notamment potentiostatiques (EIS) et potentiodynamiques (tracés de Tafel). La performance de protection contre la corrosion de l'acier inoxydable 304 (304 SS) a été évaluée dans une solution de NaCl à 3% en masse. Les résultats obtenus révèlent que le film mince multicouche 1TiO<sub>2</sub>/1ZnO présente une amélioration remarquable de la performance de protection contre la corrosion, atteignant une efficacité de protection très élevée de l'ordre de 98%. Ceci a été attribué à la double couche protectrice (TiO<sub>2</sub>-Tétragonal/ZnO-Hexagonal) empêchant la diffusion des ions corrosifs à travers la surface du substrat

## الخلاصة

تم ترسيب الطلاءات متعددة الطبقات القائمة على جزيئات TiO<sub>2</sub> و ZnO النانوية على 304 ركائز من الصلب غير القابل للصدأ باستخدام نؤزيرة الغمس - إلرخراج نؤها عملبة النلدين عند 450 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة. نظهر صور المجر الضوئي (OM) وجود بعض الخطوط والنقوب والخدوش والنثار النؤزيرة ؛ نظهر ألوان مختلفة أكثر من الطلاء الذي تم الحصول عليه ، من الرمادي إلى المصفر. تشير الملاحظات باستخدام مجهر النخلبب الإلكتروني (SEM) إلى أن الغشبة المودعة لسرة وموحدة وذات مستوى منخفض من الشقوق. تم إجراء اختبارات الناكل ، بما في ذلك الجهد الديناميكي (EIS) والديناميكية المحملة (بيانات نانبل). تم نؤيم أداء الناكل للنوالذ المقاوم للصدأ 304 (SS 304) ني محلول 3% كلوريد الصوديوم 3 بالكتلة. كشرت النتائج التي تم الحصول عليها أن النبلم الرقيق منعدد الطبقات 1TiO<sub>2</sub>/1ZnO يظهر نحسنًا ملحوظًا ني أداء الحماية من الناكل ، حيث وصل إلى الأداء ، ووصل إلى كفاءة حماية عالية جدًا تبلغ حوالي 98%. نؤزى ذلك إلى الطبقة الواقة المزدوجة (TiO<sub>2</sub>-Tetragonal / ZnO-Hexagonal) التي تمنع انتشار الأيونات المسببة للناكل عبر سطح الركيزة.