

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
-ANNABA-



جامعة باجي مختار
- عنابة -

Faculté des Sciences de l'ingéniorat
Département de Métallurgie

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT en sciences

**Caractérisation des revêtements sol-gel à base de
nanoparticules de ZnO/TiO₂ sur support en acier
inoxydable 304. Application à l'anticorrosion.**

Par

Mr. Said BOUKERCHE

Soutenue le 07/10/2021

Devant le jury

Directeur de Thèse: Pr. Abdelaziz HIMOUR

Univ Badji Mokhtar Annaba

Président: Pr. Moussa ZAHZOUH

Univ Badji Mokhtar Annaba

Examineurs:

Pr. Hayette SAIFI

Univ Badji Mokhtar Annaba

Pr. Youcef KHELFAOUI

Univ Abderrahmane Mira Béjaia

Pr. Mohamed Chérif BENOUDIA

ENSMM Annaba

Dr. Louardi YANDJAH (MCA)

Univ Mohamed Chérif Messaadia

Souk Ahras

Année Universitaire : 2020 - 2021

DEDICACES

A la mémoire de mon père qui nous a quittés à jamais, et qui a tout fait pour que j'arrive à ce stade.

A ma mère

A ma petite famille

A ma grande famille

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur Abdelaziz HIMOUR, professeur à l'Université d'Annaba, de m'avoir accueilli au sein de son équipe, m'avoir confié cette étude de recherche et de l'avoir dirigé très judicieusement avec un grand intérêt et patience, sa rigueur scientifique et ses judicieux conseils m'ont permis de réaliser beaucoup de progrès.

Je témoigne une profonde reconnaissance à Monsieur Stefano BELLUCCI, premier chercheur à INFN-LNF, Frascati, Italie, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire, sa disponibilité et son amabilité sans oublier tous les membres de son équipe, Antonino Cataldo, Alessandro, Riccardo, leur gentillesse m'a permis de m'intégrer dans leur équipe avec beaucoup de fertilité. Du fond du cœur, je les remercie de m'avoir accompagné et soutenu dans les moments difficiles.

Mes sincères remerciements s'adresse à Monsieur Moussa ZAHZOUH, Professeur à l'université d'Annaba, de m'avoir accueilli dans son laboratoire de métallurgie et génie des matériaux LMGM, pour sa patience, pour le partage de ses connaissances sur le plan scientifique que morale, ses valeurs humaines exceptionnelles, pour ses conseils pertinents, pour l'accompagnement et précieux temps qu'il m'a réservés et pour avoir accepté de présider mon Jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Hayette SAIFI, Professeur à l'Université d'Annaba, pour m'avoir fait partager son expérience et savoir dans le domaine de corrosion et aussi pour l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Youcef KHELFAOUI, Professeur à l'université de Béjaia, Monsieur Mohamed Chérif BENOUDIA, Professeur à ENSMM d'Annaba et à Monsieur Louardi YANDJAH, MCA à l'université de Souk Ahras, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les membres examinateurs de ce jury.

Cette thèse a été réalisée par de nombreuses collaborations. J'en profite donc, de témoigner ma profonde reconnaissance et gratitude à Monsieur Mohamed BOUOUDINA, pour m'avoir accompagné, dirigé et encouragé le long de mon parcours de thèse, pour son temps précieux qu'il m'a réservé, pour m'avoir transmis ses connaissances dans le domaine de la nanotechnologie, pour sa grande sympathie et disponibilité, son soutien permanent et son regard précis sur le sujet.

J'adresse bien évidemment mes remerciements les plus profonds à Monsieur Fayçal BENSOUICI, Professeur à l'université de Boumerdes, de m'avoir accueilli et accompagné dans les meilleures conditions dans son laboratoire, pour son aide à l'élaboration et caractérisations de mes échantillons et aussi pour ses conseils avisés.

Je remercie chaleureusement mes collègues du Laboratoire d'ingénierie des surfaces LIS pour tous les bons moments passés ensemble pendant ces années au Laboratoire , je citerai particulièrement, Madame Pr. Sihem ABDERRAHMANE, directrice du laboratoire, Monsieur Pr. Nassereddine BELIARDOUH, Dr.Karima Abderrahim pour son aide à tests électrochimiques , Dr.Kheireddine BOUZID, Dr.Chemsseddine RAMOUL, Dr. Amel SEDIK, Amel Dr.GHARBI, Dr.Sihem OUCHENANE, Dr. Sameh ATHMANI, Dr. Amel OULABBAS, Mr. MEDJALDI Abdelaziz et tout les autres doctorants sans exception..

Une reconnaissance particulière à tous mes collègues de travail du lycée de Belkhir, Guelma, et Technicum Zentar Slimane de Bouchegouf, pour leur encouragement ininterrompu, en particulier Monsieur Mohamed GUEFFAF et Rafika CHORFIA, en lui souhaitant un prompt rétablissement.

Enfin, une pensée particulière à ma mère et ma petite famille, à mes amis, et à tous ceux qui m'ont inspiré et soutenu au cours de la réalisation de ce travail de thèse.

Résumé

Résumé

Les revêtements multicouches à base de nanoparticules de ZnO et de TiO₂ sont déposés sur des substrats d'acier inoxydable 304 et sur verre transparent en utilisant la technique sol-gel trempage- retrait, suivie d'un recuit à 450°C pendant 1h. L'analyse par diffraction des rayons X révèle des phases nanocristallines de ZnO et de TiO₂ pour tous les films multicouches, à l'exception du revêtement 1ZnO/1TiO₂ de nature amorphe. Les images par microscopie optique (MO) montrent la présence de quelques stries, des trous, des rayures et des microtraces ; par ailleurs, les revêtements obtenus 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. La topographie de la surface analysée par microscopie à force atomique (AFM) confirme le caractère lisse des revêtements; la rugosité est très faible : 0,764-5,166 nm. L'analyse par spectroscopie UV-visible indique que la bande interdite varie en fonction de la nature et de l'ordre des couches déposées; allant de la valeur 3,32 eV pour 1TiO₂/1ZnO jusqu'à la valeur 3,68 eV pour 2TiO₂/2ZnO. 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 1TiO₂/1ZnO 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 (TiO₂-Tétraogonal/ZnO-Hexagonal) empêchant la diffusion des ions corrosifs à travers la surface du substrat.

Abstract

Multilayered coatings based ZnO and TiO₂ nanoparticles are deposited onto 304 stainless steel and transparent glass substrates by using sol-gel dip-coating technique followed by subsequent annealing at 450°C for 1h. X-ray diffraction analysis (XRD) reveals nanocrystalline ZnO and TiO₂ phases for all multilayered films except 1ZnO/1TiO₂ with amorphous nature. Optical microscopy (OM) images show the presence of some streaks, holes, scratches and micro-traces; meanwhile the obtained coatings present different colors, from grey to yellowish. Scanning electron microscopy (SEM) observations indicate that the deposited films are smooth, uniform, with low level of cracks. Surface topography analyzed by atomic force microscopy (AFM) confirms the smoothness of the coatings; the roughness is very low 0.764–5.166 nm. UV–visible spectroscopy analysis indicates that the energy band gap varies according the nature and order of the deposited layers; 3.32 eV for 1TiO₂/1ZnO up to 3.68 eV for 2TiO₂/2ZnO. Corrosion tests were carried out, especially potentiostatic (EIS) and potentiodynamic (Tafel plots). The corrosion protection performance for stainless steel 304 (304 SS) has been evaluated in 3% wt NaCl solution. The obtained results reveal that the 1TiO₂/1ZnO multilayered thin film exhibits a remarkable improvement in corrosion protection performance; reaching a very high efficiency protection of 98%. This has been attributed to the double protective layer (TiO₂-Tetragonal/ZnO-Hexagonal) preventing the diffusion of corrosive ions through the surface.

ملخص

تم ترسيب الطلاءات متعددة الطبقات القائمة على أساس الجسيمات النانوية ZnO و TiO₂ على صفائح من الفولاذ المقاوم للصدأ 304 وعلى زجاج شفاف باستخدام تقنية الغمس-الإخراج ، متبوعًا بالتلدين عند الدرجة 450 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة. يكشف تحليل حيود الأشعة السينية عن مراحل بلورية نانوية من ZnO و TiO₂ لجميع الأفلام متعددة الطبقات باستثناء طلاء 1ZnO / 1TiO₂ ذي طبيعة غير بلورية. تظهر صور الفحص المجهرية البصري (OM) وجود بعض الخطوط والثقوب والخدوش والآثار الدقيقة ؛ علاوة على ذلك ، تظهر الطلاءات التي تم الحصول عليها أحيانًا مختلفة، من الرمادي إلى المصفر. تشير الملاحظات باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) إلى أن الطلاءات المتشكلة ناعمة و لها نفس الشكل وذات مستوى منخفض من الشقوق. تم تحليل تضاريس السطح بواسطة الفحص المجهرية للقوة الذرية (AFM) لتأكيد نعومة الطلاء ؛ الخشونة منخفضة جدًا: 0.764-5.166 نانومتر. يشير التحليل بواسطة التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية إلى أن النطاق الممنوع يختلف وفقًا لطبيعة وترتيب الطبقات المترسبة ؛ يتراوح من القيمة 3.32 eV لـ 1TiO₂/1ZnO إلى القيمة 3.68 eV لـ 2TiO₂ / 2ZnO. تم إجراء اختبارات التآكل ، ولا سيما التحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية (EIS) وبيانات تافيل. تم تقييم أداء الحماية من التآكل للفولاذ المقاوم للصدأ 304 (SS 304) في محلول كلوريد الصوديوم بنسبة 3٪ كتليا. النتائج التي تم الحصول عليها بينت أن الفيلم الرقيق متعدد الطبقات 1TiO₂ / 1ZnO يُظهر تحسناً ملحوظاً في أداء الحماية من التآكل، حيث وصل إلى كفاءة حماية عالية جداً تبلغ حوالي 98٪. يُعزى ذلك إلى الطبقة المزدوجة الواقية (ZnO - سداسي الشكل / TiO₂ - رباعي الشكل) التي تمنع انتشار الأيونات المسببة للتآكل عبر سطح الركيزة.

Sommaire

| | Page |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 01 |
| CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE | 03 |
| I.1 La corrosion | 06 |
| I.1.1 Problématique | 06 |
| I.1.2 Les différents types de corrosion | 06 |
| I.1.2.1 La corrosion uniforme ou générale | 06 |
| I.1.2.2 La corrosion localisée | 06 |
| I.1.2.3 Types de corrosion localisée | 07 |
| I.1.2.4 La corrosion par piqûre | 08 |
| I.1.2.4.1 La corrosion par piqûres sous les dépôts | 08 |
| I.1.2.4.2 La corrosion par piqûres dans les fissures | 08 |
| I.1.2.5 Corrosion sous contrainte | 09 |
| I.1.2.6 Corrosion induite par les microbes | 10 |
| I.1.2.7 La corrosion galvanique | 11 |
| I.1.2.8 La corrosion caverneuse | 13 |
| I.1.2.9 La corrosion par crevasse ou fissuration | 14 |
| I.1.2.10 La corrosion sélective | 15 |
| I.1.2.11 La corrosion-fatigue | 15 |
| I.1.2.12 La corrosion avec érosion | 15 |
| I.1.2.13 La corrosion atmosphérique | 15 |
| I.1.3 Protection contre la corrosion | 16 |
| I.1.3.1 Le choix des matériaux | 16 |
| I.1.3.2 La modification des milieux corrosifs | 16 |
| I.1.3.3 La désaération | 17 |
| I.1.3.4 Les inhibiteurs de corrosion | 17 |
| I.1.3.5 Les dépôts des films minces | 17 |
| I.1.3.5.1 Les dépôts en phase vapeur | 17 |
| * Le procédé CVD | 18 |
| * Le procédé PVD | 18 |
| i) Le processus thermique | 18 |

Sommaire

| | |
|---|----|
| ii) Le processus cathodique | 18 |
| iii) L'électrodéposition | 19 |
| I.1.3.5.2 Le procédé sol-gel | 19 |
| I.1.3.5.2.1 Généralités | 19 |
| I.1.3.5.2.2 paramètres mis en jeu dans le procédé sol-gel | 20 |
| I.1.3.5.2.3 Les avantages du procédé sol-gel | 21 |
| I.1.4 Nanotechnologie dans le domaine de l'anticorrosion | 22 |
| I.1.4.1 Définition de la nanotechnologie | 22 |
| I.1.4.2 Autre définition de la nanotechnologie | 23 |
| I.1.4.3 Propriétés des nanomatériaux | 23 |
| I.1.4.4 Les bases de la nanotechnologie | 24 |
| I.1.4.5 Application de la nanotechnologie | 25 |
| I.2 Méthodes de préparation des revêtements | 25 |
| I.2.1 Sol-gel dip-coating | 25 |
| I.2.2 Sol-gel spin-coating | 26 |
| I.2.3 Spray-coating | 27 |
| I.2.4 Brush-coating (pinceau) | 27 |
| I.3 Les nanoparticules de ZnO : Elaboration, Traitement, Propriétés et Applications | 27 |
| I.3.1 Introduction | 27 |
| I.3.2 Techniques d'élaboration | 28 |
| I.3.3 Propriétés cristallographiques de ZnO | 29 |
| I.3.4 Structure cristalline du ZnO | 32 |
| I.3.5 Application des films de ZnO | 33 |
| I.4 Les nanoparticules de TiO ₂ | 33 |
| I.4.1 Sources minérales | 33 |
| I.4.2 Structures cristallines | 34 |
| I.4.3 Applications | 35 |
| I.5 Nanocomposite (ZnO/TiO ₂) | 36 |
| I.6 Conclusion | 37 |

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

| | |
|---|----|
| II.1 Préparation des solutions de ZnO et TiO ₂ | 39 |
|---|----|

Sommaire

| | |
|--|----|
| II.2 Préparation de la surface de l'acier inoxydable | 39 |
| II.3 Appareillage et conditions de dépôt | 40 |
| II.4 Dépôt de films | 40 |
| II. 5 Méthodes d'analyses | 42 |
| II.5.1 Caractérisation morphologique | 42 |
| II.5.1.1 Microscopie optique | 42 |
| II.5.1.2 Microscopie électronique à balayage | 43 |
| II.5.2 Microscopie à force atomique | 44 |
| II.5.3 Diffraction des rayons X | 45 |
| II.5.4 Spectrophotométrie UV-Visible | 48 |
| II.5.5 Mesures électrochimiques | 50 |
| II.6 Conclusion | 53 |

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

| | |
|---|----|
| III.1 Caractérisations structurales des couches minces | 55 |
| III.1.1 Analyse par diffraction des rayons X | 55 |
| III.1.2 Observations en microscopie optique | 57 |
| III.1.3 Observations morphologiques par MEB | 59 |
| III.1.4 Analyse de la topographie de surface par AFM | 59 |
| III.2 Propriétés optiques | 62 |
| III.3 Essais de corrosion | 67 |
| III.3.1 Courbes de polarisation stationnaire | 68 |
| III.3.2 Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique | 70 |
| III.4 Conclusion | 76 |

CONCLUSION GENERALE 77

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 79

Liste des figures

Liste des figures

| Figure | Titre | Page |
|-------------|--|------|
| Figure I.1 | - Corrosion générale ou uniforme | 7 |
| Figure I.2 | - Corrosion par piqûres | 7 |
| Figure I.3 | - Corrosion par piqûre sous le dépôt | 8 |
| Figure I.4 | - Zoom sur la corrosion par piqûres | 9 |
| Figure I.5 | - Corrosion par piqûres dans les fissures | 10 |
| Figure I.6 | - Mécanisme du BRS sur l'acier | 11 |
| Figure I.7 | - Principe d'une cellule galvanique | 12 |
| Figure I.8 | - Corrosion galvanique | 13 |
| Figure I.9 | - Corrosion par Crevasse | 13 |
| Figure I.10 | - Schéma de la corrosion par crevasses dans l'eau de mer | 15 |
| Figure I.11 | - Les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel | 22 |
| Figure I.12 | - Les possibilités offertes par le procédé sol-gel: Application des nanotechnologies dans les sciences et la science de l'environnement | 23 |
| Figure I.13 | - Représentation picturale pour résumer les différents types et sous-types de nano-emballages alimentaires utilisés ainsi que leurs différentes applications | 23 |
| Figure I.14 | - Les possibilités d'applications en relation avec les propriétés des nanoparticules | 24 |
| Figure I.15 | - Feuille de graphène roulée en cylindre avec un alignement spécifique d'anneaux hexagonaux | 25 |
| Figure I.16 | - Principe du procédé sol-gel dip-coating | 26 |
| Figure I.17 | - Principe du procédé sol-gel spin-coating | 26 |
| Figure I.18 | - Représentation de la structure cristalline du ZnO orientée perpendiculaire à la surface du substrat | 29 |
| Figure I.19 | - Structures cristallines de ZnO : (a) rocksalt, (b) zinc blende et (c) würtzite | 29 |
| Figure I.20 | - Représentation schématique d'une structure würtzite de ZnO avec les constantes du réseau a et c | 30 |
| Figure I.21 | - Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de ZnO stœchiométrique | 32 |

Liste des figures

| | | |
|--------------|--|----|
| Figure I.22 | - Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO_6 de chacune des trois variétés cristallines courantes de TiO_2 : (a) rutile, (b) anatase, et (c) brookite. | 36 |
| Figure II.1 | - Dispositif utilisé pour réaliser les revêtements sol-gel par dip-coating | 41 |
| Figure II.2 | - Echantillons d'acier inoxydable 304 revêtus de films minces multicouches ZnO/TiO_2 | 42 |
| Figure II.3 | - Microscope optique Nikon ECLIPSE LV150N | 43 |
| Figure II.4 | - Principe du microscope électronique à balayage [4]. | 44 |
| Figure II.5 | - Microscope électronique à balayage à haute résolution (FEI QUANTA 250). | 45 |
| Figure II.6 | - Principe de la microscopie à force atomique | 46 |
| Figure II.7 | - Microscope à force atomique Asylum Research MFP3D d'Oxford Instrument | 46 |
| Figure II.8 | - Schéma du principe de la diffraction des rayons X. | 47 |
| Figure II.9 | - Diffractomètre Philips X'Pert. équipé du rayonnement $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). | 48 |
| Figure II.10 | - Configuration du spectrophotomètre. | 49 |
| Figure II.11 | - Transmission de la lumière par un film déposé sur un substrat transparent. | 50 |
| Figure II.12 | - Spectrophotomètre JASCO V-760 UV- visible utilisable dans la région spectrale UV-Vis-NIR (200-800) nm | 50 |
| Figure II.13 | - Potentiostat/Galvanostat, modèle PGSTAT302N contrôlé par un PC à l'aide du logiciel du système électrochimique général (GPES) fourni par AUTOLAB | 52 |
| Figure III.1 | - Diffractogrammes de rayons X de films minces de ZnO/TiO_2 déposés par la méthode sol-gel dip coating, recuits à $450^\circ\text{C}/1\text{h}$. | 55 |
| Figure III.2 | - Micrographies optiques acier inoxydable 304 après revêtement (a) ZnO/TiO_2 , (b) TiO_2/ZnO , (c) $2\text{ZnO}/2\text{TiO}_2$; (d) $2\text{TiO}_2/2\text{ZnO}$. | 58 |
| Figure III.3 | - Micrographies obtenues au MEB (a) l'acier inoxydable 304 non revêtu, b, c, d, e après revêtement (b) ZnO/TiO_2 , (c) TiO_2/ZnO , (d) $2\text{ZnO}/2\text{TiO}_2$, (e) $2\text{TiO}_2/2\text{ZnO}$. | 60 |

Liste des figures

| | | |
|---------------|--|----|
| Figure III.4 | - Micrographies obtenues au MEB au fort grossissement (a) l'acier inoxydable 304 non revêtu, b, c, d, e après revêtement (b) ZnO/TiO ₂ , (c) TiO ₂ /ZnO, (d) 2ZnO/2TiO ₂ , (e) 2TiO ₂ /2ZnO. | 61 |
| Figure III.5 | - Images AFM d'images (a) d'acier inoxydable 304 sans revêtement et après revêtement avec (b) ZnO/TiO ₂ , (c) TiO ₂ /ZnO, (d) 2ZnO/2TiO ₂ , (e) 2TiO ₂ /2ZnO. | 63 |
| Figure III.6 | - Spectres UV-visible des films minces multicouches ZnO/TiO ₂ déposés sur des substrats en verre : (a) transmission, (b) réflexion et (c) absorbance. | 65 |
| Figure III.7 | - Graphes de (a) $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) et (b) $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de (hv) de films minces multicouches ZnO/TiO ₂ déposés sur des substrats en verre. | 66 |
| Figure III.8 | - Les courbes de Tafel pour des films multicouches ZnO/TiO ₂ déposés sur un substrat en acier inoxydable SS 304 après 1h d'immersion dans une solution de NaCl 0.5 M. | 69 |
| Figure III.9 | - Courbes de spectroscopie d'impédances électrochimiques (S.I.E) de Nyquist des films multicouches ZnO/TiO ₂ déposés après 1h d'immersion dans NaCl 0.5 M. | 71 |
| Figure III.10 | - Circuits électriques équivalents des valeurs d'impédances: (a) acier inoxydable SS 304 nu et revêtu de 2(1ZnO/1TiO ₂), 2(1TiO ₂ /ZnO) et 2TiO ₂ /2ZnO, (b) 2ZnO/2TiO ₂ | 71 |
| Figure III.11 | - 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. 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. | 73 |

Liste des tableaux

Liste des tableaux

| Figure | Titre | Page |
|---------------|--|------|
| Tableau I.1 | Vitesse d'hydrolyse de différents alkoxydes en fonction de l'électronégativité et du nombre de coordination du métal correspondant. | 21 |
| Tableau I.2 | Paramètres physico-chimiques usuels de ZnO. | 31 |
| Tableau I.3 | Référence des données de la DRX du ZnO de la structure würtzite. | 32 |
| Tableau III.1 | Taille des cristallites et des microdéformations de ZnO/TiO ₂ | 56 |
| Tableau III.2 | Valeurs d'analyse AFM des films minces multicouches ZnO/TiO ₂ déposés sur des substrats en acier inoxydable SS 304. | 62 |
| Tableau III.3 | Paramètres de polarisation potentiostatique d'acier inoxydable 304 nu et revêtu de films minces multicouches de ZnO/TiO ₂ dans du NaCl 0,5 M | 68 |
| Tableau III.4 | Paramètres de polarisation potentiodynamique d'acier inoxydable 304 nu et revêtu de films minces multicouches de ZnO/TiO ₂ dans du NaCl 0,5 M | 72 |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'exposition des matériaux métalliques à des atmosphères agressives entraîne leur dégradation par le phénomène de corrosion, ayant pour conséquence l'arrêt et/ou la perte des équipements de production. L'utilisation de plus en plus large des métaux et alliages dans la vie moderne a incité 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. 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. Ces pertes pouvaient être plus élevées s'il n'y avait pas les solutions de protection appliquées actuellement, permettant de prolonger autant que possible la durée de vie des matériaux et des installations. Parmi ces solutions, les matériaux de substitutions, les revêtements métalliques, galvanisation, chromage, etc., les peintures, l'utilisation des inhibiteurs organiques/inorganiques et l'élaboration de nouveaux alliages à base de fer, riches en chrome et nickel résistants à la corrosion, à l'exemple des aciers inoxydables et la liste n'est pas exhaustive. En dépit de ces solutions, le phénomène de corrosion reste poser comme en témoigne la vulnérabilité des aciers inoxydables aux corrosions par piqûres (CPP) et caverneuse (CC) malgré leur caractère inoxydable. Dans le cadre de cette étude, l'acier inoxydable SS 304 a été choisi en vue d'améliorer son comportement vis-à-vis de ce type de corrosion en utilisant des revêtements nanométriques multicouches de type ZnO, TiO₂.

Le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface métal/milieu. Pour mieux préserver les matériaux métalliques de la corrosion, on emploie des techniques de protection adaptées. L'utilisation des inhibiteurs quand le milieu s'y prête ou 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, TiO₂, SiO₂, SnO₂.

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. Il existe une panoplie de techniques d'élaboration de revêtements. Parmi ces techniques, la voie sol-gel, qui permet d'obtenir des couches minces de haute pureté et d'une grande homogénéité. Elle est facile à mettre en œuvre et

Introduction générale

permet également de contrôler avec précision la morphologie des films. Le choix des couches minces s'appuie, à la fois, sur la taille nanométrique des particules et les propriétés physico-chimiques du matériau protecteur [1,2]. Les études portant sur la même thématique, menés jusqu'à ce jour, s'articulent essentiellement autour des revêtements constitués uniquement d'un seul type d'oxyde comme le ZnO [3-6], le TiO₂ [7-9] ou de multicouches dopées d'additifs métalliques [10,11].

L'originalité de ce travail de recherche, mené dans le cadre de cette thèse, réside dans l'élaboration et la caractérisation de revêtements constitués de multicouches alternées et superposées de ZnO en premier et de TiO₂ en second puis en ordre inversé TiO₂-ZnO. Le revêtement élaboré est constitué de quatre couches selon le protocole détaillé au chapitre II, en l'occurrence, quatre séries de revêtements de quatre couches selon les ordres suivants : **ZnO - TiO₂ - ZnO - TiO₂ * TiO₂ - ZnO - TiO₂ - ZnO * ZnO - ZnO - TiO₂ - TiO₂** et **TiO₂ - TiO₂ - ZnO - ZnO**.

Les solutions ont été préparées en utilisant, comme précurseurs le n-propoxyde de titane (Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄)-NPT (Alfa Aesar GmbH & Co KG, +98%) pour TiO₂ et l'acétate de zinc dihydraté (Zn(CH₃COO)₂, 2H₂O) (Fluka, >99.0%) pour ZnO.

Les couches ont été déposées sur le substrat choisi SS 304 afin d'étudier le caractère protecteur du revêtement contre la corrosion en utilisant les méthodes électrochimiques par spectroscopie d'impédance électrochimique et les courbes de Tafel et sur un substrat en verre transparent pour les caractérisations, structurale par diffraction X (DRX) et optique, par la spectroscopie UV-visible (absorbance, transmittance et réflectance).

Une caractérisation plus fine des dépôts a été complétée par microscopie optique (MO), microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM).

Les résultats obtenus montrent que la nature, le caractère nanométrique des dépôts et leurs propriétés électrochimiques s'avèrent efficaces pour la protection des aciers inoxydables contre la corrosion par piqûres (CPP) et caverneuse (CC).

La thèse est structurée en trois chapitres :

Le premier chapitre présente l'état de l'art de la corrosion des aciers inoxydables et une synthèse sur les différentes techniques de protection. Les revêtements multicouches ont été largement développés en particulier celles des oxydes métalliques ZnO et TiO₂. L'accent a été mis sur les propriétés structurales, morphologiques et physico-chimiques des oxydes. Les différentes méthodes de déposition ont été passées en revue en particulier la méthode sol-gel trempage- retrait (dip-coating) utilisée dans le cadre de cette étude.

Introduction générale

Le deuxième 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 troisième chapitre résume les résultats obtenus et leurs interprétations en références aux travaux antérieurs publiés relativement récemment.

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

CHAPITRE I :
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Synthèse bibliographique

| | |
|---|-----------|
| I.1. La Corrosion | 6 |
| I.1.1. Problématique | 6 |
| I.1.2. Les Différents types de corrosion | 6 |
| I.1.2.1. La Corrosion uniforme ou générale | 6 |
| I.1.2.2. La Corrosion localisée | 6 |
| I.1.2.3. Types de corrosion localisée | 7 |
| I.1.2.4. La corrosion par piqûre | 8 |
| I.1.2.4.1. La corrosion par piqûre sous les dépôts | 8 |
| I.1.2.4.2. La corrosion par piqûres dans les fissures | 8 |
| I.1.2.5. Corrosion sous contrainte | 9 |
| I.1.2.6. Corrosion induite par les microbes | 10 |
| I.1.2.7. La corrosion galvanique | 11 |
| I.1.2.8. La corrosion caverneuse | 13 |
| I.1.2.9. Corrosion par crevasse ou fissuration | 14 |
| I.1.2.10. La corrosion sélective | 15 |
| I.1.2.11. La corrosion- fatigue | 15 |
| I.1.2.12. La corrosion avec érosion | 15 |
| I.1.2.13. La corrosion atmosphérique | 15 |
| I.1.3. Protection contre la corrosion | 16 |
| I.1.3.5.1. Les dépôts en phase vapeur | 17 |
| I.1.3.5.2. Le procédé sol-gel | 19 |
| I.1.4. Nanotechnologie dans le domaine de l'anticorrosion | 22 |
| I.1.4.1 Définition de la Nanotechnologie | 22 |
| I.1.4.2 Autre définition de la nanotechnologie | 23 |
| I.1.4.3 Propriétés des nanomatériaux | 24 |
| I.1.4.4 Les bases de la nanotechnologie | 25 |
| I.1.4.5 Application de la Nanotechnologie | 25 |
| I.2. Méthodes de préparation des revêtements | 26 |
| I.2.1. Sol-gel dip-coating | 26 |
| I.2.2. Sol-gel spin-coating | 26 |
| I.2.3. Spray coating | 27 |
| I.2.4. Brush-coating (pinceau) | 27 |

Chapitre I : Synthèse bibliographique

| | |
|---|-----------|
| I.3. Les nanoparticules de ZnO : Elaboration, Traitement, Propriétés et Applications | 27 |
| I.4. Les nanoparticules de TiO₂ | 34 |
| I.5. Nanocomposite (ZnO/TiO₂) | 37 |
| I.6. Conclusion | 37 |

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. La Corrosion

I.1.1. Problématique

La corrosion englobe toutes les réactions se produisant à l'interface métal/environnement. Elle est très souvent néfaste, provoquant la dégradation des pièces et des ouvrages métalliques ayant pour conséquence des pertes économiques importantes. Elle peut être uniforme ou localisée; les propriétés des matériaux se trouvent ainsi altérées. Afin de trouver un palliatif à ces inconvénients, de nombreuses études ont été menées ayant permis de réduire en partie ses effets [12, 13]. De nos jours, les scientifiques n'ont eu de cesse de se pencher sur ce sujet en menant des travaux de recherche permettant d'apporter de nouvelles solutions soit par l'innovation de nouveaux matériaux soit par des moyens de protection tels que des revêtements, ou de inhibiteurs.

Le présent travail de recherche est dédié à la protection d'un acier inoxydable AISI 304 par dépôts sol- gel de couches minces à base de nanoparticules ZnO/TiO₂.

I.1.2. Les Différents types de corrosion

La corrosion des matériaux métalliques peut se développer suivant différents processus caractéristique à chaque type [14]. Ils ont pour effet d'altérer les propriétés des matériaux métalliques et de réduire globalement leur durée de vie. La prévention et le contrôle de la corrosion passe obligatoirement par l'identification et la gravité du type de corrosion à l'origine de cette dégradation. Les piqûres et la fissuration par corrosion sous contrainte sont qualifiées par leur gravité et leur dégradation accrue des pièces métalliques, parmi elles la rupture inopinée des pièces travaillant en fatigue. De ce fait chaque type nécessite une méthode de prévention et de contrôle spécifique.

I.1.2.1. La Corrosion uniforme ou générale

La corrosion uniforme se produit sur la plupart des matériaux métalliques non protégés en s'étalant sur la totalité de la surface. La figure I.1 montre l'exemple d'une pièce métallique exposée à des solutions agressives provoquant une corrosion étendue et uniforme. La couche formée présente des épaisseurs variables [15,16].

I.1.2.2. La Corrosion localisée

Une corrosion localisée est très souvent confinée à des zones restreintes. Ce type de corrosion ne peut être mesuré par la perte de poids ou de la diminution de l'épaisseur. Elle est décelée par des observations métallographiques et/ou des mesures électrochimiques [17].

Chapitre I : Synthèse bibliographique



Figure I.1 Corrosion générale ou uniforme

La figure I.2 montre un exemple de corrosion par piqûres dans une conduite de transfert de produits chimiques (généralement inflammables). La corrosion localisée se propage en profondeur rapidement dans le métal. En effet, le taux de corrosion localisée est souvent plus élevé que le taux de corrosion provoqué par la corrosion générale et peut être à l'origine de beaucoup d'incidents (explosions ou incendies).



Figure I.2 Corrosion par piqûres

I.1.2.3. Types de corrosion localisée

Les types de corrosion localisée sont nombreux, on peut citer :

- ✓ La corrosion par piqûres
- ✓ Fissuration par corrosion sous contrainte
- ✓ Corrosion induite par les microbes
- ✓ Corrosion galvanique
- ✓ Corrosion caverneuse
- ✓ Corrosion par crevasse ou fissuration

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- ✓ Corrosion avec érosion
- ✓ Corrosion atmosphérique

I.1.2.4. La corrosion par piqûre

Ce type de corrosion se présente sous deux formes: Corrosion par piqûre sous les dépôts et Corrosion par piqûre dans les fissures.

I.1.2.4.1. La corrosion par piqûre sous les dépôts

Plusieurs alliages, tels que l'acier inoxydable et l'alliage de nickel, forment à leur surface une couche fine d'oxyde passive et transparente. Cette couche passive est généralement une barrière protectrice entre le métal de base et le milieu corrosif. Cependant, la solution chimique peut interagir avec la couche passive, provoquant ainsi une interaction dynamique. La couche est dégradée par le milieu corrosif et se reforme rapidement avec l'oxygène dissous dans la solution.

Les dépôts non poreux sur les surfaces métalliques peuvent restreindre ou même empêcher l'oxygène d'atteindre la surface du métal, bloquant ainsi le reformage de la couche d'oxyde passive et pouvant provoquer une corrosion par piqûres sous le dépôt. La figure 1.3 montre la section d'un tuyau en acier inoxydable utilisé pour transférer un liquide visqueux. Le tuyau, carbonisé par une flamme, a formé des dépôts non poreux sur la paroi du tuyau qui ont privé l'acier inoxydable d'oxygène (pour reconstituer sa couche passive), ce qui provoque une corrosion rapide par piqûres [18].

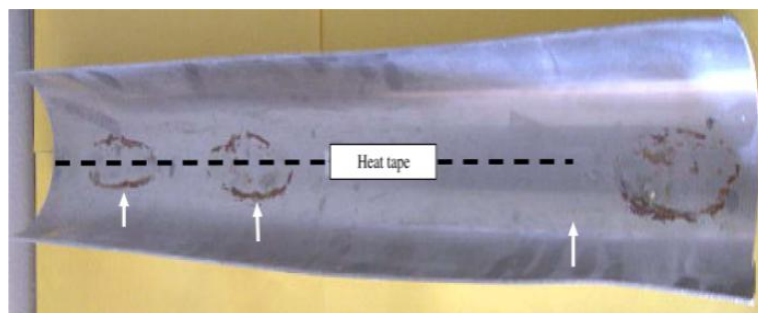


Figure I.3 Corrosion par piqûre sous le dépôt

La conduite a été perforée sous dépôts comme le montre la figure I.4 avec agrandissement de l'image.

I.1.2.4.2. La corrosion par piqûres dans les fissures

La corrosion des fissures se caractérise par une corrosion générale rapide associée à une corrosion par piqûres à l'intérieur de la fissure.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

La figure I.5 montre une section de tuyau en acier inoxydable d'un réservoir de stockage de liquides chimiques. Les flèches indiquent les endroits où la corrosion par piqûres est importante le long du bord. Le liquide stocké a diffusé dans les fissures et a provoqué une grave corrosion des fissures.

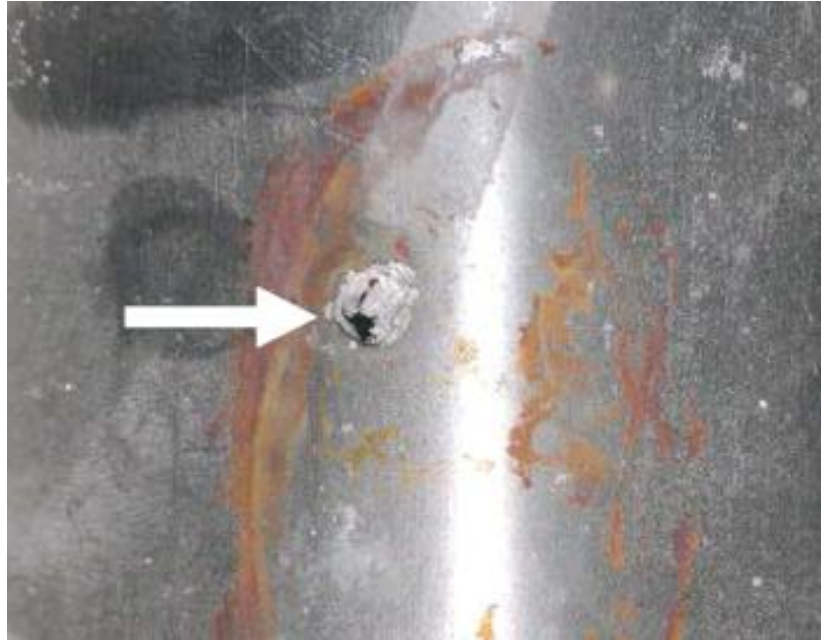


Figure I.4 Zoom sur la corrosion par piqûres

I.1.2.5. Corrosion sous contrainte

La fissuration par corrosion sous contrainte est la rupture fragile due à une contrainte de traction constante, relativement faible, d'un alliage exposé à un environnement corrosif. Elle est provoquée par l'action combinée de l'environnement corrosif et d'une contrainte de traction. Elle est essentiellement étudiée sur des alliages et elle a été observée sur des métaux purs (Fe et Cr) où elle semble être associée à des impuretés aux joints de grains [19]. Lorsque les aciers inoxydables sont en contact avec un environnement aqueux, le film passif constitué d'oxyde de chrome est hydraté [20]. Cependant, le film passif peut être détruit localement à certains endroits en raison de :

- i) L'affaiblissement du film passif à des hétérogénéités dans le matériau, par exemple des inclusions, des précipités, des phases ou des joints de grain.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

ii) De la séparation d'espèces agressives dans l'environnement à certains endroits de la surface du matériau, par exemple l'accumulation d'ions chlorure à la rugosité de la surface. Cette rupture locale du film passif conduit à de différentes formes de corrosion localisée, par exemple la corrosion par piqûres et la corrosion sous contrainte. En raison des différences de composition chimique des aciers inoxydables, la composition du film passif change également pour différents types d'aciers inoxydables. Toutefois, le chrome reste le constituant dominant du film passif, ce qui assure la protection de la surface du film.

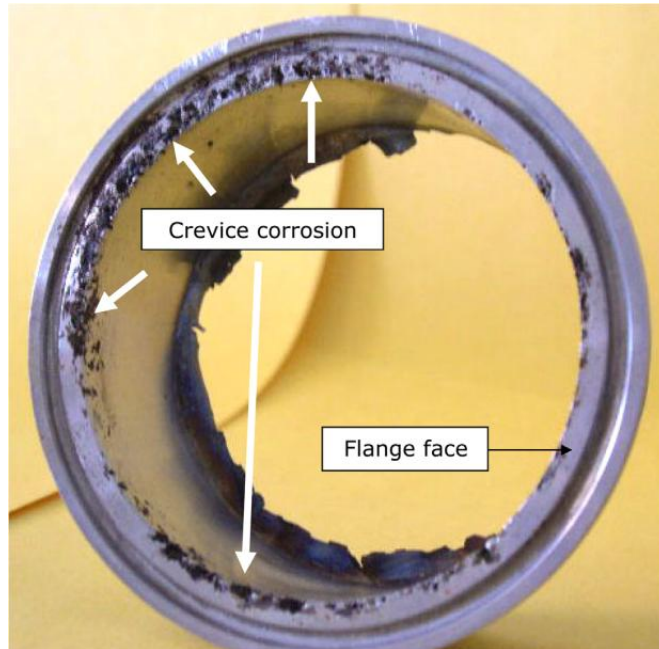


Figure I.5 Corrosion par piqûres dans les fissures

I.1.2.6. Corrosion induite par les microbes

La corrosion microbiologique dégrade le métal par des organismes biologiques tels que les bactéries. Les bactéries réductrices de sulfate (BRS) sont un type de corrosion induite par des micro-organismes. La présence de ce type de corrosion est couramment constatée dans l'industrie du pétrole et du gaz, dans des endroits aussi profonds que les puits des usines pétrolières situées en pleine mer, y compris dans les raffineries. Elle peut se produire dans n'importe quel environnement aqueux ou sol et constitue un problème majeur dans les installations de l'industrie pétrolière et gazière en raison de la nature omniprésente des microbes et des sous-produits corrosifs dans les pipelines [21]. La présence du BRS dans le pétrole brut sous forme de microbes utilise le sulfate pour générer le sulfure d'hydrogène corrosif (H_2S) [22], utilise l'hydrogène pour corroder le métal et dépoliarise sa surface en raison du sulfure d'hydrogène produit (Fig. I.6) [23].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

La corrosion, considérée comme processus électrochimique, est dans 30 à 50 % des cas causés ou accélérés par des activités microbiologiques. Dans ce cas, on parle de biocorrosion. Elle cause des problèmes de corrosion à des endroits souvent inattendus et se développe 10 à 100 fois plus vite que la corrosion normale. La biocorrosion occupe une part importante dans la prise en charge de la maintenance des pipelines et des réservoirs de stockage.

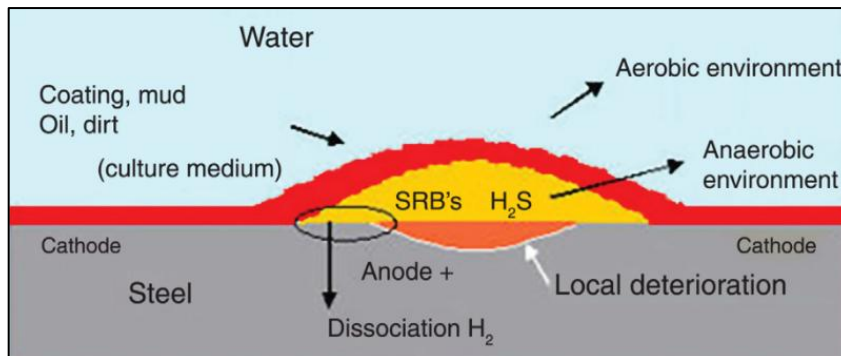


Figure I.6 Mécanisme du BRS sur l'acier [23]

Les conditions environnementales dans le système d'eau, en l'occurrence la concentration d'oxygène, le pH, la température et le débit, étaient optimales pour les bactéries oxydant le soufre. Ces micro-organismes transforment les composés du soufre en sulfate. Ils peuvent se multiplier dans des milieux de pH de 2,0 à 8,5. La plupart des espèces se développent dans un intervalle de pH 5 à 8.

I.1.2.7. La corrosion galvanique

La corrosion galvanique se produit quand deux métaux différents sont mis dans un même milieu liquide, l'exemple du fer mis en contact avec le laiton et le cuivre. L'archéologie marine montre de cas similaires de corrosion galvanique dans des épaves d'anciens navires. Elle n'est pas généralisée comme la corrosion par piqûres, mais très localisée dans la zone de contact.

La corrosion galvanique fonctionne comme une batterie construite de deux électrodes :

- la cathode, où a lieu la réaction de réduction,
- l'anode, où a lieu la réaction de l'oxydation.

Ces deux électrodes sont plongées dans un électrolyte, qui peut être une solution acide diluée (acide sulfurique), ou une solution saline (sulfate de cuivre). Les deux électrodes sont reliées à l'extérieur par un circuit électrique qui assure la circulation des électrons. Dans la solution, le

Chapitre I : Synthèse bibliographique

transport du courant électrique se fait par le mouvement des ions. Le liquide fournit ainsi une jonction ionique (Figure I.7).

La figure I.7 montre une cellule dans laquelle l'électrolyte est une solution diluée d'acide sulfurique H_2SO_4 où se libèrent les ions H^+ responsables de l'acidité du milieu. Les réactions électrochimiques suivantes se produisent comme suit:

L'anode de zinc s'oxyde : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Sur la cathode de cuivre, les protons H^+ sont réduits: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

La réaction totale est la suivante: $Zn + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + H_2$

Cette cellule produit de l'électricité en consommant du zinc qui se précipite sous forme d'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$). Trois conditions doivent être réunies simultanément pour qu'une telle cellule fonctionne :

- Les métaux qui forment les deux électrodes soient de natures différentes.
- La présence d'un électrolyte.
- La connectivité électrique.

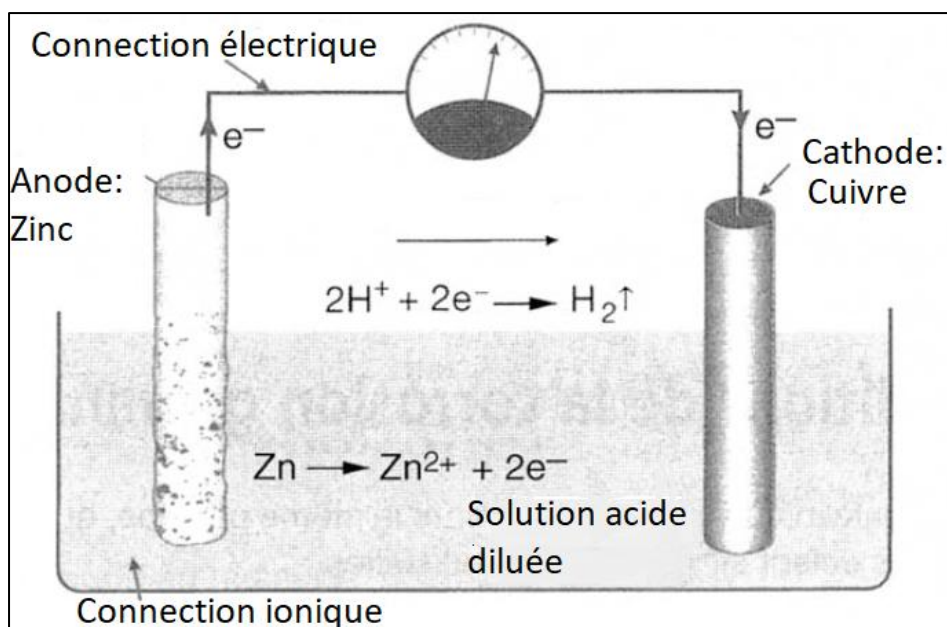


Figure I.7. Principe d'une cellule galvanique

Le système fonctionne de telle manière que le courant total anodique est égal au courant total cathodique. Les courants de corrosion des deux métaux sont profondément modifiés. Le métal le plus noble voit sa corrosion diminuer, tandis que l'inverse se produit pour le métal le moins noble.

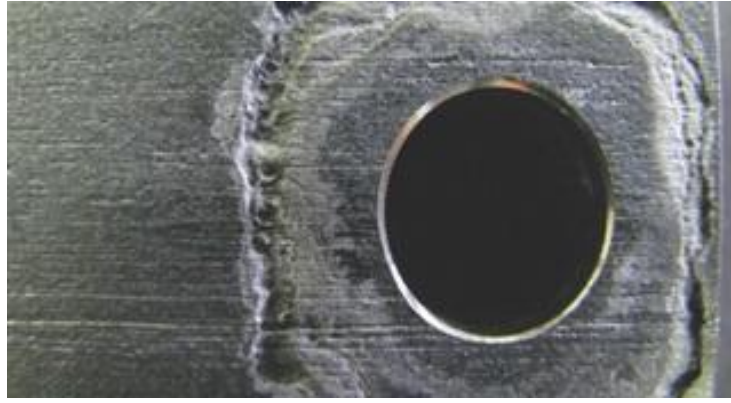


Figure I.8. Corrosion galvanique

I.1.2.8. La corrosion caverneuse

Tout comme la corrosion par piqûres, la corrosion caverneuse commence avec la dégradation de la couche d'oxyde qui protège l'acier inoxydable et se poursuit avec la formation de cavités peu profondes. Cependant, comme son nom l'indique, la corrosion caverneuse se produit dans des anfractuosités et non à la surface.

Dans un système fluide, des anfractuosités sont généralement présentes entre les tubes et les supports ou les colliers qui les soutiennent, entre deux tronçons de tube adjacents ou sous la boue ou les dépôts qui ont pu s'accumuler sur des surfaces. Pratiquement inévitables, ces anfractuosités, lorsqu'elles sont étroites, constituent l'un des principaux dangers pour l'intégrité des aciers inoxydables. La corrosion caverneuse se produit lorsque de l'eau de mer s'introduit dans une anfruosité où elle crée un milieu chimiquement agressif où les ions responsables de la corrosion ne peuvent s'extraire. Dans ces conditions, la surface à l'intérieur de l'anfruosité se corrode à un rythme accéléré.

Il convient de souligner le fait que la corrosion caverneuse peut se produire à des températures plus basses que la corrosion par piqûres.

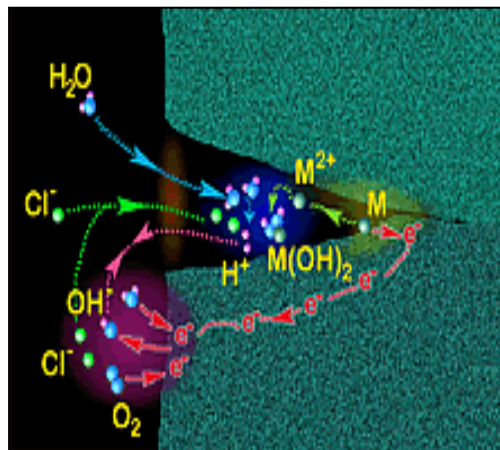


Figure I.9. Corrosion par Crevasse

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1.2.9. Corrosion par crevasse ou fissuration

La corrosion par crevasse ou fissuration est une autre forme de corrosion localisée. Elle se produit généralement dans les zones situées sous des dépôts où l'accès au milieu environnant est limité. Elle est causée par le contact entre métaux ou métaux / non-métaux, à l'exemple des joints, des raccords et des articulations. Elle peut également se produire sur les rondelles, sous les contre-écrous, sur les grains de sable, sous les films de protection appliqués et sur les poches formées par les joints filetés.

Cette forme de corrosion est causée par la rétention d'humidité dans la crevasse. Cette dernière ne pouvant s'évaporer favorise, sur de longues périodes, la dégradation du métal dans les interstices. Elle est généralement appelée "corrosion filiforme". Elle peut éventuellement se produire dans les alliages métalliques.

La possibilité d'apparition de la corrosion par crevasse dans les alliages métalliques a retenu l'attention des chercheurs. Certains travaux affirment que la corrosion par fissuration ne pourrait pas se produire dans les alliages de magnésium [24,25] bien qu'une forme d'attaque se produisant aux interstices étroits ("crevasses") semblent être similaires à la corrosion par fissuration, il ne s'agit pas d'une véritable corrosion par crevasse. En fait, on appelle généralement cela la "corrosion filiforme", qui est une forme particulière de corrosion par crevasse, ce qui prouve que la corrosion par crevasse pourrait éventuellement se produire dans les alliages de magnésium. [26, 27].

La corrosion par crevasse ou filiforme est causée par des cellules galvaniques actives qui se forment à la surface du métal en raison de la formation de films minces d'oxyde sur une surface de forme irrégulière. Les parties métalliques recouvertes d'oxyde jouent le rôle de cathodes, tandis que les parties non recouvertes agissent comme des anodes [28].

Par ailleurs dans les alliages de cuivre (bronze en particulier), la corrosion par crevasse paraît principalement liée à la différence de concentration d'ions cuivrriques [29]. Elle se produit alors dans la région, où la concentration d'ion cuivre est plus faible : la partie extérieure de l'interstice se corrode. Les alliages à base de nickel sont aussi attaqués par la corrosion par fissuration induite par les ions chlorure, ce type d'attaque est pratiquement le même que la corrosion par piqûres d'un point de vue électrochimique [30,31].

La corrosion caverneuse se produit en général dans des solutions corrosives, mais aussi dans les solutions neutres.

Comme ce type de corrosion est très général, il est possible de l'éviter en intervenant au niveau de la conception des structures par les conditions géométriques.[32].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1.2.10. La corrosion sélective

Ce mode de corrosion apparaît pour certaines nuances d'alliages dont les éléments de base sont caractérisés par des potentiels électrochimiques différents. Les exemples les plus spectaculaires de corrosion sélective se manifestent dans les laitons (Zn-Cu). Le métal le moins noble (Zn) s'oxyde préférentiellement au cuivre, on assiste alors à une désinsification du laiton. Dans ce cas le laiton se colore en rouge ; il devient poreux et très fragile, sans que les dimensions de la pièce ne soient modifiées.

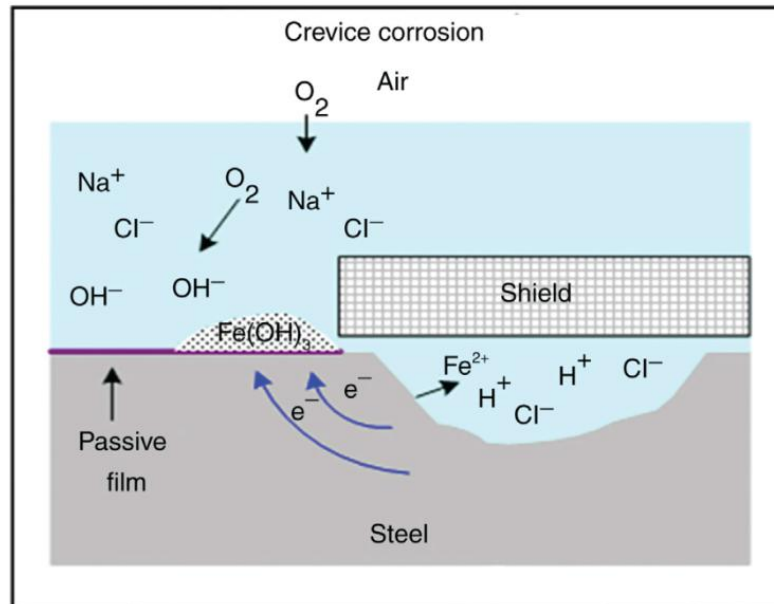


Figure I.10. Schéma de la corrosion par crevasses dans l'eau de mer [28].

I.1.2.11. La corrosion-fatigue

Ce type de corrosion est une fissuration du métal, provoquée par l'effet d'une attaque par le milieu agressif associée à de tensions mécaniques externes répétées.

I.1.2.12. La corrosion avec érosion

Dans ces conditions, l'abrasion du métal, due au mouvement du liquide ou des particules solides, accélère la corrosion par arrachement du revêtement protecteur et la mise à nu du métal.

I.1.2.13. La corrosion atmosphérique

La corrosion atmosphérique désigne la réaction de l'oxygène de l'air à température ambiante avec un métal lorsque l'humidité et les polluants forment une substance électrolytique en surface. La vitesse de corrosion atmosphérique dépend des vitesses des réactions anodiques et cathodiques aux interfaces métal-électrolyte et oxyde-électrolyte,

Chapitre I : Synthèse bibliographique

comparable à la corrosion en milieu liquide. Il n'y a pas d'évacuation des produits de corrosion par l'électrolyte. Ce dernier peut éventuellement s'évaporer complètement lors des phases de séchage pour se reformer lors des périodes d'humidité élevée. La corrosion atmosphérique dépendra étroitement des polluants présents dans l'air ambiant et de son degré d'humidité. Dans le cas de corrosions galvanique, caverneuse, par piqûres, il y a formation d'une pile de corrosion. Une pile de corrosion se forme lorsque deux parties d'une structure possèdent un potentiel électrique différent. La différence de potentiel résulte souvent des hétérogénéités du matériau ou du milieu environnant. La surface de l'acier est alors constituée d'une multitude de micro-piles, où les électrons sont transférés des zones cathodiques vers les zones anodiques.

I.1.3. Protection contre la corrosion

La protection contre la corrosion peut se faire de différentes manières où il est possible d'agir sur la nature du matériau (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), ou sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur le milieu environnant (inhibiteurs de corrosion).

I.1.3.1 Le choix des matériaux

Le choix des matériaux métalliques peut être fait en se basant sur leur :

- Domaine d'immunité, tels que les métaux nobles, à l'exception du cuivre et du nickel qui pourraient se comporter comme tel lorsqu'ils sont utilisés en milieux proches de la neutralité et/ou faiblement oxydants (milieux désaérés).
- Domaine de passivité, cas le plus courant où il faut prendre des mesures préventives des risques de corrosion localisée.
- Domaine d'activité, où il faut prévoir des mesures de protection.

I.1.3.2 La modification des milieux corrosifs

Il s'agit de modifier les milieux environnants en les rendant moins agressifs tout en préservant leurs fonctions essentielles. En général, cette modification se fait par l'élimination de l'oxygène dissous, ou par l'addition d'inhibiteurs. Il arrive souvent que l'on modifie le pH ou les caractéristiques du milieu. Dans l'industrie du traitement de l'eau la plupart de ces techniques sont utilisées dans les circuits de refroidissement fermés ou semi-fermés.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1.3.3 La désaération

Elle consiste à rendre le milieu moins oxydant en supprimant la réaction cathodique de réduction de l'oxygène: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

En l'absence de tout autre oxydant, elle entraîne une baisse du potentiel de corrosion. Elle est appliquée surtout aux matériaux non passivables à l'exemple de l'acier au carbone. C'est le principe de fonctionnement des circuits de refroidissement fermés. En milieu neutre chloruré, elle peut également garantir la résistance à la corrosion localisée des alliages passivables.

I.1.3.4 Les inhibiteurs de corrosion

D'après la National Association of Corrosion Engineers (NACE) "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [33].

La diminution de la vitesse de corrosion a lieu lorsque les réactions chimiques ou électrochimiques seront limitées en agissant sur les processus anodique et/ou cathodique, ou bien en modifiant l'agressivité de l'électrolyte à l'interface matériau/milieu [34].

La protection par un inhibiteur de corrosion peut être permanente ou temporaire [35]. Un bon inhibiteur de corrosion doit présenter plusieurs caractéristiques à savoir:

- La diminution de la vitesse de corrosion d'un métal sans affecter ses caractéristiques physiques ;
- L'efficacité à faible concentration et une stabilité en présence des autres constituants du milieu à différentes températures d'utilisation ;
- La conformité aux normes en matière de toxicité ;
- Le prix ;

Le choix judicieux des inhibiteurs de corrosion se fait sur la base de la connaissance de leurs mécanismes d'action [36].

I.1.3.5 Les dépôts de films minces

I.1.3.5.1. Les dépôts en phase vapeur

Il existe plusieurs procédés de déposition en phase vapeur pour la synthèse des couches minces :

Chapitre I : Synthèse bibliographique

✓ Le procédé CVD

Le dépôt chimique en phase gazeuse CVD (Chemical Vapor Deposition) est un procédé de dépôt sous vide à partir de précurseurs gazeux qui réagissent au contact de la surface du substrat en formant des couches minces. Il existe plusieurs types de CVD dont les dépôts métallo-organiques en phase vapeur MOCV (Metalorganic Chemical Vapour Deposition) [37] et les dépôts par couches atomiques ALD (Atomic Layer Deposition) [38].

Ces méthodes sont difficiles à mettre en œuvre de par la complexité de leur installation en l'occurrence le système de sécurité des conduites de gaz et la toxicité des précurseurs organométalliques. A cela s'ajoute le coût exorbitant de l'installation et la difficulté de la stabilité des précurseurs.

Les films minces obtenus ne nécessitent pas de recuit de cristallisation en raison des réactions chimiques thermiquement activées. La température d'activation est de l'ordre de 400 °C pour des vitesses de dépôts d'environ 1 µm / heure [39].

✓ Le procédé PVD

L'avantage du processus physique **PVD** (Physical Vapor Deposition) réside dans le fait de déposer non seulement des films des alliages métalliques et des composés mais aussi des céramiques, des semi-conducteurs et des polymères. Les couches obtenues sont denses. Le procédé est facile à contrôler et exempt de pollution. Cette technologie est largement appliquée dans l'industrie, l'aérospatial, l'électronique, l'optique et la mécanique. Les processus PVD regroupe principalement:

i) Le processus thermique

Ce processus consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé sur le substrat par condensation. Il peut se faire par thermo-évaporation (effet Joule [40], faisceau d'électrons de forte énergie [41]), par implantation d'ionique [42], par ablation laser PLD (Pulsed Laser Deposition) [43] et par jets de molécules MBE (Molecular Beam Epitaxy) [44].

ii) La pulvérisation cathodique

Son principe consiste à bombarder la cible du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Les particules arrachées viennent se déposer sur le substrat par l'action d'une différence de potentiel établie entre la cible et le substrat.

La pulvérisation cathodique reste la technique la plus utilisée en micro-électronique. Les couches obtenues ne nécessitent pas de traitement thermique. Elle est mieux adaptée pour

Chapitre I : Synthèse bibliographique

la réalisation de capteurs où la maîtrise de la morphologie de la couche, tributaire de la température, est de rigueur.

iii) L'électrodéposition

L'électrodéposition chimique ECD (Electrical Chemical Deposition) est une méthode polyvalente, qui permet d'obtenir des films minces d'alliages métalliques, pouvant servir de précurseurs. Le procédé est réalisable à température ambiante. L'équipement est peu coûteux. L'efficacité de l'électrodéposition avoisine les 100% quand on utilise des électrolytes stables de longue durée de vie [45].

Le dispositif de l'électrodéposition est composé d'une cellule d'électrolyse, constituée d'une paire d'électrodes (anode et cathode), d'un bain électrolytique, d'une source de courant continu et des instruments de mesures électriques ampèremètre/voltmètre [46]. La réduction et l'oxydation se produisent respectivement à la cathode et à l'anode. La cathode est le substrat conducteur sur lequel l'électrodéposition doit être effectuée; l'anode peut être soit soluble, soit inerte. L'ensemble des réactions qui ont lieu pendant l'électrolyse peut être représenté par les équations suivantes:



Les réactions impliquées dans le processus de décharge des ions sous l'influence d'un champ électrique sont :

- le transport des ions hydratés vers la surface de la cathode,
- l'alignement des molécules d'eau dans la couche de diffusion,
- l'élimination des molécules d'eau dans la couche de Helmholtz,
- la décharge suivie de l'adsorption des ions à la surface de la cathode sous forme d'ad-atomes,
- la diffusion en surface et l'incorporation des ad-atomes dans le réseau cristallin au point de croissance [46].

I.1.3.5.2. Le procédé sol-gel

I.1.3.5.2.1. Généralités

Il existe une très grande variété de techniques d'élaboration de nanomatériaux. Parmi ces techniques, la voie sol-gel, qui présente un intérêt certain car elle permet de produire des revêtements à la fois de très grande pureté et homogénéité. Elle permet aussi de contrôler

Chapitre I : Synthèse bibliographique

avec précision la morphologie des objets synthétisés. Ce processus est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebellen, qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium [47]. 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 [48,49]. 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 α -hydroxycarboxyliques, 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 polyestérification des chélates [50]. 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.

I.1.3.5.2.2. 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:

- **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 1 illustre l'évolution des vitesses d'hydrolyse de quelques alkoxydes en fonction de l'électronégativité et le nombre de coordination de chaque métal [51].

- **La nature du groupe alkyl (-C_nH_{2n-1}):** L'augmentation de l'encombrement stérique du groupe alkyl entraîne le ralentissement de la réaction d'hydrolyse [52,53]. Lorsque

Chapitre I : Synthèse bibliographique

l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente, la coordinance du métal diminue [54].

Tableau I.1. Vitesse d'hydrolyse de différents alkoxydes en fonction de l'électronégativité et du nombre de coordination du métal correspondant [50].

| Alkoxyde | Electronégativité | Nombre de coordination N | Vitesse d'hydrolyse |
|-------------------------|-------------------|--------------------------|---------------------|
| Ti(O-i-Pr) ₄ | 1,32 | 6 | Rapide |
| Zr(O-i-Pr) ₄ | 1,33 | 6 | Rapide |
| VO(O-i-Pr) ₄ | 1,56 | 6 | Rapide |
| Si(O-i-Pr) ₄ | 1,74 | 4 | Lente |
| Sn(O-i-Pr) ₄ | 1,89 | 6 | Rapide |
| PO(O-i-Pr) ₄ | 2,11 | 4 | Pas d'hydrolyse |

- 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 constantes diélectriques faibles, tels que le toluène, accélère la gélification [55,56]. Le contrôle du temps de gélification dans ce cas est possible via l'addition d'un alcool.

I.1.3.5.2.3. Les Avantages du procédé sol-gel :

Comparativement à d'autres méthodes de synthèse, la méthode sol-gel reste un meilleur choix pour l'élaboration des matériaux oxydes. Ce procédé permet de réaliser aussi bien des monolithes, des films, des fibres ainsi que des poudres de taille uniforme (Figure I.11). Il permet aussi de contrôler précisément la stœchiométrie [57-59]. En outre, il est généralement connu que les propriétés des couches dépendent fortement de la méthode de préparation.

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.

Cette méthode permet aussi d'introduire des dopants à partir de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel sont résumées dans figure ci-dessous :

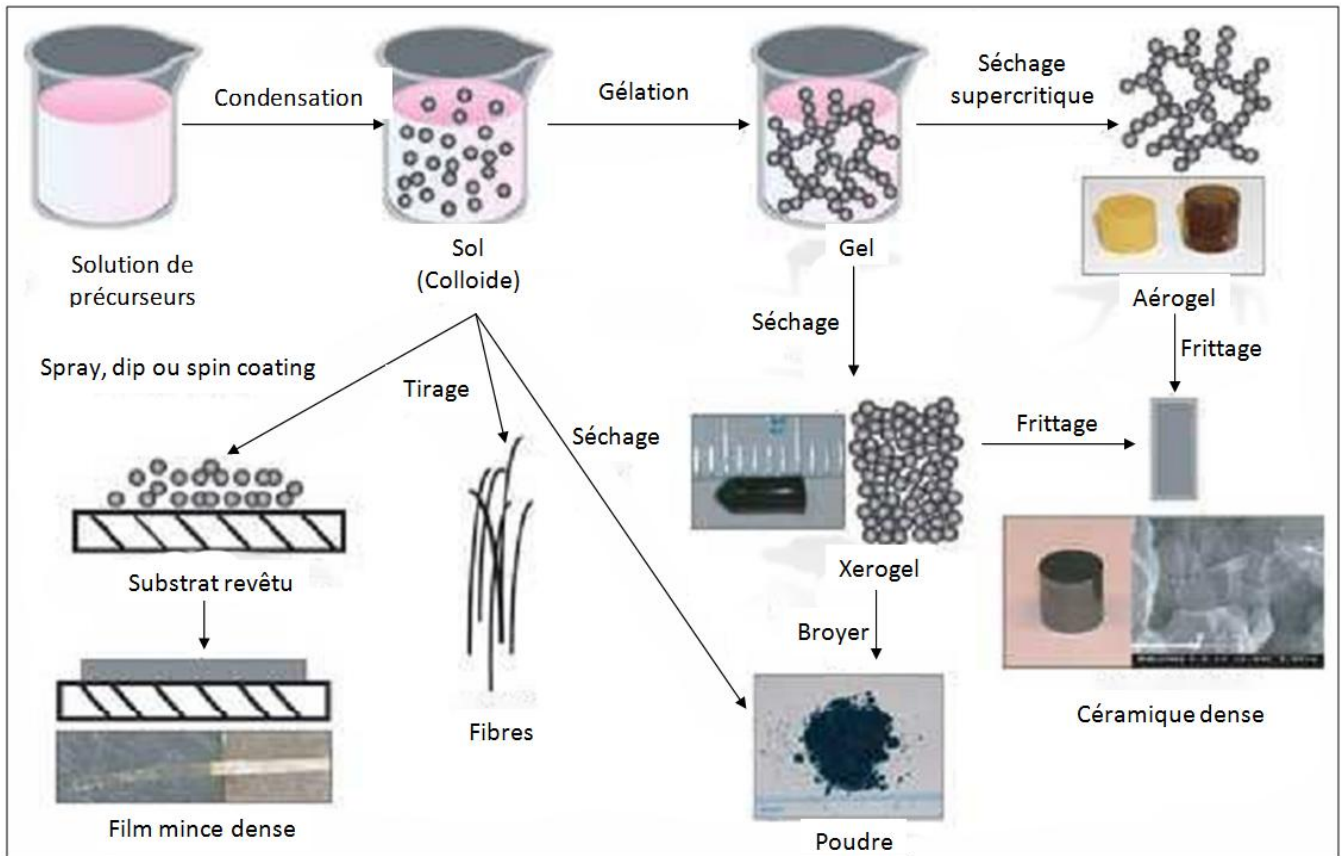


Figure I.11. Les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel

I.1.4. Nanotechnologie dans le domaine de l'anticorrosion

I.1.4.1 Définition de la Nanotechnologie

La nanotechnologie tire son nom du préfixe "nano" qui est le milliardième du mètre l'équivalent de deux à vingt atomes (selon le type d'atome) disposés les uns à côté des autres. La nanotechnologie se rapporte à la manipulation de la structure de la matière sur une échelle de longueur d'un petit nombre de nanomètres allant de 0,1 nm (contrôlant l'arrangement des atomes individuels) à 100 nm ou plus (tout ce qui est plus petit que la microtechnologie). Richard Feynman a été le premier scientifique à suggérer (en 1959) que les dispositifs et les matériaux pourraient un jour être fabriqués selon des spécifications atomiques [60].

Le terme "nanotechnologie" a été inventé pour la première fois à l'université de Tokyo en 1971 par le professeur Norio Taniguchi [61]. De nos jours, la nanotechnologie est utilisée dans la fabrication d'une large gamme de produits innovants. Un exemple d'utilisation est la production de nouvelles batteries de stockage haute performance [62-66].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1.4.2 Autre définition de la nanotechnologie

Selon la NASA, La nanotechnologie est la création de matériaux, de dispositifs et de systèmes fonctionnels par le contrôle de la matière à l'échelle nanométrique (1-100 nanomètres), et l'exploitation de nouvelles propriétés quelles soient physiques, chimiques, biologiques, mécaniques, électriques ou autres.

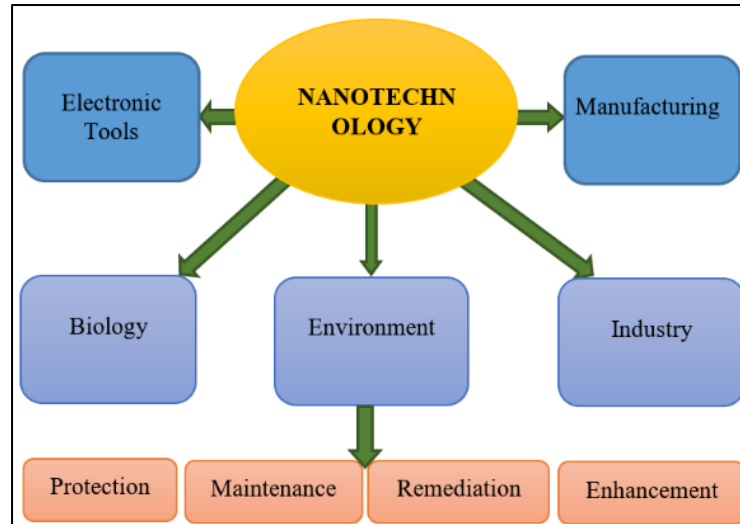


Figure I.12. Les possibilités offertes par le procédé sol-gel: Application des nanotechnologies dans les sciences et la science de l'environnement [67].

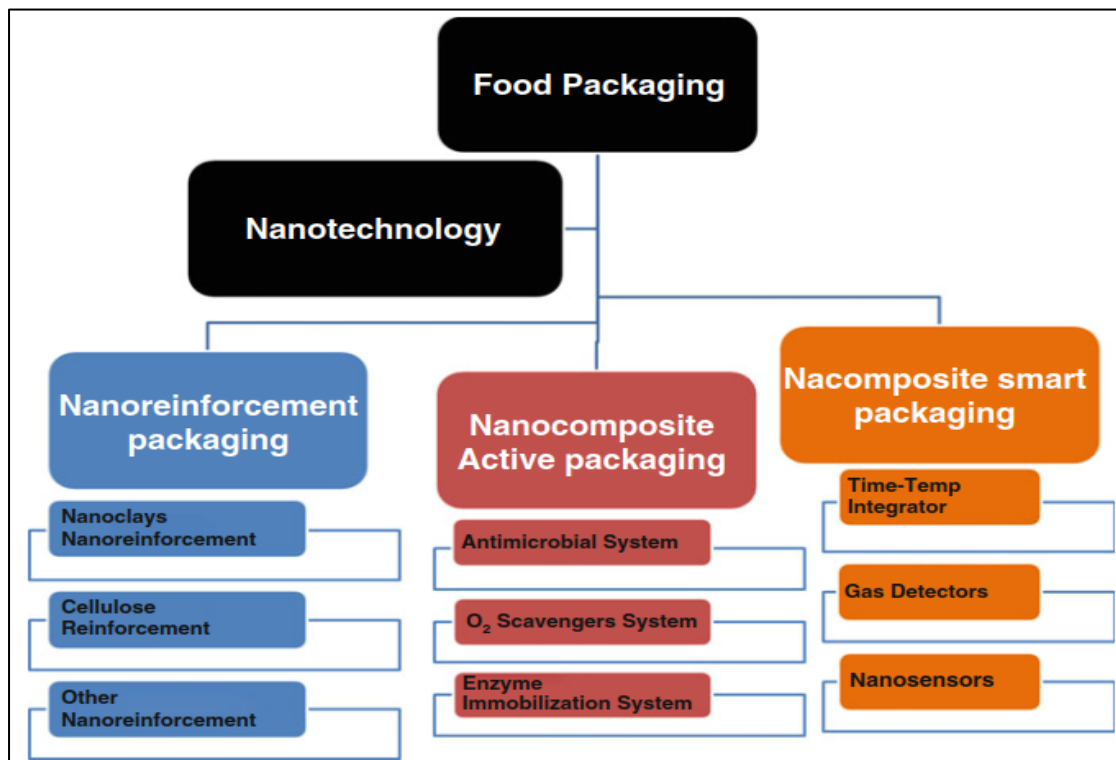


Figure I.13 Représentation picturale pour résumer les différents types et sous-types de nano-emballages alimentaires utilisés ainsi que leurs différentes applications [68].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1.4.3 Propriétés des nanomatériaux

La nanotechnologie, initiée depuis un demi-siècle, a connu un regain d'intérêt durant les deux dernières décennies en raison de nombreuses applications dans des domaines différents [69].

Selon une étude du Programme canadien sur la génomique et la santé mondiale «Canadian Program on Genomics and Global Health (CPGGH)», les nanotechnologies, dans la construction, 8/10 applications sont susceptibles d'avoir un impact positif sur le développement dans le monde en raison des propriétés inhabituelles des nanoparticules [70]. Elles présentent en fait un pont entre les matériaux massifs et les structures atomiques ou moléculaires. Les nanoparticules présentent une large gamme de propriétés: physiques [71,72], optiques [73-76], catalytiques [77-79], magnétiques [76,80], exploitées dans les capteurs [81] conférées par leur degré de dispersion et l'effet de taille [82].

La figure suivante résume une liste non exhaustive d'applications en relation avec les propriétés.

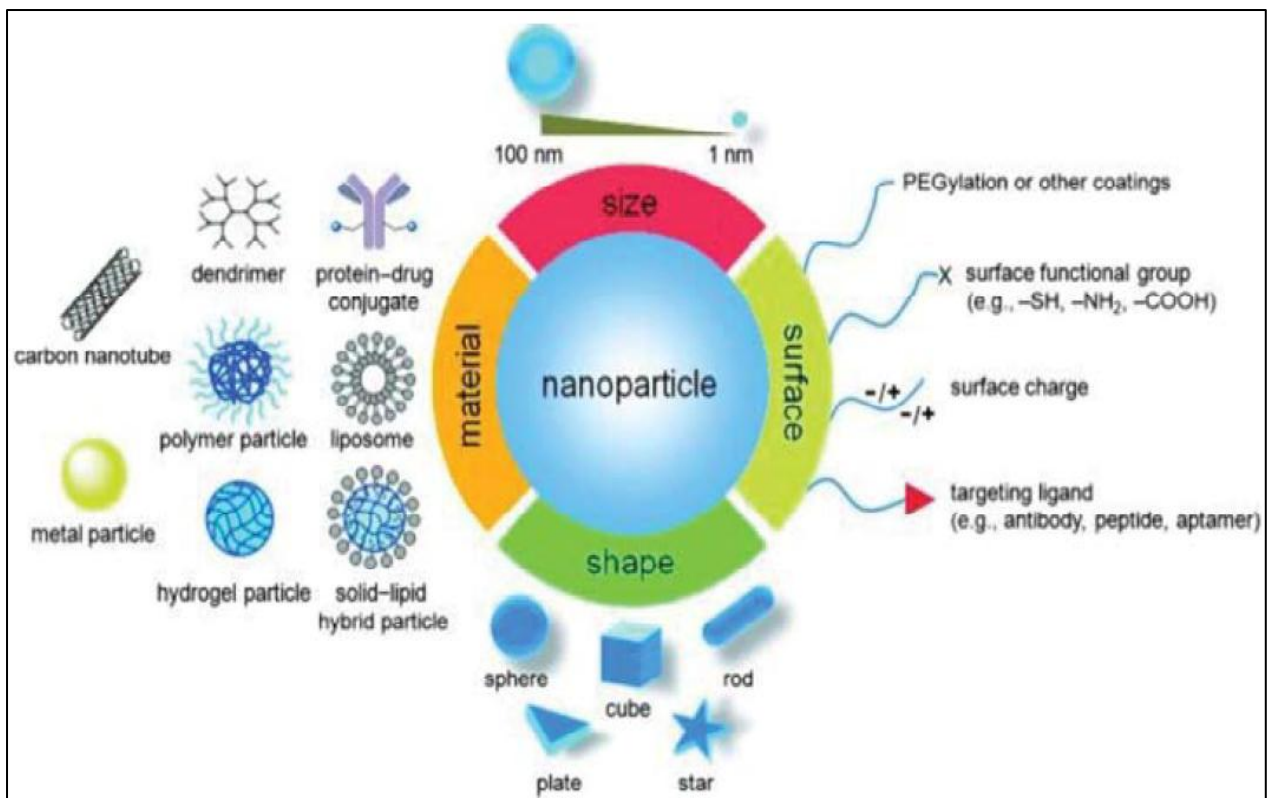


Figure I.14. Les possibilités d'applications en relation avec les propriétés des nanoparticules [83].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1.4.4 Les bases de la nanotechnologie

La nanotechnologie est l'élaboration de nouveaux matériaux par le contrôle de la matière à l'échelle nanométrique au niveau des atomes, des molécules et des structures supramoléculaires [84]. Il s'agit de l'utilisation de très petites particules de matériaux pour créer de nouveaux matériaux à grande échelle [85]. Elles entrent dans la composition des nanomatériaux sous forme de nanopoudres, nanoclusters, nanocristaux [83]. Elles comprennent les nanoparticules d'oxyde de fer, d'or, d'argent, d'oxyde de zinc, etc.

Le développement et l'application des nanotechnologies reposent sur le développement d'autres sciences et technologies connexes, telles que la physique et la chimie. Les développements phares sont le fullerène (une nouvelle forme de carbone, C₆₀) et les nanotubes de carbone [86, 87]. La figure I.15 montre une feuille de graphène roulée en cylindre avec un alignement spécifique d'anneaux hexagonaux.

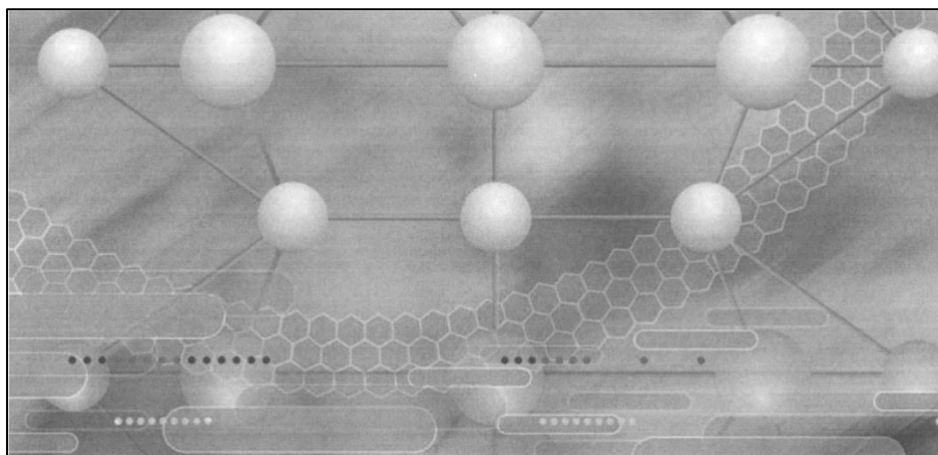


Figure I.15. Feuille de graphène roulée en cylindre avec un alignement spécifique d'anneaux hexagonaux [87].

I.1.4.5 Application de la Nanotechnologie

Les progrès des nanotechnologies ont un impact considérable sur le développement des matériaux, de l'électronique et de la médecine. Ils ont contribué à l'amélioration du niveau de vie de l'humanité à travers les nombreuses applications dans les domaines de l'agriculture, de l'agro-alimentaire, de diverses industries et de la santé [88,89]. Les nanotechnologies sont appliquées dans les fabrications des appareils de diagnostic, des médicaments, du textile, ainsi que dans le traitement des eaux, des systèmes de production d'énergie et d'ordinateur quantique. Outre leurs propriétés, les nanoparticules sont appréciées par un rapport

Chapitre I : Synthèse bibliographique

surface/volume remarquable.

I.2. Méthodes de préparation des revêtements

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.

I.2.1. 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 [90].

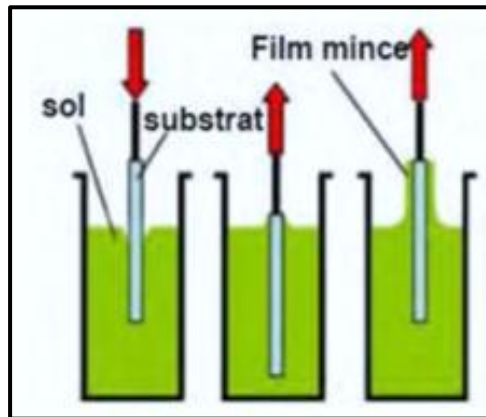


Figure I.16. Principe du procédé sol-gel dip-coating

I.2.2. Sol-gel spin-coating

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée sur un substrat [91]. Elle se fait en quatre étapes:

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

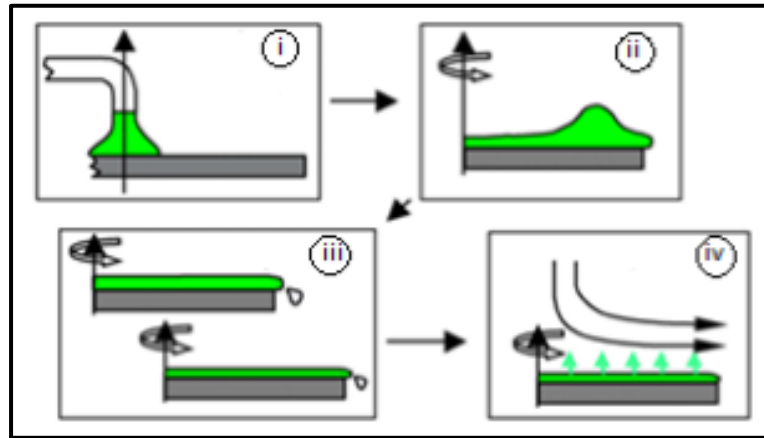


Figure I.17 Principe du procédé sol-gel spin-coating

I.2.3. 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.

I.2.4. 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 [92,93].

I.3. Les nanoparticules de ZnO : Elaboration, Traitement, Propriétés et Applications

I.3.1. Introduction

L'oxyde de zinc, considéré comme un semi-conducteur direct à large bande interdite de l'ordre de 3,37 eV à température ambiante, est un matériau potentiel pour les applications photoniques et optoélectroniques [94-98]. La grande énergie excitonique (60 mV), qui rend une émission excitonique efficace dans le ZnO, est exploitée pour des applications telles que les diodes électroluminescentes ultraviolettes et les diodes laser. Le ZnO pur et dopé a été étudié pour des applications dans les cellules solaires, les cellules photo-électrochimiques (PEC), les transistors en couche mince, les capteurs de gaz et les nanogénérateurs [99-109].

e ZnO est utilisé pour ces applications pour sa stabilité chimique et physique, son abondance, son prix et le respect de l'environnement. Ses caractéristiques, en l'occurrence l'énergie de gap E_g et la bonne transmission optique, lui donne une place de choix dans les cellules

Chapitre I : Synthèse bibliographique

hybrides organiques et solaires comme couche tampon cathodique et/ou électrode transparente. Le ZnO cristallin présente de bonnes propriétés électriques, sous forme massifs ou films minces. Les couches minces de ZnO cristallin sont des structures privilégiées en raison de la petitesse de la taille des grains, de sa légèreté, de sa stabilité et de sa capacité de configuration dans différents domaines. Le ZnO non dopé est rarement utilisé. Ses propriétés optoélectroniques sont adaptées à des applications spécifiques par le biais de diverses techniques de traitement, à savoir la synthèse, l'optimisation des mécanismes de dopage, le dosage des impuretés, le contrôle de la microstructure et de l'épaisseur des films. Le développement récent des nanosciences et des nanotechnologies a conduit à la miniaturisation et à la diversification des dispositifs électroniques et optiques, incitant les chercheurs à développer de nouvelles stratégies de synthèse dans le traitement des couches minces et des poudres à base de semi-conducteurs [110].

Les films de ZnO sont aussi utilisés pour les couches conductrices transparentes dans les LED, les écrans plats LCD (Liquid Crystal Display) et les cellules solaires en raison de leurs propriétés de transmission élevées dans la bande du visible de 0,4 à 0,8 μm et de leur bonne conductivité électrique [111]. Les propriétés électriques du ZnO sont associées à la présence d'atomes de Zn interstitiels et de défauts cristallins tels que lacunes d'oxygène dues à la non stœchiométrie et des autres défauts générés dans les cristaux pendant l'élaboration. Afin d'améliorer la conductivité des films de ZnO divers éléments sont introduits sous forme d'impuretés (B, Al, Ga, In, Ti, Zr, Sn et Hf, ...) dans le réseau cristallin de ZnO en substitution du Zn

I.3.2. Techniques d'élaboration

Les couches minces de ZnO sont élaborés de différentes méthodes comme le dépôt de couches atomiques (ALD) [112], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [113], le dépôt par laser pulsé (PLD) [114], la pulvérisation magnétron RF [115], la croissance épitaxiale (en relation d'orientation avec le substrat) [116], l'auto-assemblage [117], la technique de pulvérisation [118], la coprécipitation [119], l'électrodéposition [120], la pyrolyse par pulvérisation [121] et la méthode sol-gel [122]. La technique sol-gel est également utilisée pour la fabrication de membranes [123], de capteurs chimiques [124], de milieux de gain optique [125], de dispositifs électrochimiques, d'applications photochromiques et non linéaires [126] et de nanomatériaux [127]. La méthode sol-gel est avantageuse par rapport aux autres procédés synthétiques.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Le choix se fait selon les besoins et les facilités offertes par chacune des techniques. Les propriétés des couches sont fortement liées aux modes de préparation où les paramètres technologiques doivent être parfaitement maîtrisés afin d'obtenir les propriétés recherchées. Il est montré par exemple que la méthode de synthèse influe sur la qualité du matériau élaboré :

Par exemple la pulvérisation cathodique en radiofréquence donne de meilleurs résultats que la pulvérisation cathodique en continu [129]. De même la température de dépôt modifie les propriétés structurales de la couche élaborée [130] : par exemple un recuit à 800 °C pendant 2h en présence d'eau permet d'améliorer la qualité cristalline de la couche.

La nature du substrat a également un impact sur les propriétés cristallines du ZnO : par exemple un film déposé sur un substrat de kapton se développe par un empilement de plans de type (002) selon l'axe comparé à un film déposé sur un substrat en verre ou en silicium [131].

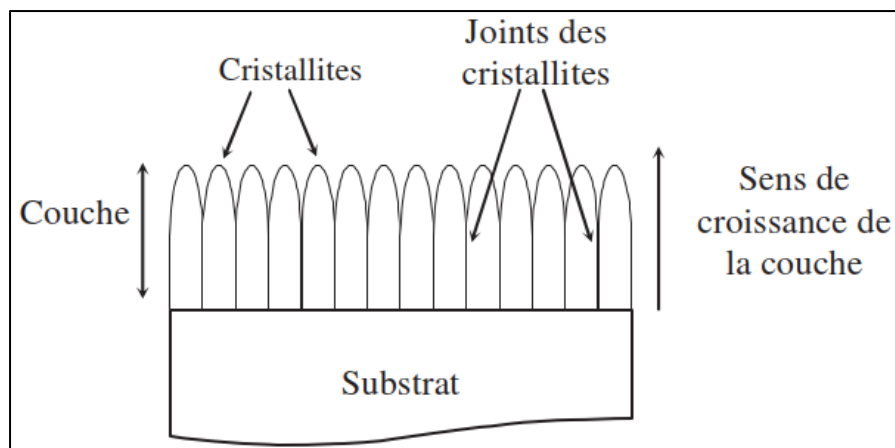


Figure I.18. Représentation de la structure cristalline du ZnO orientée perpendiculairement à la surface du substrat [128].

La géométrie de la couche modifie également la structure du ZnO: la taille des cristallites augmente de 15 nm à 23 nm lorsque l'épaisseur du film passe de 139 nm à 427 nm [132].

I.3.3. Propriétés cristallographiques de ZnO

La plupart des composés binaires du groupe II-VI cristallisent dans l'une des structures cubique ou hexagonale de type wurtzite 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 I.19 dont : la structure wurtzite (B4) phase hexagonale, la phase blende (B3) cubique, la phase Rocksalt (B1) cubique.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

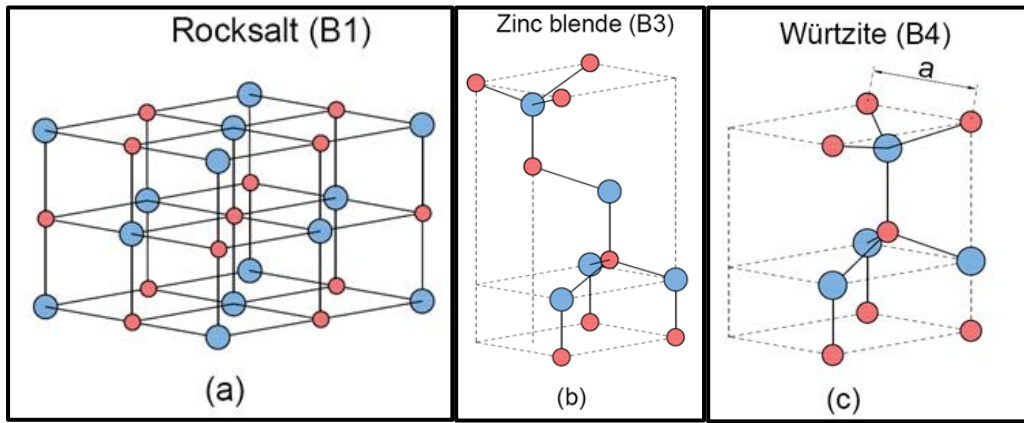
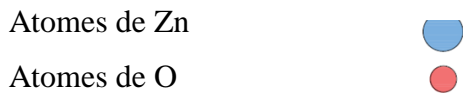


Figure I.19 : Structures cristallines de ZnO : (a) rocksalt, (b) zinc blende et (c) würtzite [133].



La figure I.19, représente la structure würtzite hexagonale de ZnO. Cette structure est composée de deux réseaux hexagonaux interpénétrés. L'un des deux est décalé par rapport à l'autre le long de l'axe c d'une quantité $u = 3/8 = 0,375$. Chaque sous réseau comprend quatre atomes par maille et chaque atome d'un type est entouré de quatre atome de l'autre type et vice-versa lesquels sont liés par les arêtes du tétraèdre.

Grace à cette disposition alternée des atomes, la structure würtzite de ZnO présente une polarité cristallographique le long de l'axe (001). L'angle entre les vecteurs \vec{a} et \vec{b} est égal à 120° . Le ratio c/a est égale à 1,602 qui est dévié de la valeur idéale $3/8 = 1,633$.

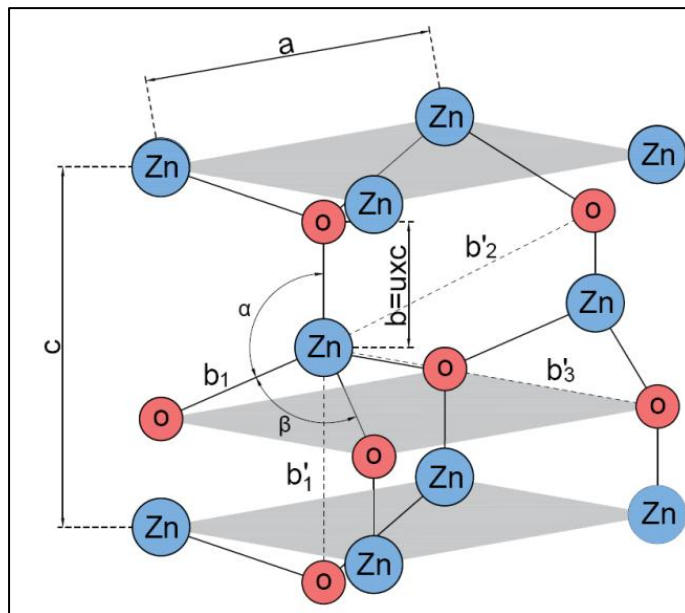


Figure I. 20. Représentation schématique d'une structure würtzite de ZnO avec les constantes du réseau a et c [133].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Le paramètre u exprime la distance entre les plus proches voisins qui est égale à $b/c=0,375$ et les angles α et β sont égaux à $109,47^\circ$ dans le cristal idéal. Dans la structure hexagonale würtzite de ZnO les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions suivantes : Zn : (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 1/2) ; O : (0, 0, 3/8) ; (1/3, 2/3, 7/8).

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{4}{3a^2}\right)(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.1)$$

$$a = \sqrt{\frac{1}{3} \frac{\lambda}{\sin \theta}} \quad (I.2)$$

La distance d séparant les plans réticulaires d'indices (h k l) est donnée par l'expression ci-dessus [134]. Quant aux paramètres du réseau a et c de ZnO, elles peuvent être calculés par les formules suivantes [135].

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (I.3)$$

D'autre part, la condition de stabilité de cette structure (hexagonale compacte) qui implique une structure tétraédrique est donnée par la relation suivante :

$$0,2 < \frac{R_a}{R_c} < 0,4 \quad (I.4)$$

Où R_a et R_c désignent respectivement les rayons de l'anion et du cation.

Le tableau I.1 reporte certains paramètres physico-chimiques du réseau de la structure würtzite.

Tableau I. 2. Paramètres physico-chimiques usuels de ZnO.

| | |
|---|--|
| Structure | Hexagonale, würtzite, (B4) |
| Rayon covalent pour une coordination tétraédrique | Zn neutre : 1,31Å, O : 0,66Å (Pauling) [136] Zn ²⁺ : 0,70Å, O : 1,32Å (Pauling) |
| Rayon ionique pour une coordination tétraédrique | Zn ²⁺ : 0,74Å, O ₂ ⁻ : 1,24Å (Shannon) [137] Zn ²⁺ : 0,60 Å O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) |
| Densité du ZnO | $\delta = 5,675$ |
| Constante diélectrique | $k = 8,5$ |
| Dureté | 4-5 (Echelle de Moh) |
| Point de fusion | $1975 \pm 25^\circ\text{C}$ |

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Le diffractogramme des rayons X de la figure I.21 a été indexé sur la base de la fiche ASTM de ZnO (JCPDS : 36-1451) [138] dont les différentes valeurs cristallographiques sont reportées dans le tableau I. 2

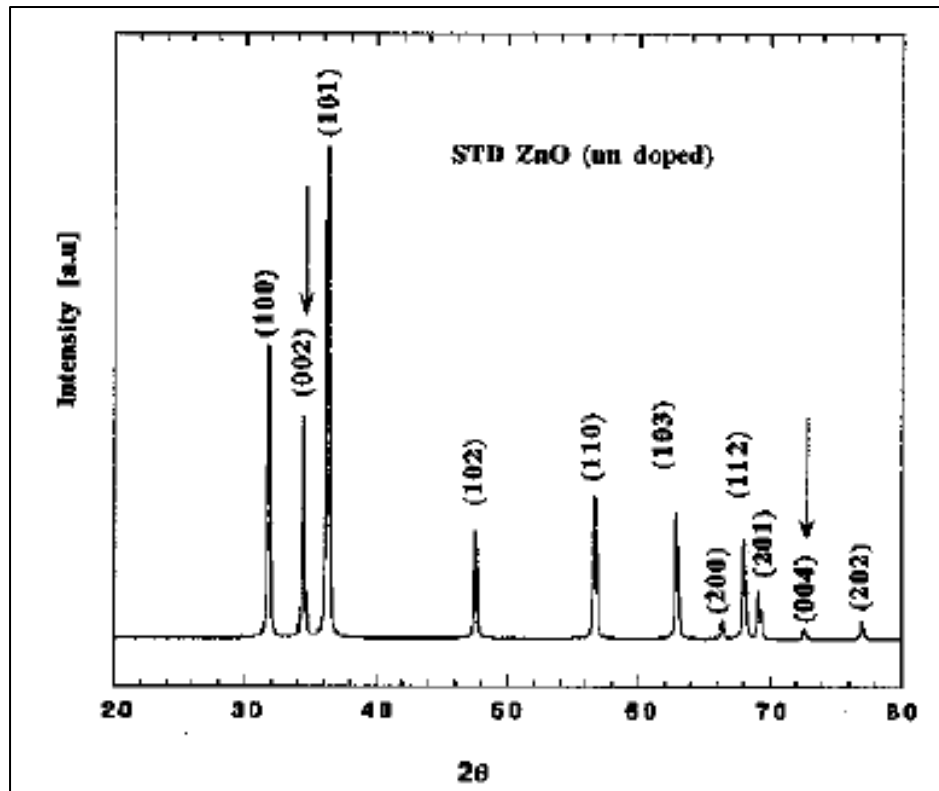


Figure I. 21. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de ZnO stœchiométrique [139].

Tableau I.3. Référence des données de la DRX du ZnO de la structure würtzite [140].

| 2θ (°) | Ordre du pic | d (Å) | Intensité normalisée | h k l |
|---------|--------------|----------|----------------------|-------|
| 31,7694 | 1 | 2,814300 | 57 | 1 0 0 |
| 34,4211 | 2 | 2,603320 | 44 | 0 0 2 |
| 34,4211 | 2 | 2,603320 | 44 | 0 0 2 |
| 34,4211 | 2 | 2,603320 | 44 | 0 0 2 |
| 36,2521 | 3 | 2,475920 | 100 | 1 0 1 |
| 47,5376 | 4 | 1,911140 | 23 | 1 0 2 |
| 56,6015 | 5 | 1,624720 | 32 | 1 1 0 |
| 62,8626 | 6 | 1,477120 | 29 | 1 0 3 |
| 66,3783 | 7 | 1,407150 | 4 | 2 0 0 |
| 67,9608 | 8 | 1,378180 | 23 | 1 1 2 |
| 69,0981 | 9 | 1,358250 | 11 | 2 0 1 |

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.3.4. Structure cristalline du ZnO

Le ZnO cristallise dans un réseau hexagonal de type wurtzite, dans lequel les ions O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et les ions Zn occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène [141]. Un exemple de la structure hexagonale du ZnO en poudre est montré dans la Figure I.19. Les grandeurs a et c' correspondent aux paramètres de maille et ont pour valeur 0,3249 nm et 0,5206 nm respectivement (JCPDS "International Center for Diffraction Data") [142].

L'étude et la croissance de l'oxyde de zinc en couches minces suscitent l'intérêt des scientifiques en raison de ses propriétés fondamentales attractives et ses diverses applications.

La croissance de l'oxyde de zinc en couches minces fait apparaître des cristallites sous forme d'empilement de plans (002) se développant selon l'axe c perpendiculaires au plan du substrat. Un exemple de la structure du ZnO en couches minces est montré dans la Figure I.20. Ses propriétés sont fortement liées aux modes de préparation et les paramètres technologiques doivent être parfaitement maîtrisés afin d'obtenir les propriétés recherchées. Il est montré par exemple que la méthode de synthèse influe sur la qualité du matériau élaboré.

I.3.5. Application des films de ZnO

Compte-tenu de ses propriétés physico-chimiques prometteuses, l'oxyde de zinc est devenu incontestablement le matériau le plus utile pratiquement dans tous les domaines. Il est l'élément essentiel dans la conception des varistances [143,144] utilisées pour la protection contre les surtensions [145].

Il y a plusieurs techniques d'application de ZnO comme capteurs, notamment capteur de gaz [146,147] vu la large bande interdite et la conductivité électrique qui dépend de la nature de certains gaz [89]. En présence de gaz, les propriétés électriques de ZnO changent. La présence d'un gaz réducteur comme H_2 provoque une augmentation de la conductivité de ZnO tandis que la présence d'un gaz oxydant comme l'oxygène et d'autres vapeurs entraîne le phénomène inverse [148-150]. Il présente un intérêt certain dans l'élaboration de capteurs photosensibles dans l'ultraviolet [151], de capteurs chimiques [152]. Ce type de capteurs de gaz à base de ZnO peut servir pour la détection du dioxyde d'azote [96] ou du monoxyde de carbone [149,150]. Il est utilisé comme photo-détecteur de la radiation ultraviolette [106].

L'oxyde de zinc est recommandé dans la conception des diodes électroluminescentes (LED), dopé par d'autres éléments comme Mg, le ZnO améliore la valeur du band-gap [107], il est aussi utilisé comme matériau support dans les cellules solaires [107].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.4. Les nanoparticules de TiO_2

I.4.1. Sources minérales

Le dioxyde de titane est produit à partir du titane [153]. Le titane se trouve uniquement lié à d'autres éléments sous forme de minerais comme le rutile, l'ilménite (FeTiO_3), le leucoxène, la sphène (CaTiSiO_5), l'anatase, la brookite, la perovskite (CaTiO_3) et d'autres titanates. L'ilménite (44 à 70% de TiO_2) et le rutile (93 - 96% TiO_2) sont les mieux exploités en raison de leur rentabilité et la facilité d'extraction par les technologies actuelles. Dans ces minerais, le titane et le fer sont souvent associés sous forme d'oxydes mixtes, dont la séparation purement physique ne peut se faire [154]. Dans ce contexte, deux méthodes de production industrielle sont appliquées : Le procédé au sulfate et le procédé au chlorure.

L'acide sulfurique ou le chlore est utilisé pour réagir avec le titane contenu principalement dans l'ilménite et le rutile naturel, en séparant le titane des impuretés. L'oxyde de titane de structure cristalline anatase est obtenu par le procédé sulfate. À l'inverse, à température élevée ($T > 900\text{ }^\circ\text{C}$), le procédé chlorure empêche l'obtention de TiO_2 anatase et favorise la forme rutile.

I.4.2. Structures cristallines

L'oxyde de titane se présente sous quatre formes cristallines : le rutile (tétragonale), l'anatase (tétragonale), la brookite (orthorhombique) et plus rarement le $\text{TiO}_2(\text{B})$ (monoclinique). En plus de ces polymorphes naturels, d'autres phases sont obtenues sous haute pression à partir de la forme rutile [154, 155], comme le $\text{TiO}_2(\text{II})$ qui est de structure plattnerite et le $\text{TiO}_2(\text{H})$ de structure hollandite [156]. Parmi toutes ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, surtout l'anatase et le rutile pour lesquelles de nombreux travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques ont été menés.

Les structures de ces trois phases cristallines sont constituées d'octaèdres (TiO_6) et elles diffèrent par la distorsion et le mode d'assemblage comme le montre la figure I.22. Les octaèdres sont reliés par leurs sommets dans la phase anatase, par les arêtes dans le rutile et par les sommets et les arêtes dans la brookite. Chaque octaèdre est une structure centrée sur l'atome de titane et dont les atomes d'oxygène occupent les sommets.

Une maille cristalline de rutile contient deux unités de TiO_2 , dans lesquelles un atome de titane (coordination 6) est entouré de 6 atomes d'oxygène voisins, via deux liaisons longues en position axiale, et quatre liaisons courtes en position équatoriale (figure I.22.a). Les longueurs de ces liaisons Ti-O sont de 1,980 Å et 1,949 Å, respectivement. Chaque atome d'oxygène (coordination 3) est relié à trois atomes de titane par l'intermédiaire d'une liaison

Chapitre I : Synthèse bibliographique

longue et de deux liaisons courtes. Pour les longueurs des liaisons Ti-Ti, elles sont de 2,96 Å et 3,57 Å [157].

Pour la forme anatase, une maille contient quatre unités de TiO₂ (figure I.22b). La coordination des atomes de Ti et O est la même que dans le rutile, mais l'octaèdre est significativement plus distordu avec des longueurs de liaison Ti-O plus faibles que celles du rutile et qui sont de 1,980 Å en position axiale et 1,934 Å en position équatoriale. Par contre, les distances Ti-Ti sont de 3,04 et 3,79 Å, plus grandes que celles du rutile [158]. La brookite, dont le réseau est orthorhombique (figure I.22c), a une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient conformes à celles des autres structures.

La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire de TiO₂ dans les trois structures montre que la compacité diminue suivant la séquence (rutile – brookite – anatase), cette dernière étant la moins compacte des trois. Ces dissemblances dans les paramètres de maille traduisent les différences de densité massique entre ces polymorphes ainsi qu'une variation de leurs structures électroniques.

I.4.3. Applications

Principalement utilisé comme pigment blanc dans les peintures, dans les textiles et dans le cosmétique [158], ou comme colorant dans les denrées alimentaires [159]. Le dioxyde de titane représente aujourd'hui un marché de plus de 18 milliards de dollars à travers le monde [160]. En effet, depuis que sa synthèse à l'état de couches minces est bien maîtrisée. Il est devenu un matériau de choix dans de nombreuses applications, telles que le photovoltaïque pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles, la photocatalyse pour la purification de l'eau et de l'air et la super hydrophilie photo-induite pour les surfaces autonettoyantes (vitrage, fenêtre, murs, miroirs et lunettes antibuée etc.) [161,162]. Le dioxyde de titane apparaît également comme couche électrochrome produisant le changement de couleur (ex : vitrage intelligent, écrans digitaux) ou comme revêtement antireflet dans les cellules solaires et les verres ophtalmiques [163, 164].

Le TiO₂ est utilisé avec succès dans la détection de gaz en raison de la forte dépendance de sa conductivité électrique avec la composition du gaz ambiant [165]. Il apparaît également comme matériau diélectrique intéressant pour la génération future des condensateurs, grâce à sa constante diélectrique élevée [158]. La non toxicité et la

Chapitre I : Synthèse bibliographique

biocompatibilité du TiO_2 avec le corps humain font qu'il est utilisé comme biomatériau pour remplacer et renforcer mécaniquement les implants osseux [166]. Il trouve aussi, grâce à sa photoréactivité, des utilisations en médecine pour ses applications antibactériennes et thérapeutiques. Ses vertus anti-cancer ont été prouvées par des expériences effectuées sur des animaux [162].

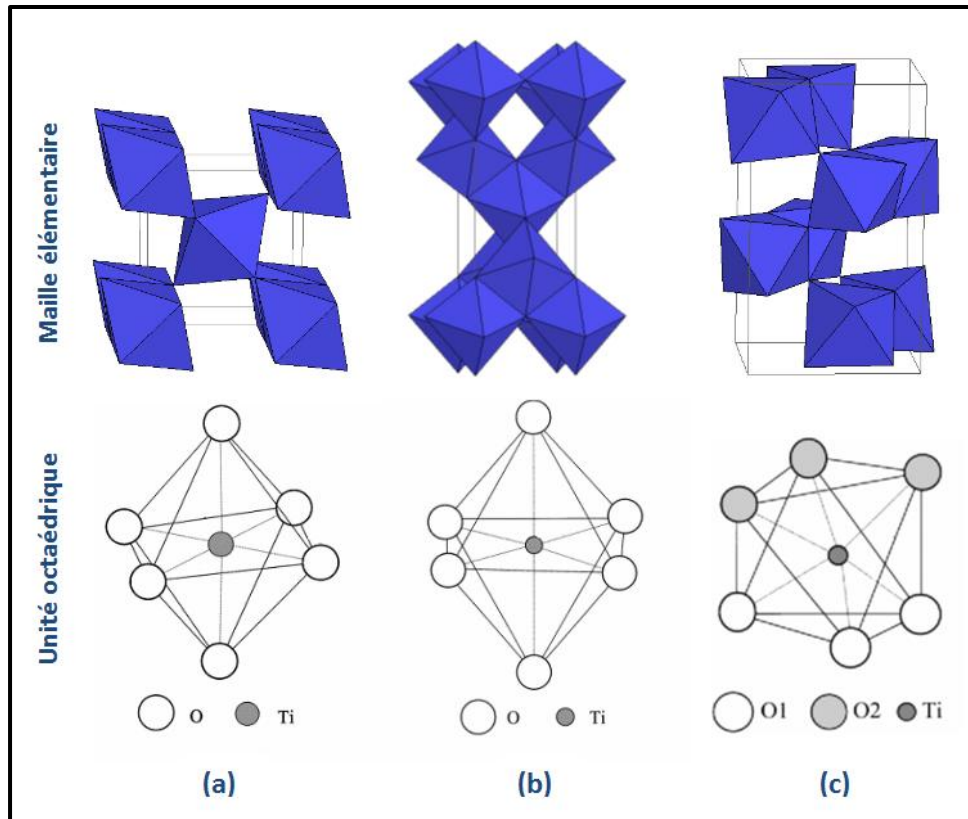


Figure I.22. Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO_6 de chacune des trois variétés cristallines courantes de TiO_2 : (a) rutile, (b) anatase, et (c) brookite.

Les couches minces de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [167, 168]. Les applications de TiO_2 concernent également les structures multicouches alternées ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg [169, 170]. Le TiO_2 est également un bon candidat pour la fabrication des structures photoniques pour la lumière visible [171].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.5. Nanocomposite (ZnO/TiO₂)

Pour la protection des aciers inox contre la corrosion, des études sur les comportements anticorrosifs des revêtements composites d'oxydes métalliques ont été menées ces dernières années. La combinaison du système ZnO/TiO₂ avec de différents rapports a donné des résultats prometteurs. Yu et col. ont étudiés les propriétés du revêtement composite ZnO/TiO₂ sur un substrat en acier au carbone et son comportement anticorrosif dans l'eau de mer. Ils ont trouvés que la surface du revêtement composite est devenue rugueuse, une importante protection de l'acier au carbone contre les attaques de l'eau de mer a été constatée en fonction de l'augmentation de l'épaisseur des revêtements composites (de 2 à 8 couches). Les revêtements composites TiO₂/ZnO à 8 couches avec des rapports molaires atomiques de Ti/Zn de 1/1 et 1/3 après traitement thermique à 500°C [172].

Abd El-Lateef et col. ont étudiés les propriétés du revêtement composite à base de nanoparticules de ZnO et de TiO₂. Ils ont pu constater une excellente interaction entre ces nanoparticules avec les chaînes de PVC. Le nanocomposite étudié présente une structure amorphe et mésoporeuse, avec des pores de taille régulière. Il peut être utilisé efficacement comme revêtement auto-cicatrisant pour l'acier au carbone. Les résultats obtenus ont indiqué que l'incorporation des nanoparticules de ZnO, de TiO₂, et/ou ZnO/TiO₂ dans la matrice PVC améliore l'efficacité de protection des revêtements contre la corrosion des aciers au carbone dans un milieu chloruré (HCl 0.5 M, 3.5% NaCl) [173].

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, les différentes méthodes de dépôt de couches minces ont été décrites. Nous avons constaté que la majorité de ces méthodes ont été utilisées pour fabriquer de couches minces de ZnO et de TiO₂. Ceci, nous a permis d'appréhender certains avantages et inconvénients de chaque méthode de dépôt pour d'éventuelles utilisations futures. Dans le chapitre suivant, nous reprenons le procédé sol-gel plus en détail, particulièrement la technique du trempage-retrait (dip-coating) avec laquelle nous avons élaboré nos dépôts. Nous présentons également toutes les étapes de synthèse des échantillons. Les équipements et les techniques de caractérisation utilisées lors de l'analyse des couches minces de ZnO et TiO₂ synthétisées seront également exposés dans ce chapitre.

CHAPITRE II :
PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre II : Partie expérimentale

| | | |
|--------|---|----|
| II.1 | Préparation des solutions de ZnO et TiO ₂ | 39 |
| II.2 | Préparation de la surface de l'acier inoxydable | 39 |
| II.3 | Appareillage et conditions de dépôt | 40 |
| II.4 | Dépôt de films | 40 |
| II.5 | Méthodes d'analyses | 42 |
| II.5.1 | Caractérisation morphologique | 42 |
| II.5.2 | Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy – AFM)..... | 44 |
| II.5.3 | Diffraction des Rayons X..... | 45 |
| II.5.4 | Spectrophotométrie UV-Visible..... | 48 |
| II.5.5 | Mesures électrochimiques..... | 50 |
| II.6 | Conclusion | 53 |

Chapitre II : Partie expérimentale

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1 Préparation des solutions de ZnO et TiO₂

La solution de ZnO a été préparée en utilisant de l'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Fluka, >99.0%) comme précurseur, de l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) comme solvant et du mono-éthanolamine ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$, MEA) comme agent stabilisateur. Dans la solution préparée, la concentration des ions Zn^{2+} a été choisie à 0,4 M. En premier lieu, l'acétate 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^{2+} 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 TiO₂ a été préparée en utilisant du n-propoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)-NPT (Alfa Aesar GmbH & Co KG, 98+%) comme précurseur, de l'eau et de l'éthanol ($\geq 99,8\%$, Sigma Aldrich) comme solvants et de l'acide nitrique (69% Sigma Aldrich) comme catalyseur. Le n-propoxyde de titane (IV) ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)-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_3). 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_3 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 [174]. 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 [175]. 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.

II.2 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

Chapitre II : Partie expérimentale

parallélépipédique ($10 \times 20 \times 1$) 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.

II.3 Appareillage et conditions de dépôt

La technique de trempage-retrait (dip-coating) est un des procédés de dépôt utilisés à l'unité de recherche (UR-MPE), Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'université M'hamed Bougara de Boumerdes pour la mise en forme de revêtements sol-gel. L'appareil utilisé se compose d'un bras en translation verticale dont la vitesse est programmable. Ce dispositif, présenté sur la figure II.1, permet de travailler à des vitesses d'immersion et de retrait contrôlées et comprises entre 10 et 530 mm.min⁻¹. 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 pot époxy, et les échantillons y sont maintenus pendant 1 minute après immersion, avant d'être immédiatement placés dans l'étuve pour les étapes de séchage et/ou de traitement thermique.

II.4 Dépôt de films

Les revêtements de nanoparticules de ZnO et TiO₂ ont été déposés par la technique sol-gel (trempage-retrait). Deux types de substrats ont été utilisés :

- i) l'acier inoxydable SS 304 pour les caractérisations suivantes : la microscopie optique et la microscopie optique à balayage (MEB) ainsi que les observations par microscope à force atomique (AFM) en plus des essais électrochimiques comme le montre la figure II.2 ;
- ii) les substrats de verre transparent pour la caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie UV-visible (absorbance, transmittance et réflectance).



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

Les substrats ont été trempés dans un pot en téflon contenant le sol, puis retirés à une vitesse de retrait de $1 \text{ mm}\cdot\text{S}^{-1}$. 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 ZnO suivie d'une couche de TiO_2 ($1\text{ZnO}/1\text{TiO}_2$) ; une couche de TiO_2 suivie d'une couche de ZnO ($1\text{TiO}_2/1\text{ZnO}$) ; deux couches de ZnO suivies par deux couches de TiO_2 ($2\text{ZnO}/2\text{TiO}_2$) ; deux couches de TiO_2 suivies par deux couches de ZnO ($2\text{TiO}_2/2\text{ZnO}$).

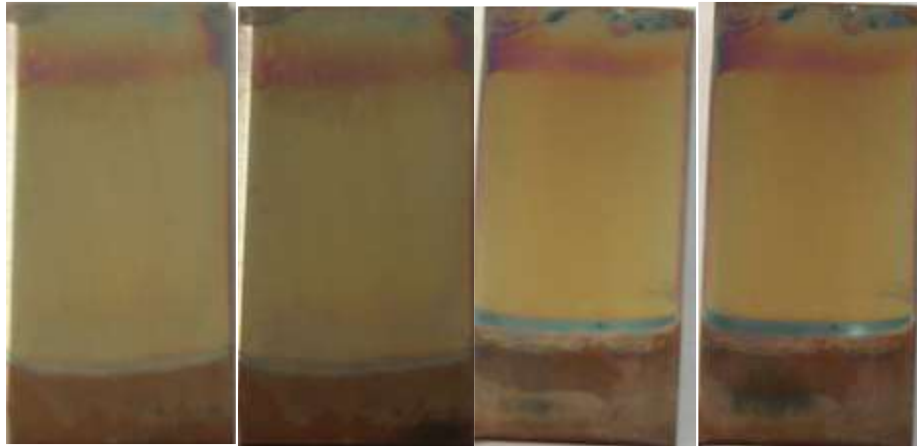


Figure II.2 : Echantillons d'acier inoxydable 304 revêtus de films minces multicouches ZnO/TiO₂

II.5 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), d'autres renseignant à l'échelle atomique (microscopie à force atomique). Les revêtements des surfaces modifient le comportement chimique des substrats. Les nouvelles propriétés de surface qui en résultent peuvent changer radicalement le comportement d'une pièce face aux agressions chimiques. Ainsi les méthodes de caractérisations chimiques des surfaces (comme la diffraction des rayons X) sont souvent indispensables pour étudier les processus de corrosion [176]

II.5.1 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.

I.5.1.1 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, l'observation par microscopie optique est réalisée à l'aide du microscope optique Nikon ECLIPSE LV150N (figure II.3) de ENSMM Annaba.

Chapitre II : Partie expérimentale

L'avantage de la microscopie 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 TiO₂ ont été déposées correctement.

I.5.1.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie 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 II.4).



Figure II.3 : Microscope optique Nikon ECLIPSE LV150N

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 une 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

Chapitre II : Partie expérimentale

l'échantillon. En outre l'appareil doit être nécessairement équipé d'un système de pompes à vide. La microscopie 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.

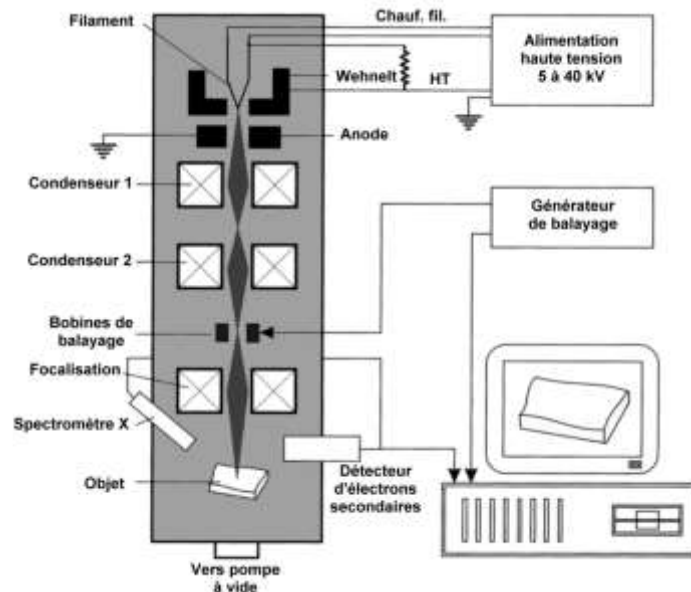


Figure II.4 : Principe du microscope électronique à balayage [177].

Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de notre étude est le modèle FEI QUANTA 250 de ENSMM Annaba, fonctionnant avec une tension de 3kV (figure II.5).

II.5.2 Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy – AFM)

L'AFM est l'une des méthodes d'observation et d'analyse facile d'atomes et de structures atomiques superficielles, dans une grande variété d'environnements (ultra vide, air, huile, eau, etc...), pour une large gamme de températures et dans l'espace réel direct. Il s'agit d'une analyse détaillée de la morphologie de surface de l'échantillon. Le principe de cette technique consiste à balayer une surface à une distance de quelques Angströms, à l'aide d'une pointe très fine et sensible aux propriétés de la surface (magnétisme, forces électrostatiques, forces de Van der Waals, température, etc...) (figure II.6). Les images AFM sont obtenues par «tapping mode». C'est un développement récent de l'AFM qui résout les problèmes de risque d'endommagement par la pointe de la surface de l'échantillon et des modifications éventuelles des propriétés de surface. La rugosité peut être caractérisée par la hauteur

Chapitre II : Partie expérimentale

moyenne des irrégularités sur une surface plane et la longueur de corrélation entre les irrégularités. Un critère de rugosité couramment utilisé est un critère statistique appelé rms représentant l'écart quadratique moyen du profil. Les études topographiques des surfaces des



Figure II.5 : Microscope électronique à balayage à haute résolution (FEI QUANTA 250).

échantillons ont été effectués sur un microscope à force atomique (AFM) Asylum Research MFP3D d'Oxford Instrument (figure II.7) du laboratoire LCIMN, département de Chimie, faculté de Technologie, université Ferhat Abbes Sétif 1.

II.5.3 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse non destructive qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux. Elle permet notamment de connaître la qualité cristalline des matériaux et de remonter à d'autres informations telles que la nature des phases constitutives des matériaux, leurs paramètres de maille, leurs orientations préférentielles, leurs tailles de grains et leurs contraintes [178]. Le principe repose sur la mesure de l'intensité d'un rayonnement X monochromatique diffracté par les différentes familles de plans réticulaires du matériau cristallisé (figure II.8).

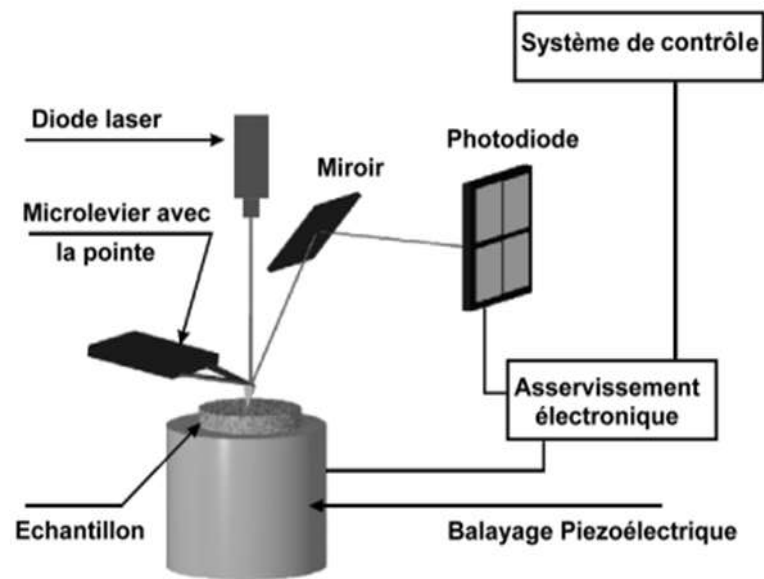


Figure II.6 : Principe de la microscopie à force atomique



Figure II.7 : Microscope à force atomique Asylum Research MFP3D d'Oxford Instrument

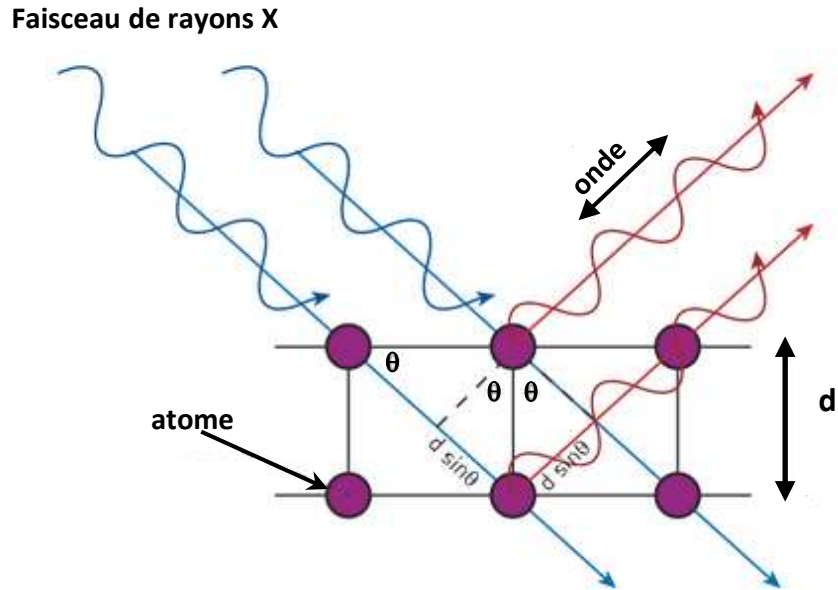


Figure II.8 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X.

Cette intensité étant maximale lorsque la loi de Bragg est satisfaite :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire associée à la famille de plans (hkl), θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X employés, et n est l'ordre de diffraction.

Donc en fonction de la géométrie du système cristallographique et des atomes qui la composent, des phases cristallines présenteront des diffractogrammes avec des angles de diffraction et intensités spécifiques à chaque phase cristalline.

Le faisceau de rayons X monochromatique est produit par une anticathode bombardée par des électrons accélérés sous une tension variant de 30 à 45 kV. Le diffractomètre est équipé de fentes à l'avant du porte échantillon tournant d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires, de telle sorte à obtenir simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter.

Le diffractomètre peut fonctionner suivant deux modes :

- Diffraction de rayons X classique $\theta/2\theta$ pour la caractérisation des poudres;
- Diffraction de rayons X en incidence rasante $\alpha/2\theta$, où α est l'angle (de l'ordre de $0,5^\circ$) que forme le faisceau incident rasant avec la face avant de l'échantillon (technique adaptée à l'étude des couches minces).

Chapitre II : Partie expérimentale

Le diffractomètre est couplé à un micro-ordinateur ce qui permet le traitement des diffractogrammes. Un logiciel est utilisé basé sur les fiches J.C.P.D.S faisant correspondre les distances inter-réticulaires d aux angles 2θ enregistrés.

Le diffractomètre utilisé dans notre étude est un Philips X'Pert en géométrie Bragg Brentano par réflexion (figure II.9), où l'échantillon est fixé, mais le détecteur et la source sont en mouvement. Le diffractomètre est équipé d'un détecteur spatial X'celerator qui permet de couvrir une gamme d'environ 2 degrés avec une résolution de $0,017^\circ$ en 2θ . La radiation X utilisée est la raie $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda \text{ Cu } K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$). Les conditions d'excitations sont : $U = 40 \text{ kV}$ et $I = 30 \text{ mA}$.



Figure II.9 : Diffractomètre Philips X'Pert équipé du rayonnement Cu- $K\alpha$ ($\lambda = 1\,5418 \text{ \AA}$).

II.5.4 Spectrophotométrie UV-Visible

La transparence des couches minces déposées est un paramètre important pour certaines applications visées. Il est très utile de connaître l'influence des conditions expérimentales sur

Chapitre II : Partie expérimentale

la transmittance des revêtements dans le domaine spectral visible. La spectrophotométrie offre cette possibilité et permet d'atteindre d'autres caractéristiques telles que l'épaisseur, la dispersion des indices optiques ainsi que le gap optique des films minces déposés. La figure II.10 illustre la configuration d'un spectrophotomètre [179].

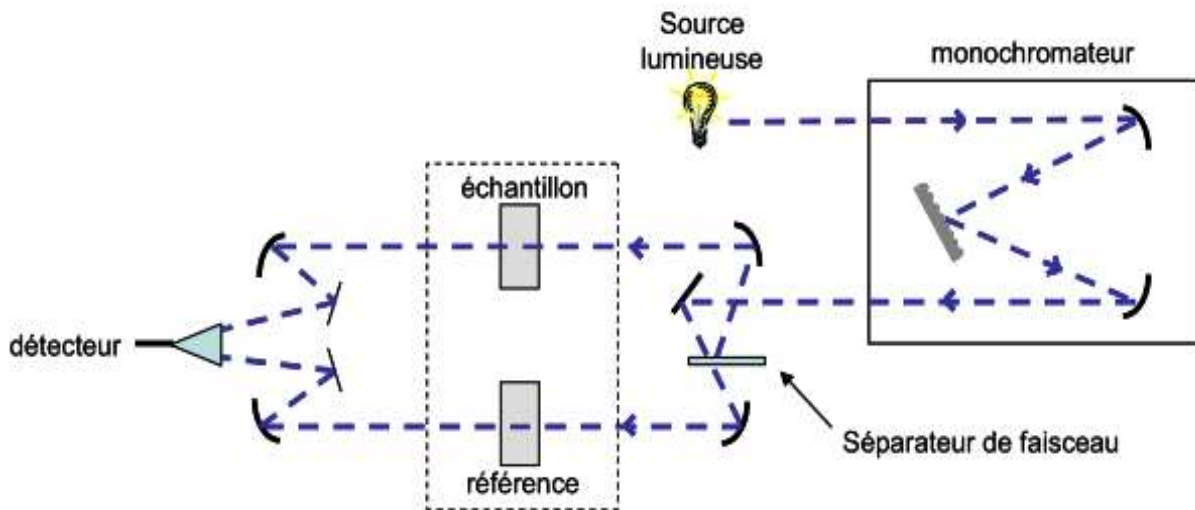


Figure II.10 : Configuration du spectrophotomètre.

L'évolution de la transmittance de couches minces déposées sur verre est obtenue selon la méthodologie suivante :

- Détermination de la ligne de base. Les supports sont vides.
- Détermination de l'évolution de la transmittance du substrat. Une lame de verre est placée sur le support échantillon.
- Détermination de l'évolution de la transmittance du substrat avec le film. Une lame de verre revêtue est placée sur le support échantillon.
- Obtention de l'évolution de la transmittance du film.

La figure II.11 illustre le principe de la transmission de la lumière par une couche mince déposée sur un substrat transparent. La lumière incidente traverse la couche mince déposée, le substrat pour franchir finalement l'interface substrat-air et arriver au capteur du spectrophotomètre.

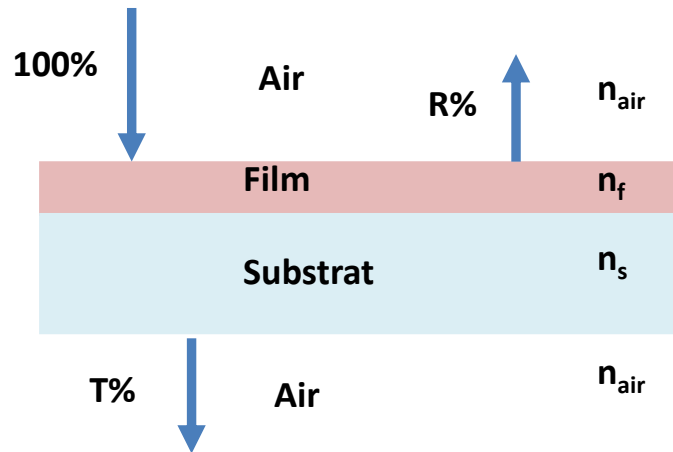


Figure II.11 : Transmission de la lumière par un film déposé sur un substrat transparent.

Pour étudier les propriétés optiques de nos échantillons, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-760 UV- vis, utilisable dans la région spectrale UV-Vis-NIR (200-800) nm comme montré dans la figure II.12.



Figure II.12 : Spectrophotomètre JASCO V-760 UV- visible utilisable dans la région spectrale UV-Vis-NIR (200-800) nm

II.5.5 Mesures électrochimiques

Afin d'évaluer la performance anticorrosion des revêtements sol-gel multicouches ZnO/TiO₂, nous avons utilisé des techniques électrochimiques telles que le suivi du

Chapitre II : Partie expérimentale

potentiel libre E_{ocp} (OCP-Open Circuit Potential), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et les courbes de polarisation.

Le suivi de l' E_{ocp} en fonction du temps permet d'avoir une première idée du comportement du revêtement en milieu corrosif (conducteur ou isolant, poreux ou dense...) [180,181].

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 [182-184].

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_{im}) en fonction de la partie réelle (Z_{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 ϕ 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/TiO₂ 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 cm², 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

Chapitre II : Partie expérimentale

comprenant du chlorure de sodium (NaCl) 0,5 M (3% en masse) comme le montre la figure II.13.



Figure II.13 : 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.

II.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le protocole détaillé d'élaboration des couches minces de ZnO et de TiO₂ 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 TiO₂, 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 sol-gel, dip-coating sur des substrats en acier inoxydable et en verre transparent, 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, morphologiques, optiques des films obtenus. Les propriétés électrochimiques ont été caractérisées par les techniques potentiostatiques et potentiodynamiques et qui seront développées dans le chapitre III.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III : Résultats et discussion

| | |
|---|----|
| III.1. Caractérisations structurales des couches minces | 55 |
| III.1.1. Analyse par diffraction des Rayons X | 55 |
| III.1.2. Observations en microscopie optique | 57 |
| III.1.3. Observations morphologiques par MEB | 58 |
| III.1.4. Analyse de la topographie de surface par AFM | 59 |
| III.2. Propriétés optiques | 62 |
| III.3. Essais de corrosion | 67 |
| III.3.1. Courbes de polarisation stationnaire | 68 |
| III.3.2. Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique..... | 70 |
| III.4. Conclusion..... | 76 |

III.1. Caractérisations structurales des couches minces

III.1.1. Analyse par diffraction des Rayons X

L'analyse par DRX, des échantillons élaborés selon le protocole indiqué au chapitre II, a été réalisée sur un diffractomètre Philips X'pert de géométrie Bragg-Brentano avec anticathode de cuivre délivrant une longueur d'onde $\lambda(K\alpha) = 0,15418$ nm. Le balayage angulaire en 2θ allant de 20° à 80° est effectué avec une résolution de $0,08^\circ$ en continu. Les diffractogrammes relatifs aux différents dépôts sont représentés à figure III.1.

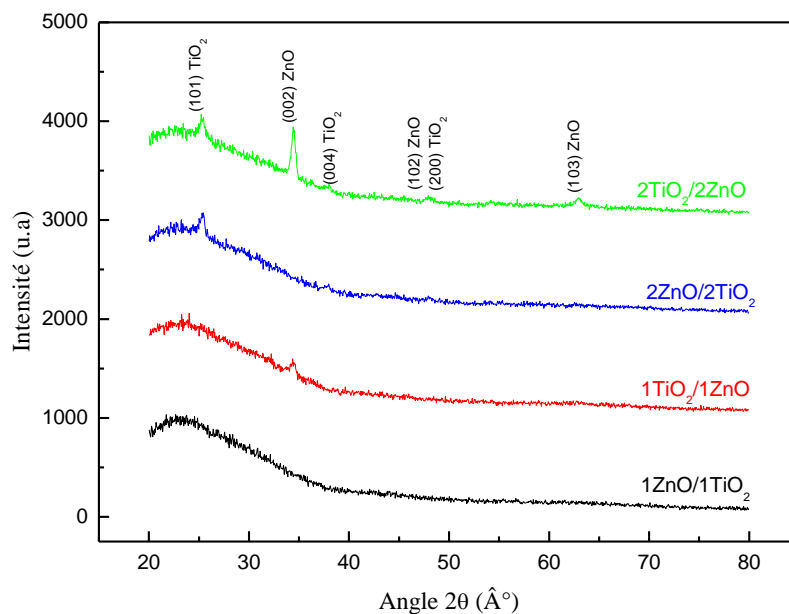


Figure III.1. Diffractogrammes de rayons X de films minces de ZnO/TiO₂ déposés par la méthode sol-gel dip coating, recuits à 450°C/1h.

L'ensemble des diffractogrammes présente un halo de diffusion sous forme d'une bosse s'étalant de 20° à 35° caractéristiques d'une substance amorphe.

Le film mince multicouche 1ZnO/1TiO₂ présente l'allure d'un spectre d'une phase totalement amorphe. A l'inverse le film 1TiO₂/1ZnO, outre la bosse amorphe il présente des pics de diffraction caractéristique d'une phase cristalline. L'ensemble représente un mélange de phases de TiO₂, ZnO en partie, cristalline et amorphe. La nanocristallinité est mise en évidence par l'apparition de pics larges et de faible intensité. La faible intensité exprime un

Chapitre III : Résultats et discussion

taux réduit de cristallinité. Le pic de diffraction (002) qui apparait autour de $2\theta = 34,375^\circ$ représente la structure hexagonale de la phase ZnO de type wurtzite, en parfait accord avec la fiche JCPDS N° 73-8765 [185].

Le diffractogramme relatif à la configuration 2ZnO/2TiO₂ révèle la présence de la phase amorphe et un pic de diffraction (101) autour de la position $2\theta = 25,425^\circ$ caractéristique de la phase TiO₂ de structure anatase, en accord avec la fiche JCPDS N°. 21-1272 [186].

Il convient de noter que les deux phases se développent selon une orientation préférentielle (002) pour ZnO et (101) pour TiO₂.

Pour la configuration 2TiO₂/2ZnO, outre la phase amorphe on observe un ensemble de pics de diffraction autour des angles $2\theta = 25,225^\circ, 34,425^\circ, 38,025^\circ, 47,925^\circ$ et $62,975^\circ$ appartenant aux phases wurtzite ZnO et anatase TiO₂ cristallisées en forte proportions. La cristallisation probablement initiée par la première couche de TiO₂

À la lecture des résultats ci-dessus, on peut tirer les remarques suivantes :

- (i) La cristallisation des phases ZnO et TiO₂ n'est pas favorisée par le dépôt couche par couche de la séquence **1ZnO/1TiO₂**.
- (ii) La cristallisation des phases ZnO et TiO₂ est partiellement favorisée par le dépôt couche par couche de la séquence **1TiO₂/1 ZnO**.
- (iii) Pour l'empilement **2ZnO/2TiO₂**, 2 couches par 2 couches, la cristallisation de la phase ZnO est favorisée.
- (iv) Il semble que le ZnO bloque la cristallisation du TiO₂ pour le dépôt couche par couche pour l'empilement **1ZnO/1TiO₂**.

La taille de la cristallite et la microdéformation ont été calculées, sur la base des réflexions principales selon les plans (101) pour TiO₂ et (002) pour ZnO en utilisant le programme High score [187]. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Taille des cristallites et des microdéformations de ZnO/TiO₂

| Dépôt | Taille du Cristallite (nm) | Micro-déformation (%) |
|-------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 1TiO ₂ /1ZnO | ZnO : 14,99 | ZnO : 0,86907 |
| 2ZnO/2TiO ₂ | TiO ₂ : 6,94 | TiO ₂ : 2,5276 |
| 2TiO ₂ /2ZnO | ZnO : 67,59 | ZnO : 0,1926 |
| | TiO ₂ : 9,45 | TiO ₂ : 1,8985 |

Chapitre III : Résultats et discussion

A la lecture du tableau III.1, les remarques suivantes peuvent être dégagées:

- 1- La taille des cristallites est de l'ordre de 15nm pour le dépôt couche par couche quelque soit l'ordre.
- 2- La taille des cristallites est de l'ordre de 68 nm pour ZnO et de l'ordre de 10 nm pour TiO₂ pour l'empilement 2TiO₂/2ZnO. La taille des cristallites de TiO₂ est de l'ordre de sept fois plus fine que celle de ZnO
- 3- Les microdéformations de ZnO passent de 0,86% à 0,19% soit 4 fois moins pour le dépôt couche par couche et 2 couches par 2 couches respectivement et celle du TiO₂ soit 1,89 % est très élevée par rapport à celle de ZnO qui est de 0,1926%.

La taille des cristallites est plus faible soit 2,5%., pour le dépôt 2 couches par 2 couches du système ZnO/TiO₂.

En termes de formation de phases amorphes et nanocristallines, l'évolution de la taille des cristallites et des microdéformations peut être attribuée aux facteurs suivants:

- (i) La croissance des grains suivant l'orientation préférentielle (002) pour de cristallites de ZnO ($CS_{ZnO} = 15$ nm) semble, du point de vue énergie, favorable comparativement à la phase amorphe de TiO₂ ($CS_{TiO_2} = 68$ nm) qui se développe suivant (101).
- (ii) La croissance des microdéformations le long des multicouches est induite par la différence des paramètres cristallins des réseaux de ZnO et TiO₂ qui sont de $a = b = 3,1251 \text{ \AA}$, $c = 5,210 \text{ \AA}$ [188] pour ZnO et de $a = b = 3,805 \text{ \AA}$, $c = 9,549 \text{ \AA}$ pour TiO₂ [189].

Bensouici F et col. ont trouvé une taille de cristallites (CS) de 16 nm et une microdéformation (MS) de 0,145% pour le dépôt de 4 couches superposées de TiO₂ [190], et de $CS=14$ nm, $MS=0,340\%$ pour 5 couches superposées de ZnO. L'augmentation du nombre de couches de ZnO engendre une augmentation de MS [188].

III.1.2. Observations en microscopie optique

Les observations en microscopie optique, représentées dans la figure III.2, montrent la surface du substrat en acier inoxydable 304 recouverte de couches alternées d'oxyde de zinc ZnO et d'oxyde de titane TiO₂ selon le protocole décrit au chapitre 2. 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

Chapitre III : Résultats et discussion

est étroitement liée à la nature du revêtement. En effet, la couleur jaune est liée à la double couche 1ZnO/1TiO₂ qui devient par contre plus foncée pour les couches de type 2ZnO/2TiO₂. Pour la double couche 1TiO₂/1ZnO la couleur est bleu-grisâtre; qui devient plus foncée pour les couches de type 2TiO₂/2ZnO.

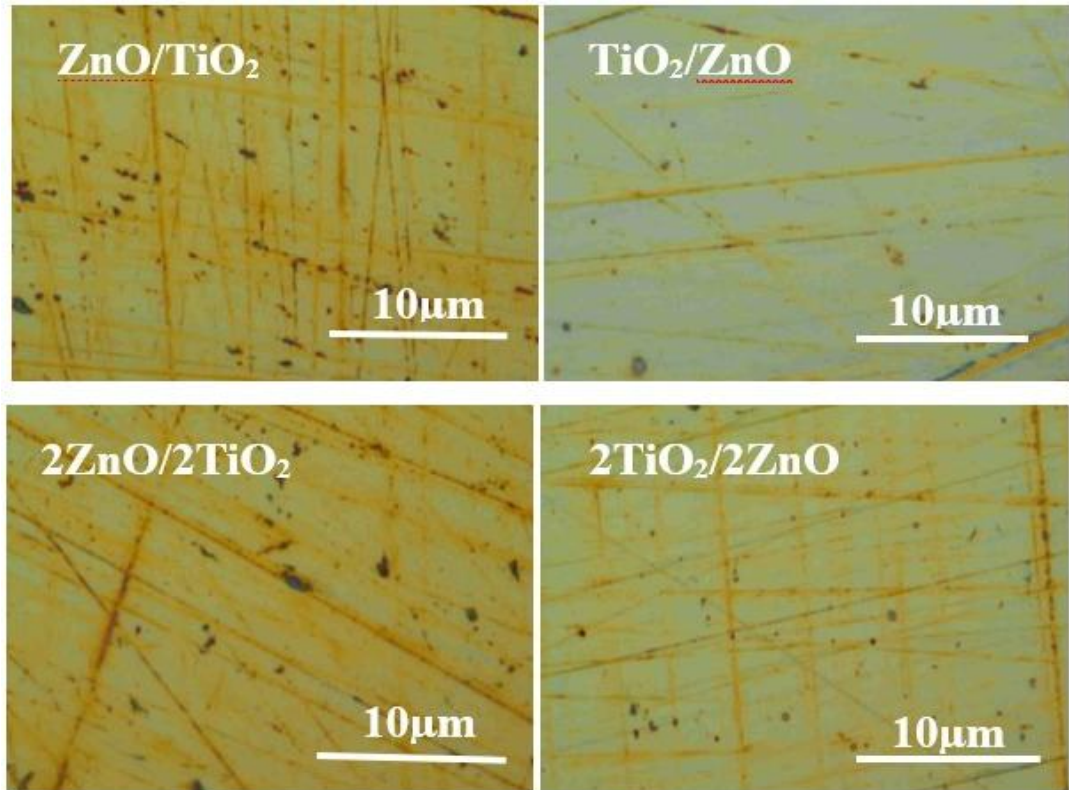


Figure III.2. Micrographies optiques acier inoxydable 304 après revêtement
(a) ZnO/TiO₂, (b) TiO₂/ZnO, (c) 2ZnO/2TiO₂; (d) 2TiO₂/2ZnO.

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'interaction entre la lumière blanche et le type de revêtement (ZnO ou TiO₂) ;
- (iv) L'épaisseur des revêtements ;
- (v) L'indice de réfraction du film.

La couleur du revêtement est due à l'absorption de la lumière blanche par la couche mince. Ceci s'explique par le fait que chaque revêtement possède un indice de réfraction spécifique.

III.1.3. Observations morphologiques par MEB

Chapitre III : Résultats et discussion

Les observations en microscopie électronique à balayage ont permis de visualiser, à fort grandissement, la morphologie de la surface du substrat en acier inoxydable SS 304 et des revêtements multicouches à base de nanoparticules de ZnO et de TiO₂. Les micrographies présentées sur la figure III.3 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 microscopie 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.

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 III.4), 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.

III.1.4. Analyse de la topographie de surface par AFM

L'examen de la morphologie de la surface à haute résolution, des échantillons a été réalisé en utilisant la microscopie à force atomique AFM. Les images obtenues sont en mode tapping (ou contact intermittent) qui correspond à une oscillation de la pointe, cette méthode consiste à établir un contact intermittent avec l'échantillon en faisant osciller la pointe sur la surface selon sa fréquence de résonance. Le but de cette opération est d'annuler les forces de frottement entre la pointe et l'échantillon

Dans le cas des échantillons de TiO₂/ZnO et 2TiO₂/2ZnO, les résultats montrent que les films minces présentent une texture de surface ondulée avec des sommets sous forme de pics. Toute la topographie des échantillons est présentée à la figure III.5. En dépit d'un polissage mécanique fin de la surface du substrat, de très fines rayures persistent. Les revêtements multicouches de ZnO/TiO₂ et 2ZnO/2TiO₂ ont montré une distribution des pics (ou bosses) de densité élevée et de taille nanométrique formant un réseau ordonné. Par contre ceux de TiO₂/ZnO et de 2TiO₂/2ZnO, présentent une texture de surface de forme ondulée et également de lignes formées de nanopics de façon aléatoire et distribués sous forme de collines et de

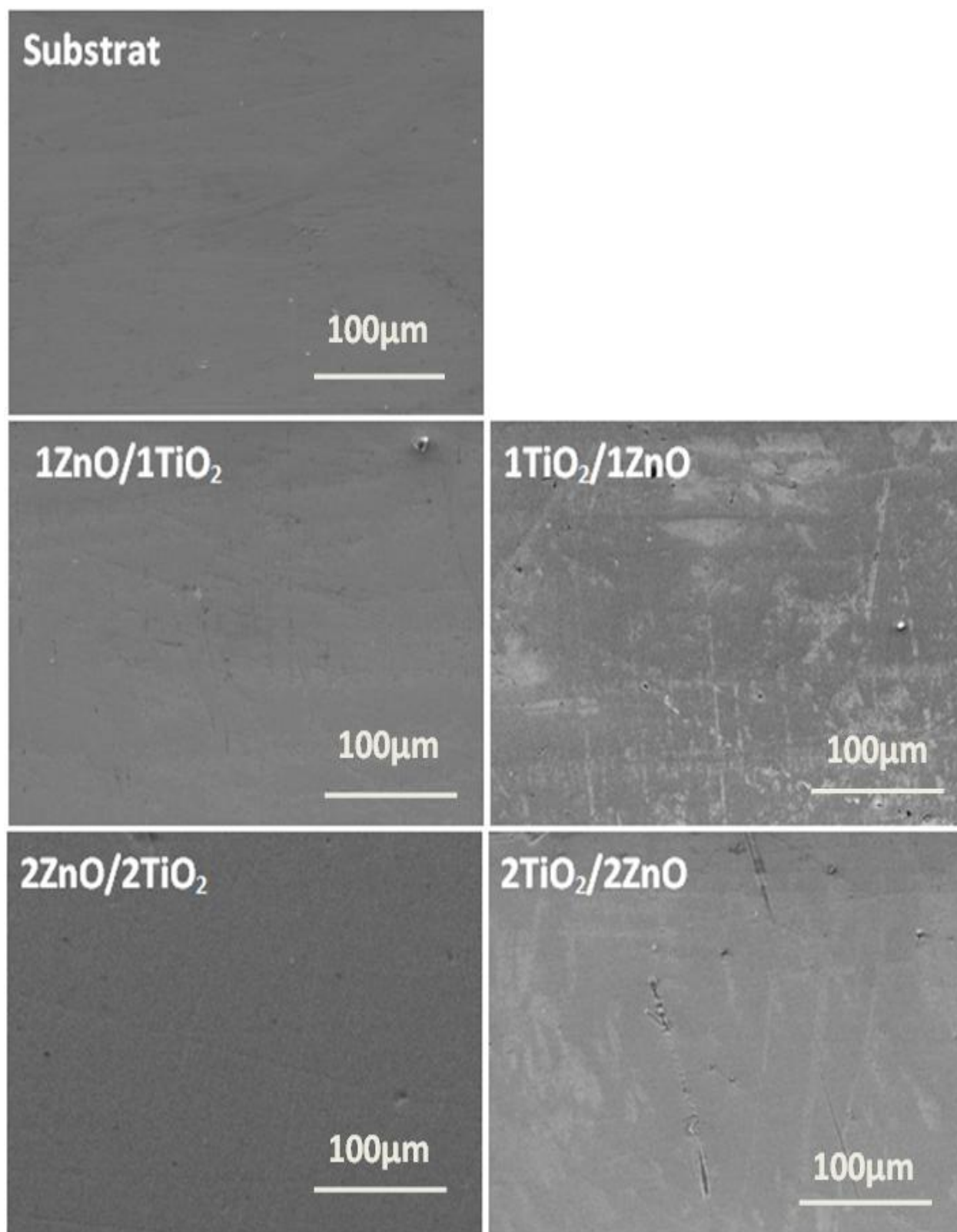


Figure III.3. Micrographies obtenues au MEB

(a) l'acier inoxydable 304 non revêtu, b, c, d, e après revêtement (b) ZnO/TiO₂, (c) TiO₂/ZnO, (d) 2ZnO/2TiO₂, (e) 2TiO₂/2ZnO.

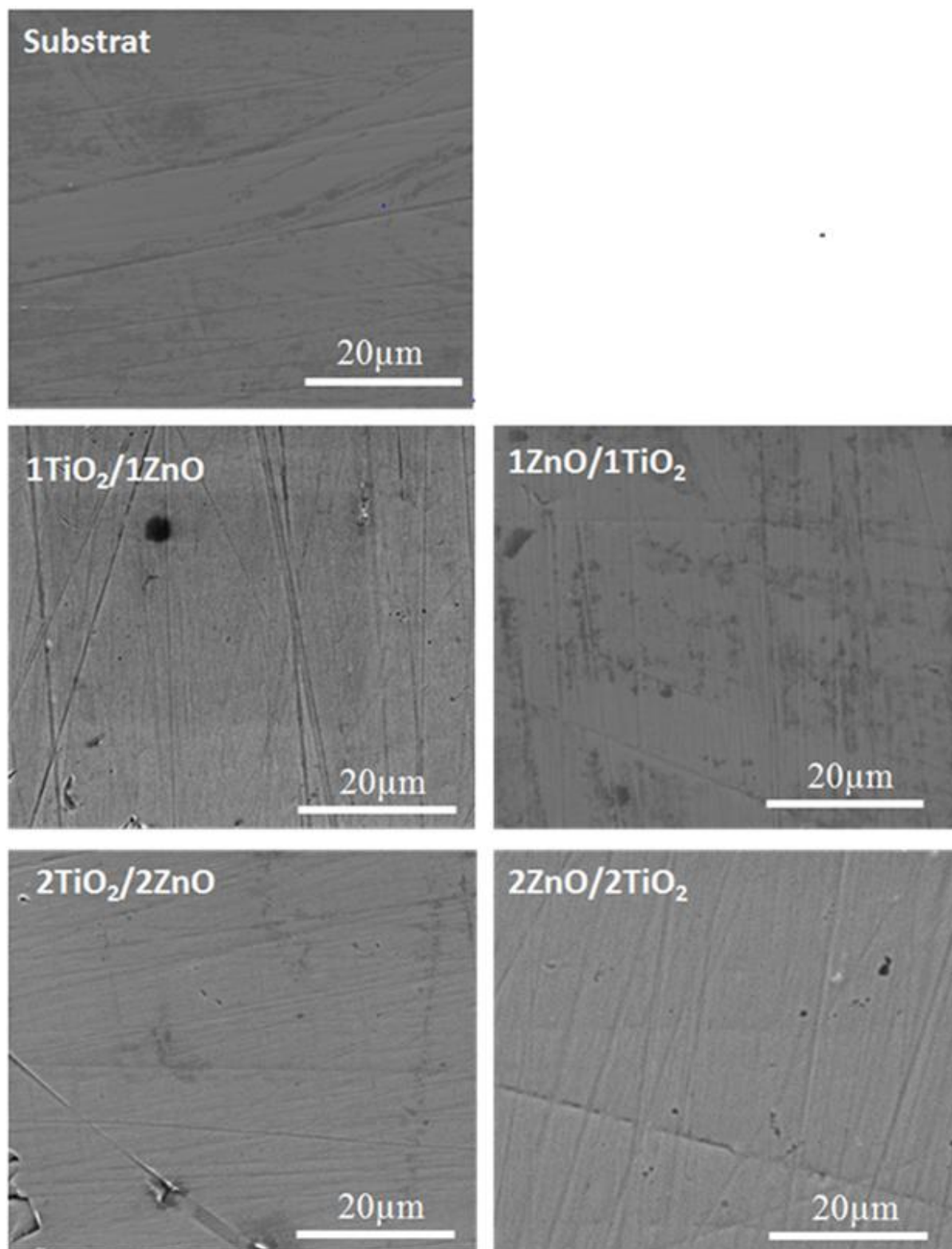


Figure III.4. Micrographies obtenues au MEB au fort grossissement
(a) l'acier inoxydable 304 non revêtu, b, c, d, e après revêtement
(b) ZnO/TiO₂, (c) TiO₂/ZnO, (d) 2ZnO/2TiO₂, (e) 2TiO₂/2ZnO.

Chapitre III : Résultats et discussion

vallées. L'analyse en microscopie à force atomique est une technique bien adaptée pour les mesures quantitatives de la rugosité des surfaces nanométriques. Les paramètres, tels que la rugosité moyenne quadratique (RMS), l'asymétrie et l'aplatissement de la surface, permettent de mieux apprécier les propriétés microgéométriques de la surface et leurs valeurs sont reportés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Valeurs d'analyse AFM des films minces multicouches ZnO/TiO₂ déposés sur des substrats en acier inoxydable SS 304.

| Echantillon | Substrat SS 304 | 1ZnO/1TiO ₂ | 1TiO ₂ /1ZnO | 2ZnO/2TiO ₂ | 2TiO ₂ /2ZnO |
|-----------------------|-----------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| RMS (nm) | 2.453 | 1.109 | 1.328 | 0.764 | 5.166 |
| Déviaton moyenne (nm) | 1.840 | 0.862 | 0.942 | 0.605 | 3.928 |
| Skew (nm) | 0.548 | 0.005 | -1.240 | 0.348 | 0.730 |
| Kurtosis (nm) | 1.65 | 0.658 | 2.77 | 0.132 | 1.220 |

Les résultats des mesures, reportés dans le tableau 2 montrent un aspect de surface lisse avec un RMS inférieur à 5 nm et une transparence optique améliorée (cf. mesures optiques). Toutefois les couches minces de ZnO/TiO₂ présentent un meilleur aspect de surface que celle de TiO₂/ZnO. L'asymétrie de surface des films est positive révélant la présence de nombreuses bosses. Les échantillons de TiO₂/ZnO présentent une asymétrie négative d'où la prédominance des vallées. L'aplatissement des films 1TiO₂/1ZnO et 2TiO₂/2ZnO (respectivement 2,77 et 1,22 nm) est très élevé comparativement à celui des films 1ZnO/1TiO₂ et 2ZnO/2TiO₂ (respectivement 0,65 et 0,13 nm), indicateur de présence de pics.

III.2. Propriétés optiques

La détermination de la transmittance optique spectrale $T(\lambda)$ et de la réflectance $R(\lambda)$ à une incidence normale dans la région spectrale UV-Visible (200-850 nm) permettent de déterminer avec précision les propriétés optiques du revêtement. A cet effet, on utilise un spectrophotomètre Shimadzu UV- vis 3600. Les résultats obtenus sont présentées sous forme graphique à la figure III.6 (a et b). Les spectres enregistrés montrent des effets d'interférence très prononcés dans la zone de transparence située dans l'intervalle 380-850 nm avec une forte chute de transmission au bord de la bande des spectres. L'apparition d'interférences révèle la bonne homogénéité des revêtements obtenus [195].

Chapitre III : Résultats et discussion

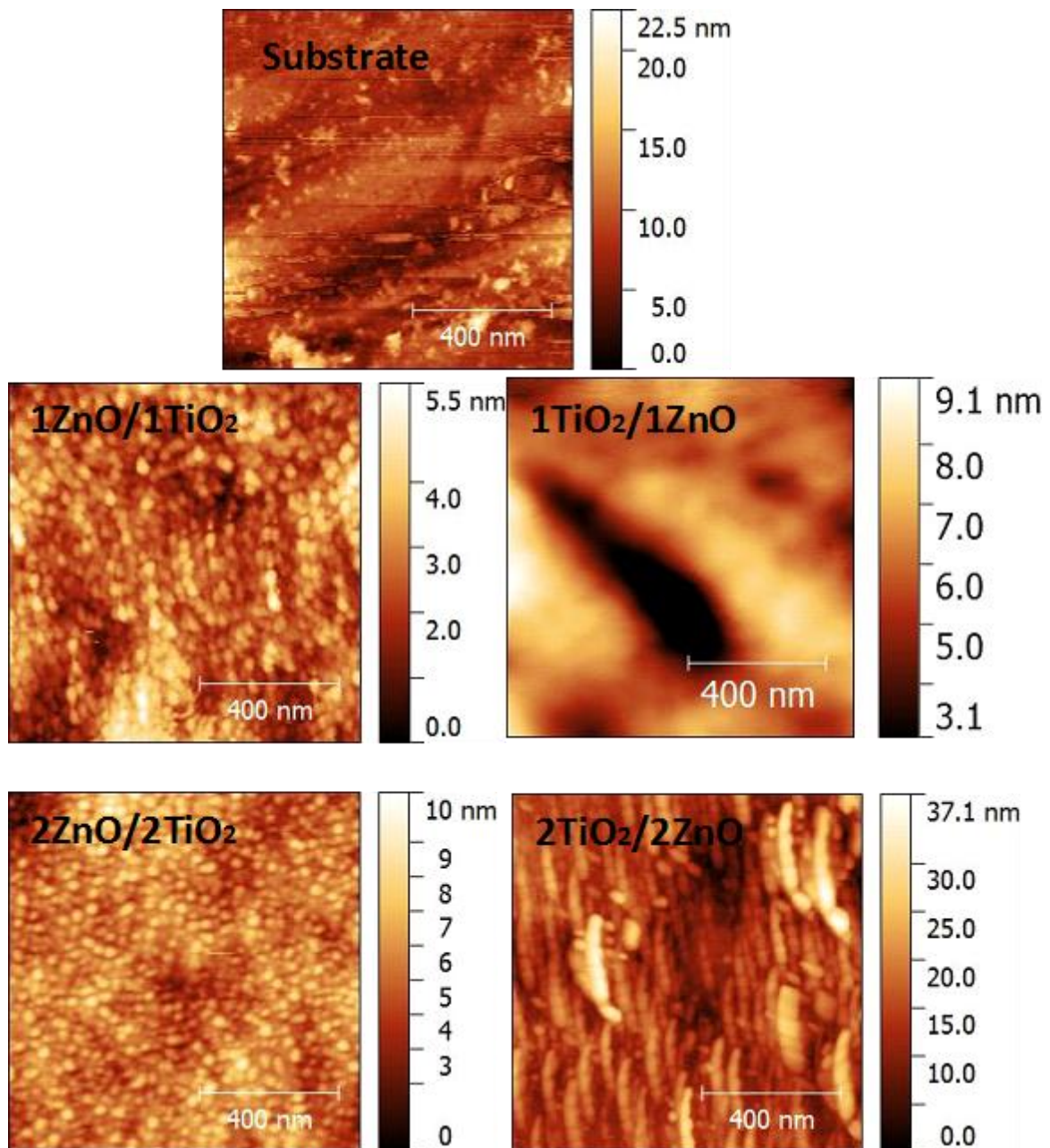
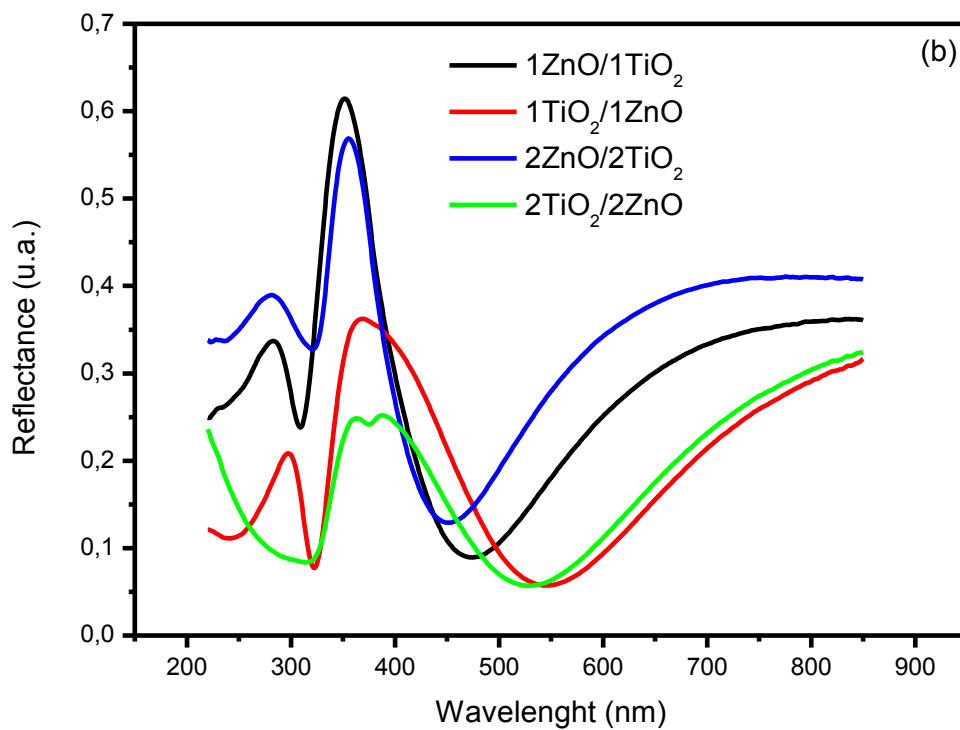
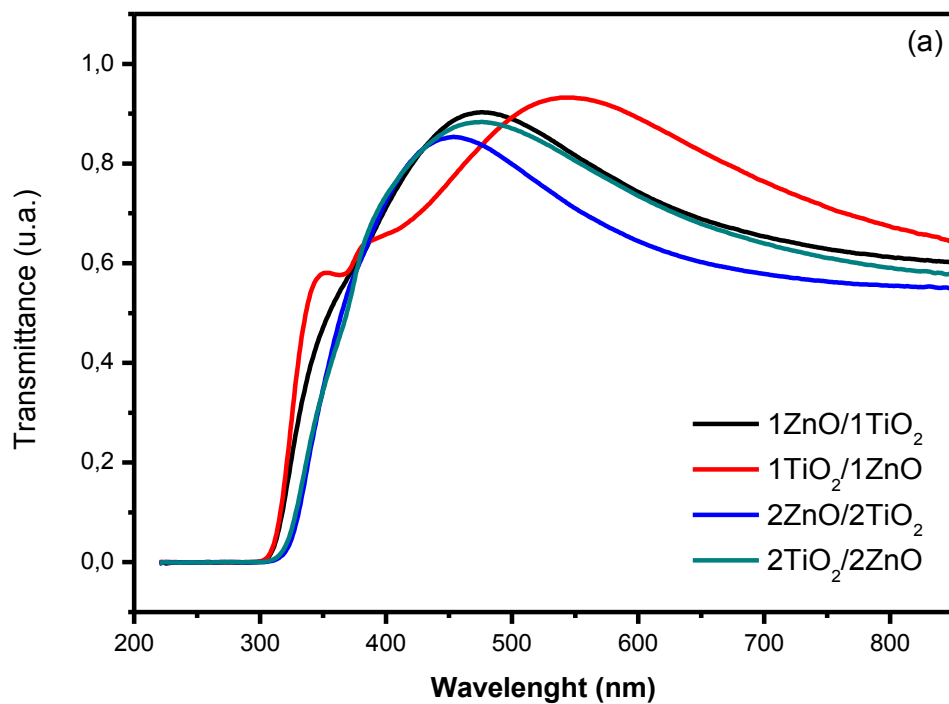


Figure III.5. Images AFM obtenues (a) d'acier inoxydable 304 sans revêtement et après revêtement avec (b) ZnO/TiO₂, (c) TiO₂/ZnO, (d) 2ZnO/2TiO₂, (e) 2TiO₂/2ZnO.

Le coefficient d'absorption optique de l'acier inoxydable 304 recouvert de couches minces de ZnO/TiO₂ ont été calculés en utilisant l'équation 1 (figure 6c) afin de déterminer le coefficient d'absorption et l'écart d'énergie optique (ex.). Connaissant l'épaisseur du film (t), le coefficient d'absorption optique (α) a pu être déterminé à partir des mesures de $T(\lambda)$ et $R(\lambda)$ en utilisant Les équations. (2, 3 et 4) [196,197] :



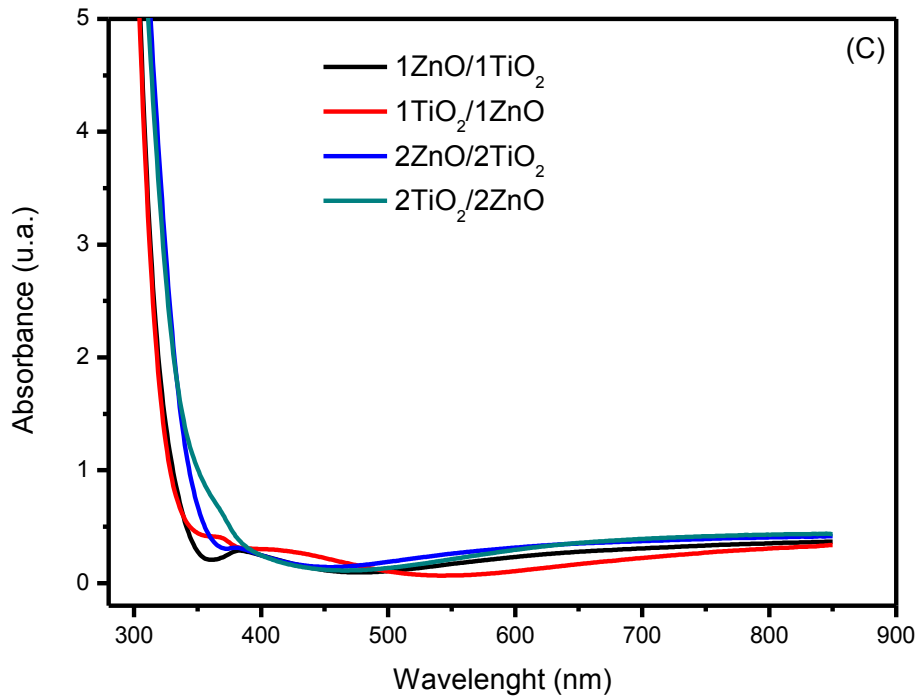


Figure III.6. Spectres UV-visible des films minces multicouches ZnO/TiO₂ déposés sur des substrats en verre : (a) transmission, (b) réflexion et (c) absorbance.

$$A = \ln \frac{(1 - R^2)}{T} \dots \dots \dots (1)$$

$$T \cong (1 - R^2)e^{-\alpha t} \dots \dots \dots (2)$$

$$\ln(T) \cong \ln(1 - R^2) - \alpha t \dots \dots \dots (3)$$

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{(1 - R^2)}{T} \dots \dots \dots (4)$$

Pour déterminer le coefficient d'absorption optique (α), certaines références dans la littérature utilisent la formule suivante en négligeant l'effet de réflexion [189] :

$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{t} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \dots \dots \dots (5)$$

La figure III.6 c montre la dépendance des spectres d'absorption sur la longueur d'onde de l'acier inoxydable 304 revêtu de couches minces alternées ZnO/TiO₂. Cette figure révèle la présence d'un bord d'absorption dans la région ultraviolette (UV). La position du bord d'absorption dépend du type de couches minces ; elle se situe entre 325 et 340 nm. Le coefficient d'absorption optique (α) est élevé pour l'ensemble des revêtements multicouches étudiés dans la gamme 105-106 nm⁻¹.

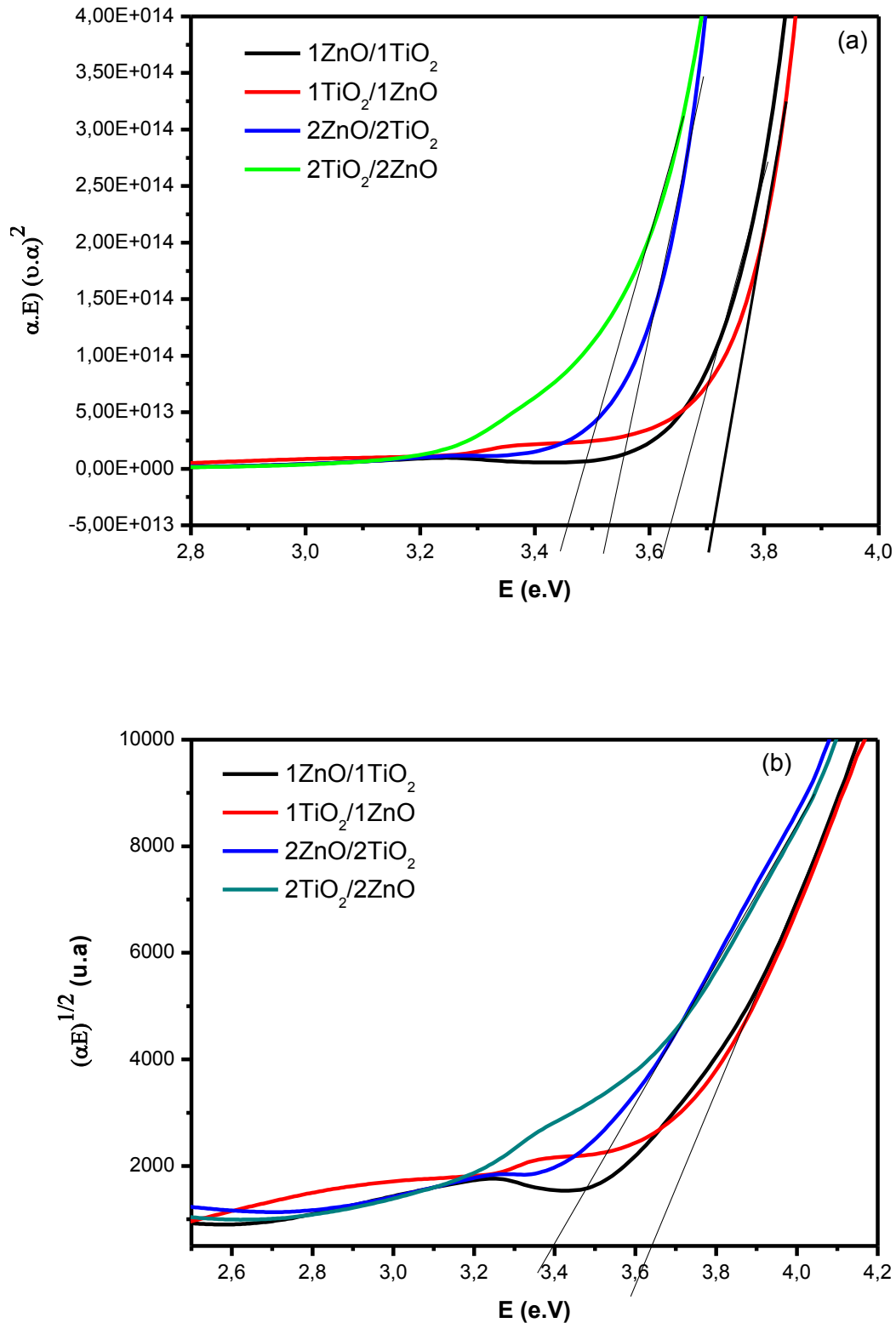


Figure III.7. Graphes de (a) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ de films minces multicouches ZnO/TiO₂ déposés sur des substrats en verre

Chapitre III : Résultats et discussion

La bande passante optique directe et indirecte E_g est évaluée selon la relation de Tauc [198] :

$$\alpha E = A_{Op}(E - E_g)^n \dots \dots \dots (6)$$

où A_{Op} est une constante caractéristique du film. L'exposant n est égal à 2 et 1/2 pour la bande interdite indirecte et directe respectivement. Ainsi, selon la méthode de Tauc, le tracé de $(\alpha E)^2$ vs $h\nu$ tel qu'illustré à la figure 7a donne la valeur de l'écart direct, tandis que le tracé de $(\alpha E)^{0.5}$ vs $h\nu$ tel qu'illustré à la figure 7b donne la valeur de l'écart indirect.

L'apparition de franges d'interférences résulte des réflexions sur les niveaux des interfaces film/substrat et film/air. Ceci indique que les films obtenus sont suffisamment épais.

Les valeurs de l'écart de bande passante énergétique varient selon le type de revêtement. On peut noter que pour le ZnO/TiO₂, couche par couche et alternativement 3,57 et 3,32 eV ; et pour le ZnO/TiO₂, 2 couches par 2 couches et alternativement 3,44 et 3,68 eV. Cette variation est attribuée à la disparition des impuretés et des défauts. Lorsque l'écart d'énergie augmente, les défauts disparaissent et provoquent une disposition de la structure.

La variation de la bande interdite et directe révèle la présence de différents types de revêtements. Ces résultats obtenus par spectroscopie UV-visible sont en bon accord avec les résultats de la spectroscopie XRD.

III.3. Essais de corrosion

L'objectif de ce travail de recherche est d'élaborer des couches alternées ZnO/TiO₂ qui devraient être utilisées pour la protection contre la corrosion des aciers inoxydables 304, travaillant dans un environnement chloruré. 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⁻.

L'objectif de cette étude est de remédier à cet inconvénient en conférant au matériau une meilleure résistance à la corrosion par le biais de revêtements de couches alternées de ZnO/TiO₂. Pour ce faire, les aciers revêtus selon le protocole arrêté (cf. chapitre 2) 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.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.3.1. 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 métal-solution.

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_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}) et les pentes de Tafel (β_a & β_c). L'efficacité de protection est calculée à partir de la formule suivante :

$$E(i_{\text{corr}}) = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr,rev}}}{i_{\text{corr}}}$$

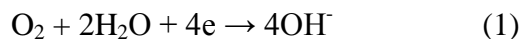
Où i_{corr} et $i_{\text{corr,rev}}$ sont respectivement la densité de courant de corrosion de l'acier nu et revêtu. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.3. Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304 nu et revêtu de films minces de ZnO/TiO₂ dans du NaCl 0,5 M

| Echantillon | E_{corr} (mV/SCE) | i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | β_a (mV/SCE) | β_c (mV/SCE) | Taux de Corrosion (mpy) | Rp (K Ω) | $E(i_{\text{corr}})$ (%) |
|-------------------------|-------------------------------|--|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| SS 304 | -209.303 | 2.291 | 306.6 | 235.8 | 0.0262 | 189 | |
| 1ZnO/1TiO ₂ | -123.653 | 0.090 | 183.5 | 429.4 | 0.0010 | 295 | 96.07 |
| 1TiO ₂ /1ZnO | -46.054 | 0.046 | 218.9 | 309.7 | 0.0052 | 1030 | 97.99 |
| 2ZnO/2TiO ₂ | -409.687 | 5.764 | 352,9 | 383.5 | 0.0660 | * | # |
| 2TiO ₂ /2ZnO | -420.029 | 5.853 | 446.5 | 213.5 | 0.0670 | * | # |

La figure III.8 représente les courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304, en milieu NaCl 0,5 M, des substrats nus et revêtus.

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



Chapitre III : Résultats et discussion

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

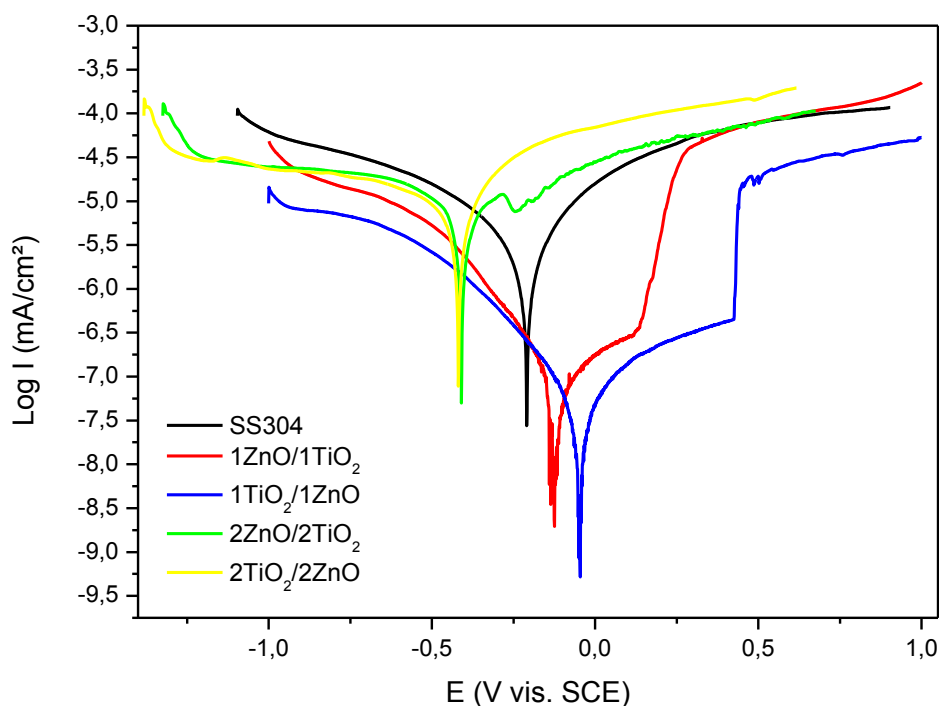
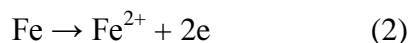


Figure III.8. Les courbes de Tafel pour des films multicouches ZnO/TiO₂ déposés sur un substrat en acier inoxydable SS 304 après 1h d'immersion dans une solution de NaCl 0.5 M.

L'analyse des courbes de Tafel nous a permis d'obtenir les valeurs de certains paramètres électrochimiques, comme mentionnés dans le tableau 3 ci-dessus.

A partir de ces valeurs, on peut tirer les remarques suivantes :

Le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité de courant I_{corr} de l'échantillon non revêtu sont respectivement -209.303mV/ SCE, et 2.291 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Pour l'acier revêtu par des couches 2(1ZnO/1TiO₂) et 2(1TiO₂/1ZnO), un déplacement du potentiel de corrosion E_{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.

Les multicouches de type 2ZnO/2TiO₂ et 2TiO₂/2ZnO provoquent un déplacement de E_{corr} vers les valeurs négatives accompagné d'une augmentation de densité de courant

Chapitre III : Résultats et discussion

révélateurs d'une protection relativement faible par rapport aux couches 2(1ZnO/1TiO₂) et 2(1TiO₂/1ZnO).

Ce comportement n'est pas attribué à la nature des couches mais probablement dû à la présence de craquelures induites par un chauffage brusque lors de la calcination à 450°C, ce qui est en accord avec les observations au MEB (Figure III.3). Cela est probablement dû aux mauvaises propriétés de ces couches, c'est-à-dire aux faibles propriétés d'isolation, qui sont responsables de la diffusion de l'électrolyte, réduisant ainsi les performances de protection de ces couches.

D'après les paramètres électrochimiques, tirés à partir des courbes obtenues pour les revêtements 2(1ZnO/1TiO₂) et 2(1TiO₂/1ZnO), indiqués dans le tableau III.3, On constate une nette amélioration de la résistance de polarisation qui passe de 189 à 295 jusqu'à 1030 KΩ respectivement pour l'acier nu et l'acier revêtu de 2(1ZnO/1TiO₂) et 2(1TiO₂/1ZnO). Les faibles valeurs des taux de corrosion calculés confirment cette tendance [199,200].

Le revêtement 2(1TiO₂/1ZnO) donne un meilleur résultat par rapport aux autres couches, où l'efficacité de protection est de l'ordre de 98%, due à la résistance de la couche de TiO₂ lorsqu'elle est en contact avec le substrat [201].

III.3.2. Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode, non destructive de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), a été utilisée pour évaluer le comportement des différents revêtements multicouches de ZnO/TiO₂ 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 III.9 et III.11. 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 III.9), présentent des formes en demi-cercle aussi bien pour l'acier inoxydable SS 304 nu que revêtu de couches 2(1ZnO/1TiO₂) et 2(1TiO₂/1ZnO) avec une seule constante de temps, comme le montrent les diagrammes de Bode (figures III.11).

Chapitre III : Résultats et discussion

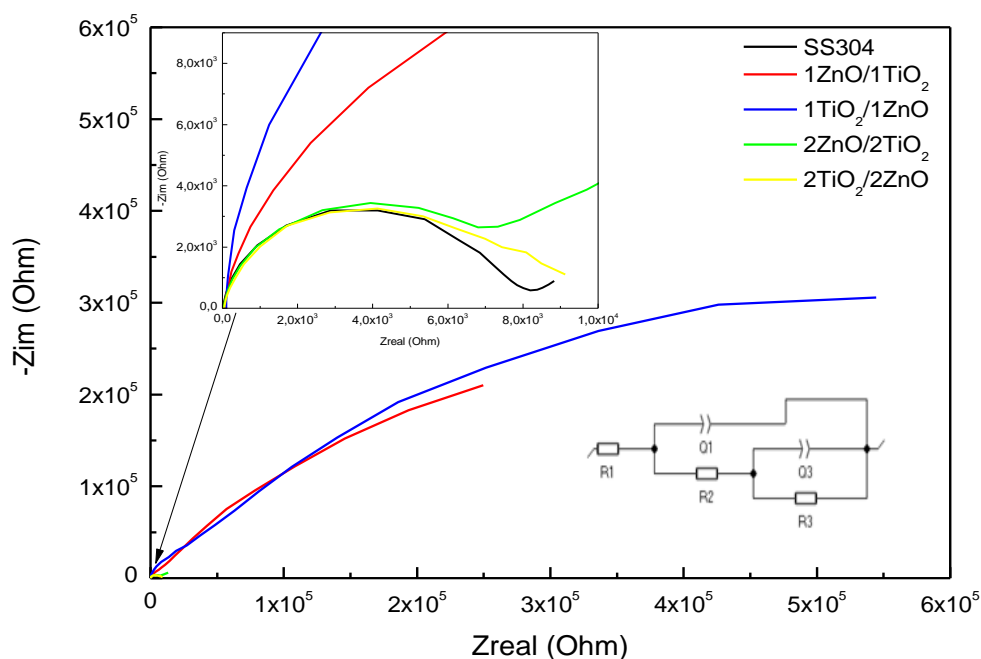


Figure III.9. Courbes de spectroscopie d'impédances électrochimiques (S.I.E) de Nyquist des films multicouches ZnO/TiO₂ déposés après 1h d'immersion dans NaCl 0.5 M.

Le diamètre des boucles pour l'acier inoxydable SS304 revêtu de couches 1ZnO/1TiO₂ et 1TiO₂/1ZnO 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 des couches 1ZnO/1TiO₂ et 1TiO₂/1ZnO 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 III. 10), afin de modéliser les données de l'S.I.E. [202-204]. Les valeurs des paramètres d'ajustement obtenues, Rs, Rc, Qc, Rt, Qdl et W sont résumées dans le tableau III.4 [202,204].

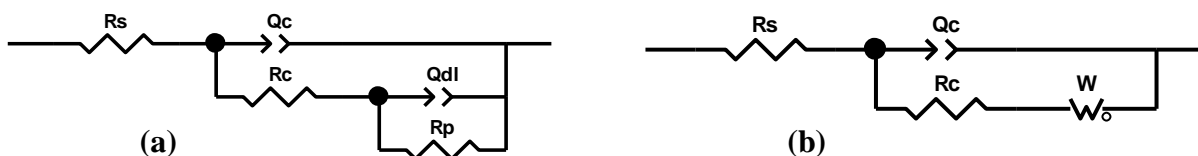


Figure III.10. Circuits électriques équivalents des valeurs d'impédances:

- (a) acier inoxydable SS 304 nu et revêtu de 2(1ZnO/1TiO₂), 2(1TiO₂/ZnO) et 2TiO₂/2ZnO,
- (b) 2ZnO/2TiO₂

Chapitre III : Résultats et discussion

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 III.4. Paramètres de polarisation potentiodynamique d'acier inoxydable 304 nu et revêtu de films minces multicouches de ZnO/TiO₂ dans du NaCl 0,5 M

| Echantillon | R_s ($\Omega.cm^2$) | R_c ($k.\Omega.cm^2$) | Q_c (μF) | n_1 | R_p ($k\Omega.cm^2$) | Q_{dl} (μF) | n_2 |
|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------|-------|-----------------------------|-------------------------|-------|
| SS 304 | 17.49 | 6. 164 | 5.305 | 0.94 | 67.53 | 56.11 | 0.75 |
| 1ZnO/1TiO₂ | 27,83 | 26. 963 | 4.87 | 0.86 | 810.00 | 10.99 | 0.81 |
| 1TiO₂/1ZnO | 100 | 33. 590 | 1.046 | 0.98 | 1130.0 | 5.66 | 0.62 |
| 2ZnO/2TiO₂ | 19.55 | 7. 044 | 5.083 | 0.89 | 101.89 | 11.42 | 0.82 |
| 2TiO₂/2ZnO | 50 | 7. 905 | 5.119 | 0.87 | 46.79 | 12.22 | 0.56 |

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 [205].

Les diagrammes d'impédance relatifs aux revêtements 2ZnO/2TiO₂ présentent une ligne droite inclinée de 45° correspondant à l'impédance de Warburg (figure 9b), qui traduit un processus de diffusion de masse à l'interface solution/acier.

Les valeurs élevées des résistances des revêtements, R_c , R_p et R_t des différents films 1ZnO/1TiO₂ et 1TiO₂/1ZnO comparées à celle du substrat nu traduisent la bonne protection contre la corrosion.

La figure III.11 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 III.11.a), a été utilisé pour évaluer l'effet

Chapitre III : Résultats et discussion

barrière engendré par les revêtements car la réaction de corrosion a lieu à l'interface revêtement/métal [206].

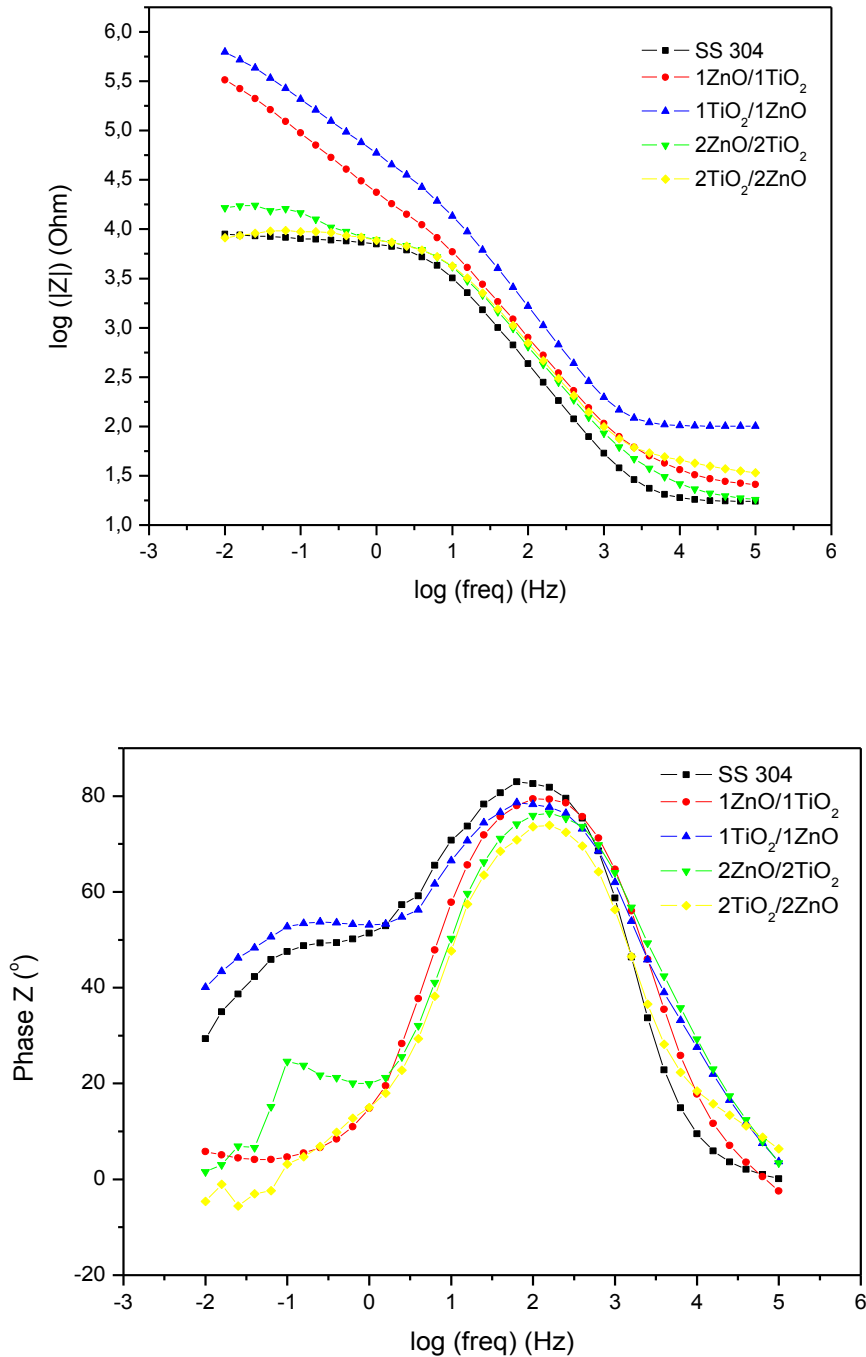


Figure III.11. Les courbes de spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS) de Bode des films multicouches ZnO/TiO₂ déposés après 1h d'immersion dans NaCl 0.5 M.

Chapitre III : Résultats et discussion

D'après les diagrammes de Bode, trois étapes de dégradation différentes sont identifiées pour tous les revêtements. Les valeurs des paramètres électrochimiques sont reportées dans le tableau III.2.

Une augmentation de la résistance de transfert de charge R_t pour les deux films $1\text{ZnO}/1\text{TiO}_2$ et $1\text{TiO}_2/1\text{ZnO}$ a été observée ; elle est associée à l'augmentation des modules de l'impédance ($|Z|$).

La figure III.11.b illustre les diagrammes d'angle de phase de Bode de l'S.I.E. Une seule constante de temps a été observée dans le cas du revêtement $2(1\text{ZnO}/1\text{TiO}_2)$, liée à la réponse du film protecteur. En revanche pour les autres revêtements et l'acier nu, deux constantes de temps ont été observées, dont l'une peut être attribuée au processus de corrosion et l'autre probablement au phénomène de diffusion [207].

Lidija Curkovic et al [205] ont attribué l'apparition d'une constante de temps, à basse fréquence (LF), au film qui présente un certain degré de porosité. Un état qui favorise le processus de corrosion localisé où il y'a pénétration de l'électrolyte à travers les pores jusqu'à la surface métallique.

La constante de temps à hautes fréquences (HF) est liée aux réponses des revêtements dans la solution, tandis que la constante de temps aux basses fréquences (LF) est liée au processus de corrosion à l'interface solution/métal [192].

Les différents paramètres tirés des diagrammes d'impédances sont donnés dans le tableau4.

A la lecture du tableau de valeurs, on remarque que les résistances R_c des revêtements sont supérieures à celles du substrat nu.

Les résultats déduits des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance EIS sont en parfaite concordance. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats des chercheurs Xu et al [206].

Une étude similaire menée par Lidijia Curkovic et al [205], portant sur le comportement électrochimique des couches minces de TiO_2 sur l'acier inoxydable 304 dans une solution de NaCl à 3,0 % en masse, a révélé que la résistance de polarisation R_p augmente en présence de couches de TiO_2 .

Suning Li et al, ont étudié l'effet des revêtements nano- TiO_2 dopés au cérium [207] et au chrome [208] (3 couches) sur acier 316L dans un milieu à 3% NaCl dans l'obscurité et sous illumination. Ils ont découvert que le nano- TiO_2 dopé au cérium à 1,2 % possède une

Chapitre III : Résultats et discussion

excellente protection contre la corrosion sous éclairage en raison de sa grande efficacité de séparation des paires e^-/H^+ et de l'effet photoélectrique. Ce comportement est dû à :

- (i) 1,2 % de Ce-TiO₂ présente une phase anatase dominante avec une taille de cristallite (10,7 nm) petite par rapport aux phases anatase et rutile de TiO₂ pur (17,3 nm) ;
- (ii) Le TiO₂ contient peu de fissures et peu de trous de la taille de tête d'épingle, tandis que le Ce-TiO₂ à 1,2 % présente une surface uniforme et sans fissures.

RatchateeTechapiesancharoenkij et al. [191] ont étudié la protection photocathodique de couches épaisses de ZnO (600-800 nm d'épaisseur) déposées sur du SS 304 tout en faisant varier la température du substrat (200 et 400 °C) dans une solution de NaCl à 3,0 % en masse. Ils ont constaté, après des tests de polarisation, que la couche mince de ZnO présentait à 200°C un état de passivité lié à l'absence de pointes sur la forme de la couche de ZnO formée de nano-grains denses. Par contre à 400°C, la couche ne présentait aucune passivité dû à la phase ZnO wurtzite développée selon l'orientation (002) en aiguilles nano-granulaires peu compactes, alors que le SS 304 immergé était complètement corrodé.

Innocent O. Arukalam et al. [192, 193] ont étudié le comportement anticorrosif des revêtements de poly(diméthylsiloxane)-ZnO (5 couches). Ils ont constaté que le film contenant 0,10 g (~0,19%) de perfluorodécyltrichlorosilane (FDTS) présentait le taux de dégradation le plus faible, en raison de l'amélioration remarquable de la cristallinité et du caractère hydrophobe.

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'échantillon revêtu 2(1TiO₂/1ZnO) (-46 mV), est supérieur à celui de l'acier nu SS 304 (-209 mV). La densité de courant de corrosion (0,046 $\mu A.cm^{-2}$) est également inférieure à celle du SS 304 nu (2.291 $\mu A.cm^{-2}$), pareil pour les autres revêtements 0.090 $\mu A.cm^{-2}$ -2(1ZnO/1TiO₂) , 5.764 $\mu A.cm^{-2}$ - (2 ZnO /2 TiO₂), 5.764 $\mu A.cm^{-2}$ - (2TiO₂/2ZnO).

Les résultats obtenus indiquent que le revêtement 2(1TiO₂/1ZnO) confère au substrat la meilleure protection contre la corrosion dans la solution NaCl 0,5 M avec une efficacité de l'ordre de $\eta = 98\%$.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, morphologiques, optiques et le comportement protecteur des revêtements multicouches de ZnO/TiO₂ contre la corrosion des aciers inoxydables en utilisant les techniques de caractérisation, en l'occurrence, la diffraction des rayons X, la microscopie optique, la microscopie à balayage électronique, la microscopie à force atomique, la spectroscopie UV-visible et les techniques électrochimiques tels que la polarisation potentiostatique (courbes de Tafel) et la polarisation potentiodynamique (la spectroscopie d'impédance électrochimique). Nous avons étudié les propriétés des films multicouches de ZnO et de TiO₂ déposés sur des substrats en acier inoxydable et en verre transparent, les traités thermiquement pendant 1h à la température de recuit de 450°C. Nous avons étudié l'effet de l'ordre alterné des couches déposés sur les propriétés des films obtenus et nous avons trouvé que l'ordre des couches influe sur leurs propriétés d'une façon générale.

Les résultats obtenus ont montré que les films multicouches obtenus sont de très bonnes qualités, leurs propriétés sont importantes pour des applications dans différents domaines, et prouvent une amélioration prometteuse de la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable 304.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Conclusion générale

Les différents revêtements, constitués de quatre couches à base de nanoparticules de ZnO et de TiO₂, selon l'ordre de dépôts 1) **ZnO** - TiO₂ - ZnO - TiO₂ * 2) **TiO₂** - ZnO - TiO₂ - ZnO * 3) **ZnO** - **ZnO** - TiO₂ - TiO₂ et 4) **TiO₂** - **TiO₂** - ZnO - ZnO, ont été élaborés avec succès par la méthode sol-gel trempage-retrait sur des substrats en acier inoxydable 304 SS et sur substrat en verre transparent.

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

Les dépôts sur substrat en verre transparent ont été destinés à la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie UV-visible (absorbance, transmittance et réflectance).

Les micrographies MO, MEB et AFM 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 films minces présentent une texture de surface ondulée avec des sommets sous forme de pics. Les revêtements multicouches de **ZnO** - TiO₂ - ZnO - TiO₂ et **ZnO** - **ZnO** - TiO₂ - TiO₂ ont montré une distribution des pics (ou bosses) de densité élevée et de taille nanométrique formant un réseau ordonné. Par contre ceux de **TiO₂** - ZnO - TiO₂ - ZnO et de **TiO₂** - **TiO₂** - ZnO - ZnO, présentent une texture de surface de forme ondulée et également de lignes formées de nanopics de façon aléatoire et distribués sous forme de collines et de vallées. La rugosité moyenne quadratique (RMS), l'asymétrie et l'aplatissement de la surface ont permis de mieux apprécier les propriétés microgéométriques de la surface.

L'analyse par diffraction X a donné des diffractogrammes présentant un halo de diffusion sous forme d'une bosse s'étalant sur un intervalle d'angle de 20° à 35° caractéristiques d'une substance amorphe et des pics de moindre intensité. En effet, le film mince multicouche **ZnO** - TiO₂ - ZnO - TiO₂ présente l'allure d'un spectre d'une phase totalement amorphe. A l'inverse le film **TiO₂** - ZnO - TiO₂ - ZnO, outre la bosse amorphe, il présente des pics de diffraction caractéristique d'une phase cristalline. L'ensemble représente la combinaison des phases de TiO₂ et de ZnO, cristalline et amorphe. La nanocristallinité est mise en évidence par l'apparition de larges pics, de faible intensité. La faible intensité

Conclusion générale

exprime un taux réduit de cristallinité. Le pic de diffraction (002) qui apparaît autour de $2\theta=34,375^\circ$ représente la structure hexagonale de la phase ZnO de type wurtzite (fiche JCPDS N° 73-8765).

Le diffractogramme relatif à la configuration **ZnO – ZnO -TiO₂ -TiO₂** révèle la présence de la phase amorphe avec un pic de diffraction (101) autour de la position $2\theta = 25,425^\circ$ caractéristique de la phase TiO₂ de structure anatase (fiche JCPDS N°. 21-1272).

Les deux phases se développent selon les orientations préférentielles (002) pour ZnO et (101) pour TiO₂.

Pour la configuration **TiO₂ -TiO₂ – ZnO – ZnO**, outre la phase amorphe, on observe un ensemble de pics de diffraction autour des angles $2\theta = 25,225^\circ, 34,425^\circ, 38,025^\circ, 47,925^\circ$ et $62,975^\circ$ appartenant aux phases wurtzite ZnO et anatase TiO₂ cristallisées en forte proportions. La cristallisation est probablement initiée par la première couche de TiO₂. La taille des cristallites est de l'ordre de 15nm pour le dépôt couche par couche quelque soit l'ordre de dépôts. La taille des cristallites est de l'ordre de 68 nm pour ZnO et de l'ordre de 10 nm pour TiO₂ pour l'empilement **TiO₂ -TiO₂ – ZnO – ZnO**. La taille des cristallites de TiO₂ est sept fois plus fine que celle de ZnO.

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 **TiO₂ - ZnO - TiO₂ - ZnO**. Cela est associé à l'action synergique des structures amorphe/ nanocristalline et d'un arrangement atomique dense formé par les structures cristallines hexagonales / tétragonales 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, l'ordre des couches déposées 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.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] B. Hannane, Elaboration et caractérisation des composites dopes par des agrégats nanométriques de semi conducteurs, Thèse de l'Université Mentouri-Constantine (2007), 3-14.
- [2] J. Tranchant, Etude de couches minces déposés par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contraintes – cas du MoCr et de Nano-canaux de carbone, Thèse de l'Université de Nantes (2007),16.
- [3] J.N. Hasnidawani, H.N. Azlina, H. Norita, N. Samat, N.N. Bonnia, S.N. Surip, ZnO Nanoparticles for Anti-Corrosion Nanocoating of Carbon Steel, Materials Science Forum 894(2016), 76-80.
- [4] D. Bian, Y. Guo, Y. Zhao, Influence of Zinc Oxide on Corrosion Resistance of Alumina Based Chemically Bonded Ceramic Coatings, Russian Journal of Applied Chemistry 89 (2016) 12, 2091–2094.
- [5] C.N. Panagopoulos, M.G. Tsoutsouva, Cathodic electrolytic deposition of ZnO on mild steel, Corrosion Engineering, Science and Technology 46 (2011) 4, 513-516.
- [6] M. Sun, Z. Chen, Y. Bu, J. Yu, B. Hou, Effect of ZnO on the corrosion of zinc, Q235 carbon steel and 304 stainless steel under white light illumination, Corrosion Science 82 (2014) 77–84.
- [7] C.X. Shan, X. Hou, K.L. Choy, Corrosion resistance of TiO₂ films grown on stainless steel by atomic layer deposition, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2399–2402.
- [8] M.Y. Al-Daraghmeha, M.T. Hayajneha, M.A. Almomania, Corrosion Resistance of TiO₂-ZrO₂ Nanocomposite Thin Films Spin Coated on AISI 304 Stainless Steel in 3.5 wt. % NaCl Solution , Materials Research 22 (2019) (5), e20190014.
- [9] J. Dai, J. Yang, L. Zhuge, X. Wu, Al₂O₃-TiO₂ composite coatings with enhanced anticorrosion properties for 316 L stainless steel, Materials and corrosion 71 (2020) 9, 1512-1520.
- [10] S. Li, Q. Wang, T. Chen, Z. Zhou, Y. Wang, J. Fu, Study on cerium-doped nanoTiO₂ coatings for corrosion protection of 316 L stainless steel, Nanoscale Research Letters 7 (2012) 1, 1-9.
- [11] S. Li, J. Fu, Improvement in corrosion protection properties of TiO₂ coatings by chromium doping, Corrosion Science 68 (2013) 101–110.
- [12] U.R. Evans, J. Franklin Institute 208 (1929), p.45 cité dans “ROBIN.J, Introduction aux méthodes électrochimiques, Edition MASSON et Cie. (1967), 357.
- [13] WAGNER .C, TRAUD.W, Uber die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Uberla-

Références bibliographiques

gerung von electrochemischen Teil vorgängen und über die Potentialbildung an Mischel Elektroden, *Z. Elektrochem.* 44 (1938), 391-402.

[14] M. Fontana, Corrosion Engineering edition, Mc Graw Hill International Edition, New York (1987), 556.

[15] H. Uhlig, Corrosion & Corrosion control, Joan Wiley and Sons, INC, New York (1963).

[16] Y. Bai, Y. Kim, H.B. Yan, X.F. Song, H. Jiang, Reassessment of the jacket structure due to uniform corrosion damage, *Ships and Offshore Structures* 11(2016) 1, 105-112.

[17] S. Papavinasam, A. Doiron, J. Li, D.Y. Park, P. Liu, Sour and sweet corrosion of carbon steel: general or pitting or localized or all of the above?, *CORROSION 2010*, NACE International, Houston, Texas, 2010. Paper N°. 10332.

[18] W.S. Tait, Controlling corrosion of chemical processing equipment, *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, Myer Kutz 3rd edition 27 (2018), 583-600.

[19] M.A. Ameer, E. Khamis, G. Al-Senani, Effect of temperature on stability of adsorbed inhibitors on steel in phosphoric acid solution, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 2, 149-156.

[20] A.J. Sedriks, Effect of alloy composition and microstructure on passivity of stainless steels, *Corrosion* 42 (1986) 7, 376-389.

[21] L.T. Popoola, A.S. Grema, G.K. Latinwo, B. Gutti, A.S. Balogun, Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation, *International Journal of Industrial Chemistry* 4 (2013) 1, 1-15.

[22] A. Abdullah, N. Yahaya, N. Md Noor, R. Mohd Rasol, Microbial corrosion of API 5L X-70 carbon steel by ATCC 7757 and consortium of sulfate-reducing bacteria, *Journal of Chemistry* (2014), 1-7.

[23] A.S.H. Makhlof, V. Herrera, E. Muñoz, Corrosion and protection of the metallic structures in the petroleum industry due to corrosion and the techniques for protection, *Handbook of Materials Failure Analysis* 11 (2018), 107-122.

[24] G.L. Song, A. Atrens, Corrosion mechanisms of magnesium alloys, *Advanced Engineering Materials* 1 (1999) 1, 11-33.

[25] G.L. Makar, J. Kruger, Corrosion of magnesium, *International Materials Reviews* 38 (1993) 3, 138-153.

[26] A.S. Hamdy, H. Hussien, The effect of solution pH of permanganate coating on the electrochemical characteristics of ZE41 magnesium alloy in chloride media, *International Journal of Electrochemical Science* 9 (2014), 2682-2695.

Références bibliographiques

- [27] A.S. Hamdy, D. Butt, Corrosion mitigation of rare-earth containing magnesium EV31A-T6 alloy via chrome-free conversion coating treatment, *Electrochimica Acta* 108 (2013) (10), 852–859.
- [28] A.H. Makhlof, M.A. Botello, Failure of the metallic structures due to microbiologically induced corrosion and the techniques for protection, *Handbook of Materials Failure Analysis* (2018), 1-18.
- [29] K. Habib, Crevice corrosion of copper alloys by optical interferometry, *Optics and Lasers in Engineering* 31(1999) 1, 13-20.
- [30] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion, NACE International (2005).
- [31] R.M. Carranza, M.A. Rodríguez, Crevice corrosion of nickel-based alloys considered as engineering barriers of geological repositories, *Npj Materials Degradation* 1 (2017) 9, doi:10.1038/s41529-017-0010-5.
- [32] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion Science* 45 (2003) 33-58.
- [33] NACE Glossary of Corrosion Terms, *Materials Protection* 4 (1965) 1, 79-80.
- [34] J. P. Millet, *Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux)*, Pitesti, 2008.
- [35] M. Abrudeanu, M. Gavrilă, *Durabilitate și coroziune - tehnici de laborator*, Pygmalion, ISBN 973-96591-8-7, Pitești, 1997.
- [36] E.H. NORMAN, Scope and importance of inhibitor technology. In: Ed. By C.C.Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of Corrosion Engineers (1973), 28-41.
- [37] M. Losurdo, M.M. Giangregorio, A. Sacchetti, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Malandrino, I.L.Fragalà, Effect of growth parameters on crystallinity and properties of ZnO films grown by plasma assisted MOCVD, *Superlattices and Microstructures* 42 (2007), 40-46.
- [38] M. Godlewski, E. Guziejewicz, G. Łuka, T. Krajewski, M. Łukasiewicz, Ł. Wachnicki, A. Wachnicka, K. Kopalko, A. Sarem, B. Dalati, ZnO layers grown by Atomic Layer Deposition: A new material for transparent conductive oxide, *Thin Solid Films* 518 (2009), 1145-1148.
- [39] A. Martin, J.P. Espinós, A. Justo, J.P. Holgado, F. Yubero, A.R. González-Elipe, Preparation of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films by ECR plasma enhanced CVD, *Surface and Coatings Technology* 151-152 (2002), 289-293.

Références bibliographiques

- [40] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, M. Jacquet, Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation, *Applied Surface Science* 252 (2006), 5594-5597.
- [41] M.G. Varnamkhasti, H.R. Fallah, M. Zadsar, Effect of heat treatment on characteristics of nanocrystalline ZnO films by electron beam evaporation, *Vacuum* 86 (2011), 871-875.
- [42] Y.H. Xue, X.D. Zhang, X.L. Zhang, Y.Y. Shen, F. Zhu, L.H. Zhang, J. Wang, C.L. Liu, Room temperature magnetic properties of Fe and C implanted ZnO films, *Applied Surface Science* 257 (2011), 10329-10332.
- [43] J.-L. Zhao, X.-M. Li, J.-M. Bian, W.-D. Yu, X.-D. Gao, Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD), *Journal of Crystal Growth* 276 (2005), 507-512.
- [44] N. Izyumskaya, V. Avrutin, W. Schoch, A. El-Shaer, F. Reuß, Molecular beam epitaxy of high-quality ZnO using hydrogen peroxide as an oxidant, *Journal of Crystal Growth* 269 (2004), 356-361.
- [45] L. Escoubas, J. J. Simon, J. Le Rouzo, V. Bermudez, Innovative approaches in thin film photovoltaic cells, *Optical Thin Films and Coatings* (2013), 596–630.
- [46] E. Raub and K. Muller, *Fundamentals of metal deposition* (1967), New York: Elsevier.
- [47] T. Hayakawa, M. Nogami, High luminescence quantum efficiency of Eu^{3+} -doped SnO_2 - SiO_2 glasses due to excitation energy transfer from nano-sized SnO_2 crystals, *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) 1, 66-70.
- [48] N. Chiodini, F. Morazzoni, A. Paleari, R. Scottia, G. Spinolo, Sol-gel synthesis of monolithic tin-doped silica glass, *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 10, 2653-2658.
- [49] N. Chiodini, F. Meinardi, F. Morazzoni, J. Padovani, A. Paleari, R. Scotti, G. Spinolo, Thermally induced segregation of SnO_2 nanoclusters in Sn-doped silica glasses from oversaturated Sn-doped silica xerogels, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 3, 926-929.
- [50] 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).
- [51] A. Gaudon, F. Lallet, A. Boule, A. Lecomte, B. Soulestin, R. Guinebretiere, A. Dager, From amorphous phase separations to nanostructured materials in sol-gel derived ZrO_2 : $\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ and ZnO/SiO_2 composites, *Journal of non-crystalline solids* 352 (2006) 21-22, 2152-2158.

Références bibliographiques

- [52] C. Wu, Y. Wu, Y. Xu, W. Yang, Study of sol–gel reaction of organically modified alkoxy silanes. Part I: Investigation of hydrolysis and polycondensation of phenylaminomethyl triethoxysilane and tetraethoxysilane, *Journal of non-crystalline solids* 352 (2006) 52-54, 5642-5651.
- [53] S. Vives, C. Meunier, Influence of the synthesis route on sol–gel $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ (1: 1) xerogels and powders, *Ceramics International* 34 (2008) 37-44.
- [54] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, Infrared studies on SnO_2 and Pd/SnO_2 , *Catalysis today* 70 (2001) 1-3, 139-154.
- [55] H.-W. Ha, K. Kim, M. de Borniol, T. Toupance, Fluorine-doped nanocrystalline SnO_2 powders prepared via a single molecular precursor method as anode materials for Li-ion batteries, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 3, 702-707.
- [56] C.A. Ibarquen, A. Mosquera, R. Parra, M.S. Castro, J.E. Rodriguez-Paez, Synthesis of SnO_2 nanoparticles through the controlled precipitation route, *Materials Chemistry and Physics* 101 (2007) 2-3, 433-440.
- [57] A. Gaudon, A. Dager, A. Lecomte, B. Soulestin, R. Guinebretiere, Phase separation in sol–gel derived $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ nanostructured materials, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 2-3, 283-286.
- [58] H. Huang, E.M. Kelder, L. Chen, J. Schoonman, Preparation and structure of silicon doped tin oxide composites using an advanced ultrasonic spray method. *Solid State Ionics*, 120 (1999) 1-4, 205-210.
- [59] I. Matsubara, K. Hosono, N. Murayama, W. Shin, N. Izu, Organically hybridized SnO_2 gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* 108 (2005) 1-2, 143-147.
- [60] R. Feynman, Lecture at the California Institute of Technology; 1959 December 29.
- [61] N. Taniguchi, On the basic concept of nano-technology proceedings of the international conference on production engineering Tokyo, Part II. Japan Society of Precision Engineering (1974).
- [62] N.A. Singh, Nanotechnology Definitions, Research, Industry and Property Rights, *Nanoscience in Food and Agriculture 1*, Springer Sustainable Agriculture Reviews 20 (2016) Chapter 2, 43-64.
- [63] N. Sozer, J.L. Kokini, Nanotechnology and its applications in the food sector, *Trends in Biotechnology* 27 (2009) 2, 82-89.
- [64] G.A. Silva, Introduction to nanotechnology and its applications to medicine, *Surgical Neurology* 61 (2004), 216 –220.

Références bibliographiques

- [65] S. Shrivastava, D. Dash, Applying Nanotechnology to Human Health: Revolution in Biomedical Sciences, *Journal of Nanotechnology* (2009), Article ID 184702, 1-14
- [66] S. Chadha, Nanotechnology and its Application, *International Journal of Agriculture and Food Science Technology* 4 (2013)10, 1011-1018.
- [67] K. Jalaja, D. Naskar, S.C. Kundu, N.R. James, Potential of electrospun core-shell structured gelatin-chitosan nanofibers for biomedical applications, *Carbohydrate polymers* 136 (2016), 1098-1107.
- [68] S. Ranjan, D. Nandita, R.C. Arkadyuti, S.M. Samuel, R. Chidambaram, S. Rishi, K. Ashutosh, Nanoscience and nanotechnologies in food industries: opportunities and research trends, *Journal Nanoparticules Research* 16 (2014) 6, 2464.
- [69] R.K. Dhir, M.D. Newlands, L.J. Csetenyi, "Introduction" Proceedings of the International Conference – Application of Technology in Concrete Design (2005), Scotland, UK, p. IV.
- [70] ARI News (2005). "Nanotechnology in Construction – One of the Top Ten Answers to World's Biggest Problems." www.aggregateresearch.com/article.asp?id=6279, June 1, 2007.
- [71] W.H. Qi, M.P. Wang, Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles, *Materials chemistry and physics* 88 (2004) 2-3, 280-284.
- [72] X. Liu, M. Atwater, J. Wang, Q. Huo, Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligands, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 58 (2007) 1, 3–7.
- [73] S. Link, M.A. El-Sayed, Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 21, 4212–4217.
- [74] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 3, 668–677.
- [75] K.C. Lee, S.J. Lin, C.H. Lin, C.S. Tsai, Y.J. Lu, Size effect of Ag nanoparticles on surface plasmon resonance. *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 22-23, 5339– 5342.
- [76] E. Roduner, Size matters: why nanomaterials are different, *Chemical Society Reviews* 35 (2006) 7, 583–592.
- [77] B. Hvolbaek, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, H. Falsig, C.H. Christensen, J.K. Norskov, Catalytic activity of Au nanoparticles, *Nano Today* 2 (2007) 4 , 14–18.
- [78] Y. Li, J.T. Cox, B. Zhang, Electrochemical responses and electrocatalysis at single Au nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 9, 3047–3054.

Références bibliographiques

- [79] V.I. Bukhtiyarov, M.G. Slin'ko, Metallic nanosystems in catalysis, *Russian Chemical Reviews* 70 (2001) 2, 147–159.
- [80] T.J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong, Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO₃ nanoparticles, *Nano Letters* 7 (2007) 3, 766–772.
- [81] N.Y. Stozhko, N.A. Malakhova, I.V. Byzov, K.Z. Brainina, Electrodes in stripping voltammetry: from a macro - to a micro - and nanostructured surface, *Journal of Analytical Chemistry* 64 (2009) 11, 1148–1157.
- [82] K. Brainina, N. Stozhko, M. Bukharinova, E. Vikulova, Nanomaterials: Electrochemical Properties and Application in Sensors, *Physical Sciences Reviews* 3 (2018) 9, 20188050.
- [83] H. Heinz , C. Pramanik , O. Heinz, Y. Ding, R.K. Mishra, D. Marchon, R.F. Ziolo, Nanoparticle decoration with surfactants: Molecular interactions, assembly, and applications, *Surface Science Reports* 72 (2017) 1, 1–58.
- [84] M.C. Roco, R.S. Williams, P. Alivisatos, (1999). Nanotechnology Research Directions: IWGN Research Report. Vision for nanotechnology R&D in the next decade. National Science and Technology Council, Committee on Technology, Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology (IWGN).
- [85] S. Mann, (2006), Nanotechnology and Construction, Nanoforum Report, www.nanoforum.org, May 30, 2008.
- [86] R. Feynman, There's Plenty of Room at the Bottom. An Invitation to Enter a New Field of Science, Lecture given at the annual meeting of the American Physical Society, California Institute of Technology, December 29, 1959.
- [87] K. Sobolev, M.F. Gutierrez, How Nanotechnology can Change the Concrete World, *American Ceramic Society Bulletin* 84 (2005) 10, 14-16.
- [88] M. Rai, A. Yadav, A. Gade, Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnology Advances* 27 (2009) 1, 76–83.
- [89] A. Rajak, Nanotechnology and Its Application, *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology* 9 (2018), 502.
- [90] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic press, 1990.

Références bibliographiques

- [91] Centre de ressources technologiques en chimie (CERTECH), Cahier technique sol-gel (Online), available : <http://recherche-technologie.wallonie.be/servlet/repository/cahier-techno-sol-gel.pdf?IDR=6297>. [Accessed : 22-juin-2012].
- [92] C. Li, K. Jordens, G.L. Wilkes, Abrasion-resistant coatings for plastic and soft metallic substrates by sol-gel reactions of a triethoxysilylated diethylenetriamine and tetramethoxysilane, *Wear* 242 (2000) 1, 152-159.
- [93] R.G. Wankhede, S. Morey, A.S. Khanna, N. Birbilis, Development of water-repellent organic-inorganic hybrid sol-gel coatings on aluminum using short chain perfluoro polymer emulsion, *Applied Surface Science* 283 (2013), 1051-1059.
- [94] W. Shockley and H. J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics* 32 (1961) (3), pp. 510–519.
- [95] M. Balestrieri, G. Ferblantier, S. Colis, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, D. Muller, A. Slaoui, A. Dinia, Structural and optical properties of Yb-doped ZnO films deposited by magnetron reactive sputtering for photon conversion, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117 (2013), pp. 363–371.
- [96] L. Ouarez, A. Chelouche, T. Touam, R. Mahiou, D. Djouadi, A. Potdevin, Au-doped ZnO sol-gel thin films: An experimental investigation on physical and photoluminescence properties, *Journal of Luminescence* 203 (2018), 222-229.
- [97] A. Chelouche, T. Touam, K. Necib, L. Ouarez, F. Challali, D. Djouadi, Investigation of the effects of drying process on microstructural and luminescence properties of Al-doped ZnO thin films, *Journal of Luminescence* 219 (2020), 116891.
- [98] A. Boughelout, N. Zebbar, R. Macaluso, Z. Zohour, A. Bensouilah, A. Zaffora, M.S. Aida, M. Kechouane, M. Trari, Rhodamine (B) photocatalysis under solar light on high crystalline ZnO films grown by home-made DC sputtering, *Optik* Volume 174, December 2018, Pages 77-85.
- [99] J. X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications, *Nanotechnology*, 17 (2006) 19, 4995.
- [100] Z. L. Wang, Nanobelts, Nanowires and Nanodiskettes of semiconducting oxides from materials to nanodevice, *Advanced Materials*. 15 (2003) 432-436.
- [101] Z. Fan, D. Wang, P.C. Chang, W.Y. Tseng, J.G. Lu, ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property, *Applied Physics Letters* 85 (2004)24, 5923-5925.

Références bibliographiques

- [102] Y. Zhang, K. Yu, , D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor, *Applied Surface Science* 242 (2005) 1-2, 212-217.
- [103] S. Kathirvelu, L. D'Sousa vand B. Dhurai, UV protection finishing of textiles using nanoparticles. *Indian Journal of Fibre and Textile research*, 34 (2009) 3, 267-273.
- [104] K.L. Foo, M. Kashif, U. Hashim, M.E Ali, sol-gel derived ZnO nanoparticulate films for ultraviolet photodetector (UV) applications, *Optik* 124 (2013) 22, 5373-5376
- [105] F. Ding, Z. Fu, Q. Qinz, Electrochromic properties of ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2 (1999) 8, 418.
- [106] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, $M_{gx}Zn_{1-x}O$ as a II-VI wide gap semiconductor alloy, *Applied Physics Letters*. 72 (1998) 2466-2468.
- [107] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN eta-solar cell, *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 5-6, 717-729.
- [108] X. Wang et al., Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves, *Science* 316 (2007) 102.
- [109] T. Dietl, O.H. Ohno, A.F. Matsukura, J. Cibert, E.D. Ferrand, Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, *Science* 287 (2000) 5455, 1019-1022.
- [110] J.G. Mahy, S.D. Lambert, R.G. Tilkin, C. Wolfs, D. Poelman, F. Devred, E.M. Gaigneaux, S. Douven, Ambient temperature ZrO₂-doped TiO₂ crystalline photocatalysts: Highly efficient powders and films for water depollution, *Materials Today Energy* 13 (2019) 312-322.
- [111] L. Zhen, W. Xiaofeng, Y. Hua, D. Yao, Z. Yiping, A Ga-doped ZnO transparent conduct layer for GaN-based LEDs, *Journal of Semiconductors* 31(2010) 9.
- [112] D. Kim, H. Kang, J.M. Kim, H. Kim, The properties of plasma-enhanced atomic layer deposition (ALD) ZnO thin films and comparison with thermal ALD, *Applied Surface Science* 257 (2011) 8, 3776-3779.
- [113] S. Swathi , E.S. Babu, R. Yuvakkumar, G. Ravi, A. Chinnathambi, S.A. Alharbi , D. Velauthapillai, Branched and unbranched ZnO nanorods grown via chemical vapor deposition for photoelectrochemical water-splitting applications, *Ceramics International* 47 (2021), 9785–9790.

Références bibliographiques

- [114] P.K. Jain, M. Salim, D. Kaur, Structural and optical properties of pulsed laser deposited ZnO/TiO₂ and TiO₂/ZnO thin films, *Optik* 126 (2015) 21, 3260–3262.
- [115] D.F. Zambrano, R. Villarroel, R. Espinoza-González, N. Carvajal, A. Rosenkranz, A.G. Montaña-Figueroa, M.J. Arellano-Jiménez, M. Quevedo-Lopez, P. Valenzuela, W. Gacitúa, Mechanical and microstructural properties of broadband anti-reflective TiO₂/SiO₂ coatings for photovoltaic applications fabricated by magnetron sputtering, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 220 (2021) 110841.
- [116] A. Moatti, R. Bayati, J. Narayan, Epitaxial growth of rutile TiO₂ thin films by oxidation of TiN/Si{100} heterostructure, *Acta Materialia* 103 (2016) 502–511.
- [117] J. Hou, Y. Wang, J. Zhou, Y. Lu, Y. Liu, X. Lv, Photocatalytic degradation of methylene blue using a ZnO/TiO₂ heterojunction nanomesh electrode, *Surfaces and Interfaces* 22 (2012), 100889.
- [118] V. Mandić, S. Kurajica, T. Očko, Development of phases in the sol-gel derived mixed-metal-oxide (Al₂O₃–TiO₂–ZnO) functional sorbent material, *Ceramics International* 46(2020) 18, 29388-29401.
- [119] M. Bhogaita, D. Devaprakasam, Hybrid photoanode of TiO₂-ZnO synthesized by co-precipitation route for dye-sensitized solar cell using phyllanthus reticulatas pigment sensitizer, *Solar Energy* 214 (2021), 517-530.
- [120] T. Frade, K. Lobato, J. F.C. Carreira, J. Rodrigues, T. Monteiro, A. Gomes, TiO₂ anatase intermediary layer acting as template for ZnO pulsed electrodeposition, *Materials and Design* 110 (2016), 18–26.
- [121] R. Wittawat, R. Rittipun, M. Jarasfah, B. Nattaporn, Synthesis of ZnO/TiO₂ spherical particles for blue light screening by ultrasonic spray pyrolysis, *Materials Today Communications* 24 (2020), 101126.
- [122] H.K. Hakki, S. Allahyari, N. Rahemi, M. Tasbihi, Surface properties, adherence, and photocatalytic activity of sol-gel dip-coated TiO₂-ZnO films on glass plates, *Comptes Rendus Chimie* 22 (2019) 5, 393-405.
- [123] Y. Chen, C. Zhang, W. Huang, C. Yang, T. Huang, Y. Situ, H. Huang, Synthesis of porous ZnO/TiO₂ thin films with superhydrophilicity and photocatalytic activity via a template-free sol-gel method, *Surface & Coatings Technology* 258 (2014) 531–538.
- [124] N.A.M. Asib, F.S. Husairi, K.A. Eswar, A.N. Afaah, M.H. Mamat, M. Rusop, Z. Khusaimi, Developing high-sensitivity UV sensors based on ZnO nanorods grown on TiO₂

Références bibliographiques

- seed layer films using solution immersion method, *Sensors and Actuators A* 302 (2020), 111827.
- [125] C. Karunakaran, P. Vinayagamorthy, J. Jayabharathi, Electrical, optical and photocatalytic properties of polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesized Mn-doped TiO₂/ZnO core-shell nanoparticles, *Superlattices and Microstructures* 64 (2013) 569–580.
- [126] S.Y. Chun, S. Park, S.I. Lee, H.D. Nguyen, K.K. Lee, S. Hong, C.H. Han, M. Cho, H.K. Choi, K. Kwak, Operando Raman and UV-Vis spectroscopic investigation of the coloring and bleaching mechanism of self-powered photochromic devices for smart windows, *Nano Energy* 82(2021), 105721.
- [127] A. El Mragui, I. Daou, O. Zegaoui, Influence of the preparation method and ZnO/(ZnO + TiO₂) weight ratio on the physicochemical and photocatalytic properties of ZnO-TiO₂ nanomaterials, *Catalysis Today* 321-322 (2019), 41-51.
- [128] A. Kono, F. Shoji, Deterioration and recovery in the resistivity of Al-doped ZnO films prepared by the plasma sputtering, *Vacuum* 84 (2010) 5, 625-628.
- [129] W. Gao, Z.W. Li, ZnO thin films produced by magnetron sputtering, *Ceramics International* 30 (2004) 7, 1155-1159.
- [130] A. Fouchet, W. Prellier, B. Mercey, L. Méchin, V.N. Kulkarni, T. Venkatesan, Investigation of laser-ablated ZnO thin films grown with Zn metal target : A structural study, *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 6, 3228-3233.
- [131] P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, F. Garoi, M. Filipescu, The influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6, 1807-1811.
- [132] E.Ş. Tüzemen, S. Eker, H. Kavak, R. Esen, Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films, *Applied Surface Science* 255 (2009) 12, 6195-6200.
- [133] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics* 98(2005) 041301.
- [134] X. Wang, J. Sang, Z. L. Wang, Nanowires and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 8, 711-720.
- [135] C. Suryanarayana, M.G. Norton, X-ray diffraction: A practical approach, Springer Science & Business Media (1998), 27.

Références bibliographiques

- [136] L. J. Pauling, The sizes of ions and the structure of ionic crystals. *Journal of the American Chemical Society* 49 (1927) 3,765-790.
- [137] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* 32 (1976) (5), 751-767.
- [138] D. Raoufi, T.Raoufi, The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films, *Applied surface science*, 255 (2009) 11, 5812-5817.
- [139] S. FAÿ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, Lausanne (2003).
- [140] H. Mc Murdie, M. Morris, E. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, L. Ettliger, C. Hubbard, Standard X-ray Diffraction Powder Patterns from the JCPDS research Associateship, *Powder diffraction*, 1 (1986) 2, 64-77.
- [141] S. Pyne, G. P. Sahoo, D.K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, S. Samanta, A. Maity, A. Misra, Enhanced photocatalytic activity of metal coated ZnO nanowires, *Spectrochimica Acta Part A* 93 (2012), 100– 105
- [142] S. Macary, Synthèse, mise en forme et caractérisation de matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de zinc pour la réalisation de varistances intégrées, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III (2008).
- [143] T.G. Wang G.Q. Shao, W.J. Zhang, X.B. Li, X.H. Yu, Electrical properties of Pr₆O₁₁-doped WO₃ capacitor-varistor ceramics, *Ceramics International* 36 (2010) 3, 1063-1067.
- [144] C. Pages. Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation. Thèse de doctorat. Université Toulouse III- Paul Sabatier (2007).
- [145] K. Soulantica, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B Chaudret, Synthesis of indium and indium oxide nanoparticles from indium cyclopentadienyl precursor and their application for Gas Sensing, *Advanced Functional Materials*, 13 (2003) 7, 553-557.
- [146] M.C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung, Three-dimensional ZnO hybrid nanostructures for oxygen sensing application, *Nanotechnology* 17 (2005) 2, 526.
- [147] S. Bhasha, P. Malik, S. Santosh, J. Purnima, Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc oxide thin films for ethanol vapor sensor, *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology* 6 (2015) 4, 1.

Références bibliographiques

- [148] J.A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, Reaction of NO₂ with Zn and ZnO: Photoemission, XANES, and density functional studies on the formation of NO₃, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 319-328.
- [149] Z.L. Wang, Nanobelts, Nanowires and Nanodiskettes of semiconducting oxides from materials to nanodevice, *Advanced Materials*, 15 (2003) 5, 432-436.
- [150] Z. Fan, D. Wang, P.C. Chang, W.Y. Tseng, J.G. Lu, ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 24, 5923-5925.
- [151] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor, *Applied Surface Science*, 242 (2005) 1-2, 212-217.
- [152] A. M. J. Romero, nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse, Thèse de Doctorat(2013), Université Paris sud.
- [153] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004), 33-177.
- [154] H. Le Roux, L. Glasser, Transferable potentials for the Ti-O system, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997), 843-851.
- [155] V.Swamy, J.D. Gale, L.S. Dubrovinsky, Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO₂ polymorphs, *Journal of Physics and Chemistry of solids* 62 (2001) 5, 887-895.
- [156] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms and selected results, *Chemical Reviews* 95 (1995), 735-758.
- [157] A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, J.P. Jolivet, Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001), 1116-1121.
- [158] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski, Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products, *Environmental Science and Technology* 46 (2012) 4, 2242-2250.
- [159] V.S. Periasamy, J. Athinarayanan, A.M. Al-Hadi, F. Al Juhaimi, M. H. Mahmoud, A.A. Alshatwi, Identification of titanium dioxide nanoparticles in food products: induce intracellular oxidative stress mediated by TNF and CYP1A genes in human lung fibroblast cells, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 39 (2015) 1, 176-86.
- [160] A. A. Shah, A. Ali Umar, M. Mat Salleh, Porous (001)-faceted anatase TiO₂ nanorice thin film for efficient dye-sensitized solar cell, *EPJ Photovoltaics* 7 (2016), 70501.

Références bibliographiques

- [161] C. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire, H. Jaffrezic, J. M. Herrmann, Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO₂ films prepared by PECVD and sol-gel methods, *Materials Research Bulletin* 39 (2004), 1445-1458.
- [162] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 1 (2000) 1, 1-21. .
- [163] R. Jourdani, A. Outzourhit, A. Oueriagli, D. Aitelhabti, E. L. Ameziane, S. Barazzouk, S.Hotchandani, Structural, optical and electrochromic properties of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by spin coating, *Active and Passive Electronic Components* 27 (2004), 125-131.
- [164] S. H. Jeong, J. K. Kim, B. S. Kim, S. H. Shim, B. T. Lee, Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using RF magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating, *Vacuum* 76 (2004), 507-515.
- [165] N. Kumazawa, M.R. Islam, M. Takeuchi, Photoresponse of a titanium dioxide chemical sensor, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 472 (1999), 137-141.
- [166] Y.X. Leng, N. Huang, P. Yang, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G.J. Wan, X.B. Tian, R.K.Y. Fu, L.P. Wang, P.K. Chu, Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition, *Surface and Coatings Technology* 156 (2002), 295-300.
- [167] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling, A. Zmelty, New low emissivity coating based on TwinMag sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers, *Thin solid films* 351 (1999) 1-2, 254-259.
- [168] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering, *Surface and coatings technology* 112 (1999) 1-3, 261-266.
- [169] D.P. Partlow, T.W. O’Keeffe, Thirty-seven layer optical filter from polymerized sol-gel solutions, *Applied Optics* 29 (1990) 10, 1526-1529.
- [170] A. Brudnik, H. Czternastek, K. Zakrzewska, M. Jachimowski, Plasma-emission-controlled D.C Magnetron Sputtering of TiO₂-X thin films, *Thin Solid Films*, 199 (1991) 1, 45-58.
- [171] X. Wang, M. Fujimaki, K. Awazu, Photonic crystal structures in titanium dioxide (TiO₂) and their optimal design, *Optics Express*, 13 (2005), 1486-1497.

Références bibliographiques

- [172] D. Yu, J. Wang, J. Tian, X. Xu, J. Dai, X. Wang, Preparation and characterization of TiO₂/ZnO composite coating on carbon steel surface and its anticorrosive behavior in seawater, *Composites: Part B* 46 (2013) 135–144.
- [173] H.M. Abd El-Lateef, A.O. Alnajjar, M.M. Khalaf, Advanced self-healing coatings based on ZnO, TiO₂, and ZnO-TiO₂/ polyvinyl chloride nanocomposite systems for corrosion protection of carbon steel in acidic solutions containing chloride, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 116 (2020) 286-302.
- [174] M. Toubane, R. Tala-Ighil, F. Bensouici, M. Bououdina, M. Souier, S. Liu, W. Cai, A. Iratni, Sol concentration effect on ZnO nanofibers photocatalytic activity synthesized by sol–gel dip coating method *Materials Research Express* 4 (2017), 035023.
- [175] F. Bensouici, T. Souier, A. Iratni, A. A. Dakhel, R. Tala-Ighil, M. Bououdina, Effect of acid nature in the starting solution on surface and photocatalytic properties of TiO₂ thin films, *Surface & Coatings Technology* 251 (2014), 170–6.
- [176] D. Landolt, *Traité des matériaux : Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne 1993, 553.
- [177] C. Le Gressus, *Sweep electronic microscopy; Microscopie électronique à balayage*, *Techniques de l'Ingénieur* (1995).
- [178] W. L. Bragg, J.J. Thomson, The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal, *Proceeding Cambridge Philosophy Society* 17 (1914), 43–57.
- [179] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 16 (1983) 12, 1214-1222.
- [180] G. Ruhi, O.P. Modi, A.S.K. Sinha, I.B. Singh, Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol-gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel, *Corrosion Science* 50 (2008) 3, 639-649.
- [181] G. Ruhi, O.P. Modi, I.B. Singh, Pitting of AISI 304L stainless steel coated with nano structured sol–gel alumina coatings in chloride containing acidic environments, *Corrosion Science* 51 (2009) 12, 3057-3063.
- [182] M.Qian, A.M. Soutar, X.H. Tan, X.T. Zeng, S.L. Wijesinghe, Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel, *Thin Solid Films* 517 (2009) 17, 5237-5242.
- [183] I. Santana, Ianina, A. Pepe, E. Jimenez-Pique, S. Pellice, S. Ceré, Silica-based hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel. Part I: Effect of pretreatment with phosphoric acid. *Surface and Coatings Technology* 236 (2013), 476-484.

Références bibliographiques

- [184] Z. Feng, Y. Liu, , G.E. Thompson, P. Skeldon, Sol–gel coatings for corrosion protection of 1050 aluminium alloy, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 10, 3518-3527.
- [185] N. Matsuda, N. Okamoto, T. Saito, Electrodeposition of Cu doped ZnS and evaluation of its photocatalytic property. In 2019 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), (2019), 424-427.
- [186] O. Wiranwetchayan, S. Promnopas, T. Thongtem, A. Chaipanich, S. Thongtem, Effect of alcohol solvents on TiO₂ films prepared by sol–gel method, *Surface & Coatings Technology* 326 (2017) 310–315.
- [187] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, , U. König, G. Nénert, The highscore suite, *Powder diffraction* 29 (2014) (S2), S13-S18.
- [188] M.Toubane, R.Tala-Ighil, F.Bensouici, M.Bououdina, W.Cai, S. Liu, T.Souier, A.Iratni, Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanorods: Effect of aging time and number of layers, *Ceramics International* 42(2016) 9673–9685.
- [189] F. Bensouici, M. Bououdina, A.A. Dakhel, R.Tala-Ighil, M. Toubane, A.Iratni, T. Souier, S. Liu, W.Cai, Optical, structural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO₂ thin films, *Applied Surface Science* 395 (2017) 110–116.
- [190] F. Bensouici, T. Souier, A. Iratni, A.A. Dakhel, R. Tala-Ighil, M. Bououdina, Effect of acid nature in the starting solution on surface and photocatalytic properties of TiO₂ thin films, *Surface & Coatings Technology* 251 (2014) 170–176.
- [191] R. Techapiesanchaenokij, W. Sripianem, K. Tongpul, C. Peamjharean, T. NaWichean, T. Meesak, P. Eiamchai, Investigation of the photocathodic protection of a transparent ZnO coating on an AISI type 304 stainless steel in a 3% NaCl solution, *Surface & Coatings Technology* 320 (2017) 97–102.
- [192] I.O. Arukalam, M. Meng, H. Xiao, Y. Ma, E.E. Oguzie, Y. Li, Effect of perfluorodecyltrichlorosilane on the surface properties and anti-corrosion behavior of poly(dimethylsiloxane)-ZnO coatings, *Applied Surface Science* 433 (2018) 1113–1127.
- [193] I.O. Arukalam, E.E. Oguzie, Y. Li, Fabrication of FDTTS-modified PDMS-ZnO nanocomposite hydrophobic coating with anti-fouling capability for corrosion protection of Q235 steel, *Journal of Colloid and Interface Science* 484 (2016) 220–228.
- [194] M.Toubane, R.Tala-Ighil, F.Bensouici, M.Bououdina, M.Souier, S. Liu, W.Cai, A. Iratni, Sol concentration effect on ZnO nanofibers photocatalytic activity synthesized by sol–gel dip coating method, *Materials Research Express* 4 (2017) 035023.

Références bibliographiques

- [195] F. Bensouici, M. Bououdina, A. Iratni, M. Toubane, R.Tala-Ighil, Effect of thickness on photocatalytic activity of TiO₂ thin films, In book: Progress in Clean Energy, Volume 1, Chapter 56, 2015, 763-776.
- [196] F. Demichelis, G. Kanidakis, A. Tagliferro, E. Tresso, New approach to optical analysis of absorbing thin solid films, Applied Optics 9 (26) (1987)1737-1740.
- [197] A. Sharma, N. Mehta, A. Kumar, Dielectric relaxation in Se_{80-x}Te₂₀Sn_xchalcogenide glasses, Journal Matter Science 46 (2011) 4509-4516.
- [198] J. Tauc, F. Abeles, Optical Properties of Solids, North-Holland, Amsterdam, 1972.
- [199] L.F.Garfias-Mesias, J.M. Sykes, C.D.S. Tuck, The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions, Corrosion Science 38(8)(1996) 1319-1330.
- [200] P. Spathis, I. Poullos, the corrosion and photocorrosion of zinc and zinc oxide coatings, corrosion science, 37 (5) (1995) 673-680.
- [201] M.I Khan, K.A. Bhatti, R. Qindeel, L.G. Boussiakou, N. Alonizan, F. Aleem, Investigations of the structural, morphological and electrical properties of multilayer ZnO/TiO₂ thin films, deposited by sol-gel technique, Results in Physics 6 (2016) 156-160.
- [202] M. Mrada, Y. Ben Amor, L. Dhouibia, M.F. Montemor, Corrosion prevention of AA2024-T3 aluminum alloy with a polyaniline/poly (γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane) bi-layer coating: Comparative study with polyaniline mono-layer feature, Surface & Coatings Technology 337 (2018) 1–11.
- [203] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, An electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modeling, Corrosion Science 45 (2003) 1243–1256.
- [204] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II.: EIS interpretation of corrosion behaviour. Corrosion Science 45 (2003) 6, 1257-1273.
- [205] L. Curkovic, H.O.Curkovic, S. Salopek, M. Renjo , S. Segota, Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol–gel TiO₂ films, Corrosion Science 77 (2013) 176–184.
- [206] H. Xu, W. Liu, L. Cao, G. Su, R. Duan, Preparation of porous TiO₂/ZnO composite film and its photocathodic protection properties for 304 stainless steel Applied Surface Science 301(2014), 508–514.

Références bibliographiques

- [207] S. Li, Q. Wang, T. Chen, Z. Zhou, Y. Wang, J. Fu, Study on cerium-doped nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of 316 L stainless steel, *Nanoscale Research Letters* 7 (2012) 1, 1–9.
- [208] S. Li, J. Fu, Improvement in corrosion protection properties of TiO₂ coatings by chromium doping, *Corrosion Science* 68 (2013) 101–110.