



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie  
Département sciences de la matière

## MÉMOIRE DE MASTER

Domaine: science de la matière

Filière: chimie

Spécialité: Chimie des matériaux

Réf. : .....

---

Présenté et soutenu par :  
**Nouidji Fatma Zohra et Djaber Nihed**

# Inhibition anticorrosion d'acier revêtu par couche mince d'oxyde de zinc ZnO

---

### Jury :

Mme. Ferhati Samiha	M.A.A Université de Biskra	Président
Mr. Djail Kamel	M.A.A Université de Biskra	Rapporteur
Mme. Zekri Afaf	M.A.A Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





# Remerciements

*En premier lieu, nous tenons à remercier ALLAH, notre créateur, pour le courage et la patience qu'il nous a donné pour accomplir ce travail. Nous exprimons nos remerciements les plus sincères à notre directeur de mémoire monsieur Djail Kamel, de nous avoir guidé intelligemment tout au long de notre travail et pour le temps qu'il a consacré pour ce travail de mémoire. Merci pour son soutien permanent et la confiance qu'il nous avons accordée. Et sa patience et aussi ces encouragements nous on permit de travailler dans les meilleures conditions.*

*Il nous est aussi très agréable de remercier Mme Ferhati Samiha, Professeur à l'université de Biskra, qui nous fait l'honneur de présider le jury de mémoire.*

*Nos remerciements les plus élogieux à Mme Zekri Afaf, professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.*

*Enfin, nous exprimons nos reconnaissances à toute personne qui a contribué au bon déroulement de notre projet.*



A black graduation cap with a gold tassel is positioned at the top left. A white scroll with a feather quill is unrolled across the center. The background is black, decorated with colorful confetti in the shape of crescents and dots.

*Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*À ma mère et mon père qui me sont donné suffisamment d'espoir et de courage nécessaire pendant mon long trajet d'étude, Je vous estime fort et vous aime tous les deux.*

*Mes très chers frères: Abd Elmoumen, Ahmed, Youcef, Abd Elbari et ma sœur Ibtihel*

*Mes amés surtout Yousfi Souheila, Sid Nedjette, Latif Souha, Rahima Rahal et à tous mes connaissances.*

*A toute ma famille grande et petite.*

*À mes camarades de la promotion (2019/2020) de chimie des matériaux*

*Nouidji Fatma Zohra*



*Dédicace*

*Nulle expression ne saurait exprimer mes profonds sentiments envers tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont apporté, tout au long de mes études : Soutien, aide, réconfort et conseils et pour qui je porte du respect, de l'affection et de la reconnaissance. C'est à travers ces mots que je dédie ce travail: A ma chère mère  
Tu as tout fait pour mon bonheur et ma réussite.*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, À mon père.*

*Je dédie ce modeste travail à Les plus chères personnes dans la vie :*

*A MON frères Iheb et mes sœurs Rima et Riham.*

*Et a toute ma famille chacun de son prénom.*

*A mes amies que j'ai vécu avec elles des beaux moments au cours de mon cursus à l'université. A tous qui me connaisse de près ou de loin.*

*Nihed.*

# Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des abréviations	
Liste des équations	
Liste des figures	
Introduction générale.....	1

---

## **Partie I: Etude bibliographique**

### **Chapitre I: généralité sur les couches minces**

I. Couches mince .....	5
I.1. Introduction.....	5
I.2. Définition de couche mince .....	5
I.3. Application des couches minces .....	5
I.4. Techniques de dépôt couches minces .....	6
I.4.1. Dépôt physique en phase vapeur (DPV) .....	7
I.4.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	8
I.4.2.1. Technique de sol gel .....	8
I.4.2.2. Technique de l'électrodéposition .....	9
I.4.2.3. Technique de spray .....	9
a- Solution de départ (source) .....	11

b- Génération des gouttelettes (transport) .....	11
c- Réaction chimique sur substrat (dépôt) .....	12
d- Influence des paramètres de dépôts par spray sur les propriétés des couches minces .....	12
I.5. Les méthode de caractérisation des couches minces .....	13
I.5.1. Diffraction de rayon X (DRX) .....	13
I.5.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	14
I.5.3. Spectroscopie à sélection d'énergie (EDX) .....	14
I.5.4. Microscope optique .....	14
II. L'oxyde de zinc ZnO .....	15
II.1. Le choix de ZnO .....	15
II.2. Propriétés de ZnO .....	15
II.2.1. Propriétés cristallographie .....	15
II.2.2. Structures électroniques de bandes .....	16
II.2.3. Propriétés optiques .....	17
II.3. Les avantages de ZnO .....	18
II.4. Les applications des ZnO .....	18

## **Chapitre II: Etude de l'inhibition de la corrosion**

Introduction .....	20
I. La corrosion de l'acier .....	20
I.1. Définition de la corrosion de l'acier .....	20
I.2. Les types de corrosion de l'acier .....	20
I.2.1. La corrosion chimique .....	20



I.2.2. La corrosion électrochimique.....	20
I.2.3. La corrosion biologique (biocorrosion).....	21
I.3. Les formes de corrosion de l'acier.....	21
I.3.1. Corrosion uniforme (généralisée).....	21
I.3.2. Corrosion localisée.....	22
I.3.3. Corrosion par piqure.....	22
I.3.4. Corrosion sous contrainte.....	23
I.3.5. Corrosion caverneuse.....	23
I.3.6. Corrosion intergranulaire.....	23
I.3.7. Corrosion érosion.....	24
I.3.8. Corrosion galvanique.....	24
I.3.9. Corrosion sélective.....	25
I.4. Réaction de corrosion.....	25
I.5. Facteur de corrosion.....	25
I.6. Protection contre la corrosion de l'acier.....	27
I.6.1. Modification du milieu.....	27
I.6.2. Protection électrochimique.....	27
I.6.3. Protection par revêtement.....	27
II. inhibition de la corrosion.....	27
II.1. Historique.....	27
II.2. Définition d'un inhibiteur de corrosion.....	28
II.3. Les propriétés des inhibiteurs.....	28
II.4. Classement des inhibiteurs.....	28
II.4.1. Nature des molécules de l'inhibiteur.....	28
1. Inhibiteur organique.....	28
2. Inhibiteur minéraux.....	29

II.4.2. Mécanisme d'action électrochimique .....	29
1. Inhibiteur anodique .....	29
2. Inhibiteur cathodique .....	29
3. Inhibiteur mixtes .....	29
II.4.3. Mécanisme d'action interfaciale .....	30
II.4.4. Par domaine d'application .....	30
II.5. Inhibition de la corrosion en milieu acide .....	30
II.6. Influence de la densité électronique .....	31
II.7. Influence de la concentration.....	31
II.8. les méthodes d'évaluation de la corrosion.....	32
II.8.1. la gravimétrie .....	32
II.8.2. La méthode électrochimique.....	33
II.9. Courbe de polarisation.....	33
II.9.1. Méthode de Tafel .....	33
II.9.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	34

## **Partie II: Partie expérimentale**

### **Chapitre III: Matériel et méthode**

I. Introduction.....	37
I.1. Procédure expérimentale.....	37
I.2. Conditions expérimentales .....	37
I.3. Choix du substrat de dépôt.....	38
I.4. Préparation des substrats .....	39
I.5. préparation de solution.....	40
I.6. Procédure de dépôt de couche mince .....	41
II. Evaluation de corrosion .....	43

II.1. Préparation de la solution HCl.....	43
II.2. Méthode de la masse perdue.....	43
II.2.1. Sans couche mince.....	44
II.2.2. Avec couche mince.....	44
II.3. La méthode électrochimique.....	45
II.3.1. Préparation de la résine.....	45
II.3.2. Préparation des échantillons.....	46

---

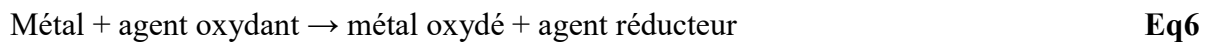
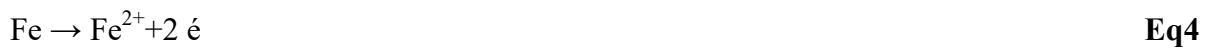
## **Chapitre IV: Résultats et discussion**

Introduction.....	48
Résultats et discussions.....	48
I. Observation microscopique (MO) de l'acier.....	48
I.2. Energie dispersion rayon X (EDX).....	50
I.3. La diffraction des rayons X (DRX).....	51
I.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	52
II. Evaluation de corrosion.....	53
II.1. Effet du temps d'immersion (sans couche mince).....	53
II.2. Etude de la corrosion avec couche mince.....	55
Conclusion générale.....	58
Reference	
Résumé	

## Liste des abréviations

- **API 5L:** American Petroleum Institute, Spécifications pour API 5L adhérer à l'Organisation internationale de normalisation.
- **X70:** Grade de l'acier au carbone manganèse utilisé pour le transport des hydrocarbures sous une pression de service de 70 bars.
- **NACE:** National Association of Corrosion Engineers.
- **$V_{ads}$ :** La vitesse d'adsorption.
- **$K_{ads}$ :** Constante d'adsorption.
- **$\theta$ :** La fraction.
- **$C_{inh}$ :** La concentration en inhibiteur
- **$b$ :** Coefficient d'adsorption.
- **$a$ :** Constante d'interaction.
- **$V$ :** La vitesse de corrosion.
- **$\Delta M$ :** La différence entre les masses.
- **$t$ :** Temps.
- **$S$ :** Surface de métal.
- **$\mu$  (%):** L'efficacité inhibitrice.
- **$V_{inh}$ :** Vitesse de corrosion en présence l'inhibiteur.
- **$\eta$ :** Surtension.
- **$i$ :** Densité de courant.
- **PVD:** Dépôt en phase vapeur.
- **CVD:** Dépôt en phase chimique.
- **MEB:** La microscopie électronique à balayage.
- **EDX:** Energie dispersion X-ray.
- **DRX:** Diffraction des rayons X.
- **MO:** Microscope optique.
- **TCO:** Oxyde transparent et conducteur.
- **JCPDS:** Joint commitee on powder diffraction standards

## Les équations



$$V_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} \times (1 - \theta) \times C_{\text{inh}} \quad \text{Eq9}$$

$$b \times C_{\text{inh}} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad \text{Eq10}$$

$$V = \Delta M / S \cdot t \text{ (mg/h.cm}^2\text{)} \quad \text{Eq11}$$

$$\Delta M = M_1 - M_2 \quad \text{Eq12}$$

$$\mu (\%) = \frac{v - v_0}{v} \times 100 \quad \text{Eq13}$$

$$\eta = a \pm b \times \log|i| \quad \text{Eq14}$$

$$\eta_a = \beta_a \times \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \quad \text{Eq15}$$

## Liste des figures

<b>Figure 1:</b> Principaux procédés de dépôt de couches minces.....	7
<b>Figure 2:</b> Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.....	8
<b>Figure 3:</b> Montage d'électrodéposition.....	9
<b>Figure 4:</b> Montage expérimental du système de spray pyrolyse.....	10
<b>Figure 5:</b> Structure hexagonale compact de type Wurtzite.....	16
<b>Figure 6:</b> Structure des bandes d'énergie du ZnO.....	17
<b>Figure 7:</b> Les applications de ZnO .....	18
<b>Figure 8:</b> Corrosion uniforme.....	22
<b>Figure 9:</b> Corrosion localisé.....	22
<b>Figure 10:</b> Représentation image et schématique de la piqure de l'acier.....	22
<b>Figure 11:</b> Corrosion sous contrainte.....	23
<b>Figure 12:</b> Corrosion caverneuse.....	23
<b>Figure 13:</b> Corrosion intergranulaire.....	23
<b>Figure 14:</b> Corrosion érosion .....	24
<b>Figure 15:</b> Corrosion galvanique.....	24
<b>Figure 16:</b> Corrosion sélective .....	25

<b>Figure 17:</b> Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	34
<b>Figure 18:</b> Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique.....	34
<b>Figure 19:</b> Forme et dimensions des échantillons en cm.....	39
<b>Figure 20:</b> Polisseuse.....	39
<b>Figure 21:</b> Echantillon.....	39
<b>Figure 22:</b> L'acétate de zinc hydraté ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ).....	40
<b>Figure 23:</b> Préparation de la solution finale.....	41
<b>Figure 24:</b> Montage expérimental du système de spray pyrolyse.....	42
<b>Figure 25:</b> Echantillon avec et sans couche mince.....	42
<b>Figure 26:</b> Représente les propriétés physico-chimiques d'acide chlorhydrique.....	43
<b>Figure 27:</b> L'acier x70 dans milieu acide HCl sans inhibiteur.....	44
<b>Figure 28:</b> L'acier x70 dans milieu acide Hcl avec l'inhibiteur.....	45
<b>Figure 29:</b> La résine.....	45
<b>Figure 30:</b> Préparation des échantillons.....	46
<b>Figure 31:</b> La morphologie d'un acier sans couche mince (a) la morphologie d'un acier avant l'immersion dans la solution HCl (b) la morphologie d'un acier après l'émersion dans la solution HCl .....	48
<b>Figure 32:</b> La morphologie d'un acier avec couche mince ZnO : a) la morphologie d'un acier avec couche mince ZnO avant l'émersion dans HCl b) la morphologie d'un acier avec couche mince ZnO après l'émersion dans HCl .....	49

<b>Figure 33:</b> Spectre de l'énergie dispersion des rayons X de l'acier X70 .....	50
<b>Figure 34:</b> Spectre de l'énergie dispersion des rayons X de l'acier X70 a déposé par couche mince ZnO.....	50
<b>Figure 35:</b> Diffractogramme de diffraction des rayons X de l'acier X70.....	51
<b>Figure 36:</b> Image de la surface de l'acier X70 sans inhibiteur par 100 $\mu\text{m}$ ....	52
<b>Figure 37:</b> Image de la surface de l'acier X70 avec l'inhibiteur par a) 10 $\mu\text{m}$ b) 5 $\mu\text{m}$ .....	52
<b>Figure 38:</b> Evaluation des vitesses de corrosion en fonction du temps.....	54
<b>Figure 39:</b> La perte de masse en fonction du temps.....	54





# Introduction générale

# INTRODUCTION GENERALE

Les métaux et alliages sont exposés à la corrosion en raison de plusieurs facteurs, ce phénomène est considéré comme un problème fondamental dans la perte de matériel et donc la perte d'argent.

En termes économique, la corrosion pose un problème très important, alors que le remplacement des matériaux corrosifs de temps en temps à été une charge financière élevée à l'industrie.

C'est ce qui a fait l'industrie chimique est aujourd'hui autour sur la recherche de nouveaux matériaux élaborées par une technique moins coûteuse et efficace. Parmi les moyens qui sont fréquemment utilisés pour lutter contre les phénomènes corrosifs.

Les couches minces ZnO peuvent être élaborées par diverses procédés de déposition tels que: PVD (dépôt physique en phase vapeur, dépôt chimique en phase vapeur). Quelques soit la technique adoptée les films obtenus sont extrêmement sensible aux conditions d'élaboration. Les nouvelles voies explorées, on trouve la technique spray pyrolyse qui est une technique simple <sup>[1]</sup>.

Parmi les utilisations des couches minces la décoration et la protection des surfaces métalliques contre la corrosion.

Du point de vue de la chimie, le zinc est un matériau très réducteur et se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, La principale utilisation de l'oxyde de zinc pour recouvrir des aciers, le dépôt d'une couche mince de l'oxyde de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion.

Si la couche du revêtement fournit une barrière protectrice parfaite au métal dans un environnement corrosif, alors ni l'oxygène, ni l'eau ne pourront atteindre sa surface et la corrosion sera finalement empêchée. Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits (oxygène, eau) en créant une barrière physique <sup>[2]</sup>.

En effet, le choix de notre thème de mémoire de Master, a été élargi motivé par les arguments avancés ci-dessus et on s'est donc orienté vers l'étude des causes de dégradations des aciers, vu leur intérêt et leur impact l'industrie.

L'objet de notre travail est d'étudier le phénomène de corrosion de l'acier et de mettre au point les procédés de protection contre la corrosion par le technique spray pyrolytique des couches minces d'oxyde de zinc ZnO.

Notre mémoire de fin d'étude de Master, a été agencé de la sorte:

La première partie met à la disposition du lecteur les éléments bibliographiques qui comprennent deux chapitres:

- ✓ les procédés des dépôts couches minces ZnO et les caractérisations utilisés sont résumés dans le premier chapitre.
- ✓ Le deuxième chapitre, il s'attaque à la recherche bibliographique relative aux discute les notions de base de la corrosion, les moyens de protection et généralité sur l'inhibition anticorrosion.
- ✓ Dans le troisième chapitre nous présentons les procédures expérimentales aussi le test de corrosion (perte de masse et étude électrochimique)
- ✓ Et enfin le dernier chapitre, s'est intéressé à la présentation et discussions des résultats EDX, DRX, MEB et évaluation de corrosion, ensuite s'achever par une conclusion générale.



Partie I

Etude bibliographique



# Chapitre I

## Généralité sur les couches minces

## I. Couches mince

### I.1. Introduction

Une couche mince est un élément d'un matériau dont l'épaisseur est réduite à l'ordre de quelques Angstrom. De ce fait, on aura une perturbation de la plupart des propriétés physiques. Le rôle des limites dans les propriétés d'un matériau à l'état massif est négligé, tandis que dans une couche mince c'est les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. De ce fait, l'épaisseur est inversement proportionnelle à l'effet bidimensionnel. Lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime. En outre, le matériau retrouvera ces propriétés à l'état massif<sup>[3]</sup>.

### I.2. Définition de couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé «substrat» dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de tel sort qu'elle varie de quelques «nm» à quelques « $\mu\text{m}$ » (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent Un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes<sup>[4]</sup>.

### I.3. Application des couches minces

La mise en œuvre des technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, Le domaine des composants électroniques, l'optique, la protection des surfaces et la décoration.

- **Microélectronique:** jonction PN, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur etc.
- **Optique:** tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs rayonnements plus efficaces , comme les couches antireflets dans les cellules solaire tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photo détection affichage-écrans plats, applications ophtalmiques , guide optiques.
- **Mécanique:** revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion, barrières de diffusion)

- **Chimie:** les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques couches protectrices.
- **Thermique:** l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- **Micro et nanotechnologies:** capteurs mécaniques et chimiques, micro fluide, actionneurs, détecteurs optique adaptative, nano photonique.
- **Magnétique:** stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs.
- **Décoration:** montres, lunettes, bijoux, équipements de maison <sup>[4]</sup>.

#### I.4. Techniques de dépôt des couches minces

Il y a une grande variété de techniques pour la réalisation des couches minces. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur par des procédés physiques ou chimiques. La technique de dépôt de couches minces est choisie en fonction des paramètres suivants:

- Le matériau a déposé
- La vitesse de dépôt désirée
- Les limites imposées par le substrat (la température maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau en visage pour la solution idéale et pour une solution de remplacement)

Les techniques les plus fréquentes par voie liquide sont: le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques «PVD» <sup>[3]</sup>.

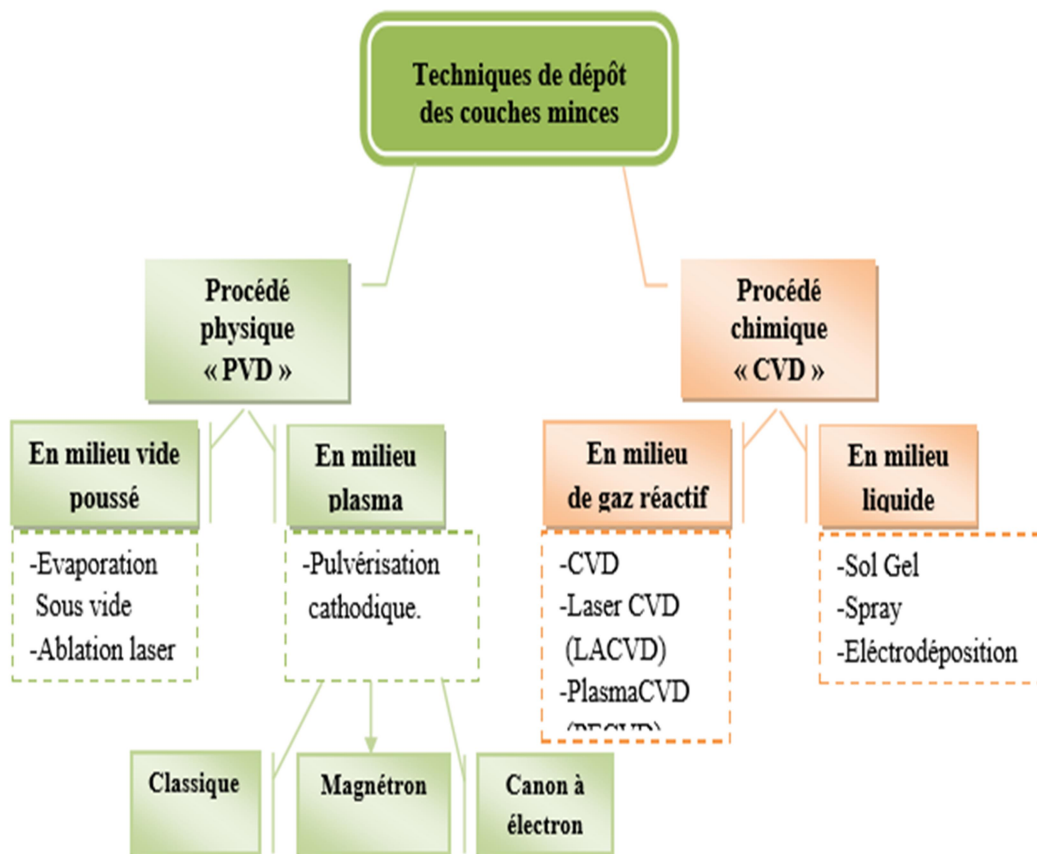


Figure 1: Principaux procédés de dépôt de couches minces

#### I.4.1. dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par exemple, les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler.

Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD. La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée <sup>[5]</sup>.

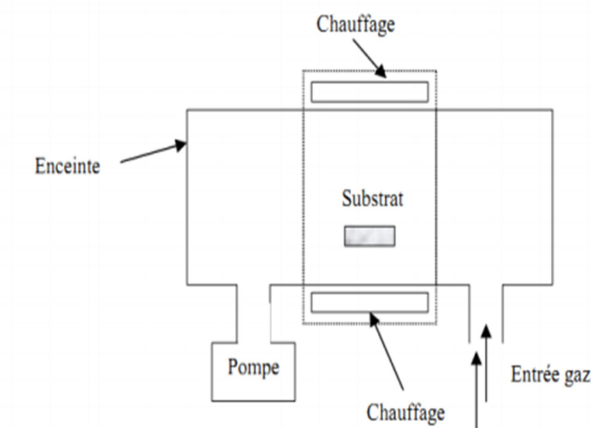
#### Evaporation

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat <sup>[6]</sup>.



## I.4.2. Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte ou sont placés les substrats. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte. Sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur au niveau du substrat chauffé. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport <sup>[7]</sup>.



**Figure 2:** Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD

### I.4.2.1. Technique de sol gel

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- a. Le spin - coating ou centrifugation. consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une toumette
- b. Le dip - coating ou trompé moins utilisé il consiste à tromper le substrat dans la solution à déposer et a le retirer <sup>[5]</sup>.

### I.4.2.2. Technique de l'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques <sup>[8]</sup>.



Figure 3: Montage d'électrodéposition.

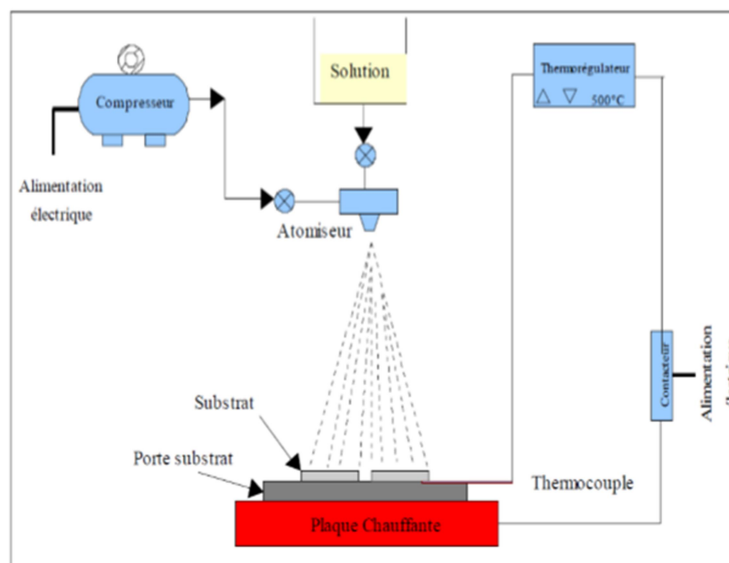
### I.4.2.3. Technique de spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de Torr. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont,

comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs.

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit

- a) changements de la température, due au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat
- b) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
- c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.



**Figure 4:** Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

Les principaux éléments du montage sont:

- ✓ Un compresseur qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 2 bars). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

- ✓ Une enceinte est formée d'un rectangle ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

- ✓ Un atomiseur ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.

- ✓ Un thermomètre qui permet de mesurer la température.
- ✓ Un thermorégulateur qui permet de fixer la température de travail.
- ✓ Une porte substrat qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide d'un thermorégulateur et un thermocouple <sup>[9]</sup>.

### **a- Solution de départ (source)**

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le solvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives.

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant pour obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées <sup>[14]</sup>.

### **b- Génération des gouttelettes (transport)**

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs.

Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples: pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation, etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition des matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est employé en tant que gaz porteur <sup>[10]</sup>.

### **c- Réaction chimique sur le substrat (Dépôt)**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents, on note que la réaction de la décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées arrivant sur des substrats chauffés <sup>[11]</sup>.

### **d- Influence des paramètres de dépôts par spray sur les propriétés des couches minces**

L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat...etc. Cette section présente l'influence des principaux paramètres du spray pyrolyse sur les propriétés des couches déposées.

#### **1. Influence de la température du substrat**

La température de dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface de substrat est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'études, la température de dépôt a été apportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat. Par exemple les propriétés optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc et de sulfure de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat.

## 2. Influence de la solution du précurseur

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur <sup>[11]</sup>.

## 3. influence de temps

L'évolution de la vitesse de croissance des couches de ZnO, en fonction du temps de dépôt ( $t_d$ ), l'épaisseur déposée est croissante avec le temps  $t_d$  <sup>[1]</sup>.

## I.5. les méthodes de caractérisation des couches minces

### I.5.1. Diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse physico-chimique de matériaux sous forme massive, poudre ou couches minces fondée sur la diffraction des rayons X a pour objectif de déterminer, la cristallinité de la structure et l'orientation cristallographique. Les données collectées sont présentées sous forme de spectre, dit spectre de diffraction des rayons X.

Rappelons, que l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente dans toutes les directions. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, induit une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Afin que la diffraction des photons X soit une entité mesurable, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Effectivement, il faut que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur sous forme de spectres de diffraction.

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan  $d_{hkl}$  sont calculées au moyen de la relation de Bragg

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante: ètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant est:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2}} \cdot \frac{a^2}{c^2}$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres  $a$  et  $c$  avec les valeurs théoriques

( $a_0 = 3,249 \text{ \AA}$  et  $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$  dans la fiche JCPDS No. 5-664) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée <sup>[12]</sup>.

### **I.5.2. La microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Son principe de travail consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon <sup>[13]</sup>.

### **I.5.3. Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS-X)**

Ils permettent d'étudier la distribution des éléments qui nous intéressent dans une zone de taille prédéterminée ou le long d'une ligne. Pour effectuer une cartographie élémentaire ou un profil, nous définissons dans un premier temps les paramètres d'analyse: taille de la zone à analyser, nombre de points, temps d'acquisition par point. A chaque pointé réalisé, un spectre est enregistré selon le principe du «spectre-image». La construction du profil ou de la carte de répartition est générée par le logiciel de traitement de données en fonction de la nature des éléments que l'opérateur souhaite visualiser <sup>[20]</sup>.

### **I.5.4. Microscopie optique**

La microscopie optique est une méthode physique d'observation des métaux. Qui consiste à examiner par réflexion au microscope une surface polie et généralement attaquée, elle a pour but principale. La mise en évidence de la structure de l'échantillon et des inclusions non métalliques. Le but des observations microscopiques est la détermination des structures des différents échantillons et le suivi de l'évolution de la corrosion en fonction du temps <sup>[15]</sup>.

## II. L'oxyde de zinc ZnO

### II.1. Le choix de ZnO

Jusqu'à aujourd'hui, l'élaboration des couches de ZnO utilisées en tant que TCO pour les cellules solaires ont été principalement déposées par les méthodes de pulvérisation cathodique d'une cible solide où par une décharge dans un gaz, ce qui nécessite des moyens matériels se normes. Pour cette raison, la méthode de dépôts par projection-pyrolyse dite spray pyrolyse où pulvérisation pneumatique où pulvérisation chimique réactive en phase liquide de précurseurs dissous dans l'eau se présente comme une alternative ayant les avantages suivants:

- Mise au point relativement simple et réalisable.
- Banc de dépôt non encombrant, non dangereux et surtout à bas prix.
- Donne des résultats satisfaisants <sup>[9]</sup>.

### II.2. Propriétés de ZnO

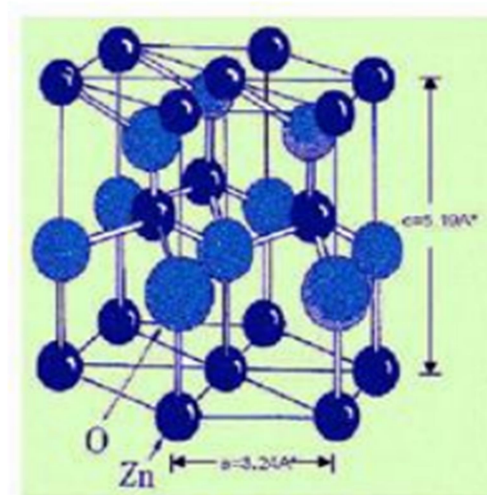
L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «Zincite», mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive. L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain <sup>[18]</sup>.

#### II.2.1. Les propriétés cristallographiques

L'oxyde de Zinc, connu sous le nom de Zincite à l'état naturel, existe sous trois formes cristallographiques: la forme cubique (Rocksalt), la forme blende et la forme hexagonale (Wurtzite). Dans les conditions standards, la structure hexagonale compacte de type Wurtzite (figure 5), est la plus stable thermodynamiquement. Tandis que la forme blende n'est obtenue que dans le cas de croissance sur substrats cubiques. La structure rocksalt, elle n'est obtenue que sous des pressions élevées. Le ZnO appartient au groupe d'espace P63mc, les paramètres de maille a et c sont respectivement 0,325 nm et 0,521 nm. La structure de l'oxyde de Zinc peut être représentée par deux maille hexagonales compactes, l'une d'ions  $Zn^{2+}$ , l'autre d'ion  $O^{2-}$ , décalée l'une par rapport à l'autre suivant la détraction de l'axe c d'une distance <sup>[4,13]</sup>.



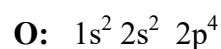
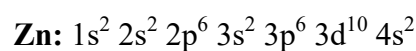
La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont:  
 $O^{2-}$ : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) et  $Zn^{2+}$  : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8). Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa, ce qui donne une coordinance de 4 : 4. La figure 5 montre la répartition des atomes de Zn et de O pour former la structure cristallographique wurtzite de ZnO [17]:



**Figure 5:** Structure hexagonale compact de type Wurtzite

## II.2.2. Structure électronique de bandes

On rappelle que les configurations électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont:



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la bande de conduction. La figure 6 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultant des états 2p de l'oxygène, et les plus basses bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV. D'autre part le ZnO possède une bande excitonique très large (=60meV) qui est la plus

large dans la famille II-VI. Ce qui permet l'observation de l'effet excitonique même à la température ambiante <sup>[11]</sup>.

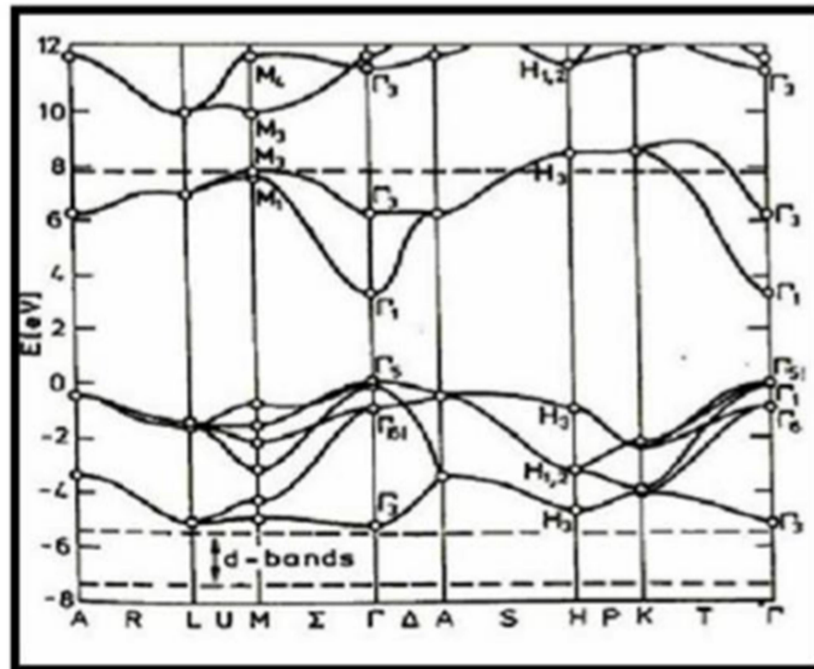


Figure 6: Structure des bandes d'énergie du ZnO.

### II.2.3. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réactivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction

des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs. L'amélioration de la stichométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite <sup>[19]</sup>.

### II.3. Les avantages de ZnO

- L'effet piézoélectrique élevé ( $e_{33}=1.2C/m^2$ . Le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de  $0.54 w.cm^{-1}.k^{-1}$  (0.5 pour le GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs des 60 meV, la bande interdite direct de 3.37eV.
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- Matériau que ses composants sont non toxiques et très abondants sur Terre <sup>[16]</sup>.

### II.4. Les applications de ZnO

Il existe plusieurs applications de ZnO, nous avons identifié dans la figure ci-dessous <sup>[16]</sup>.

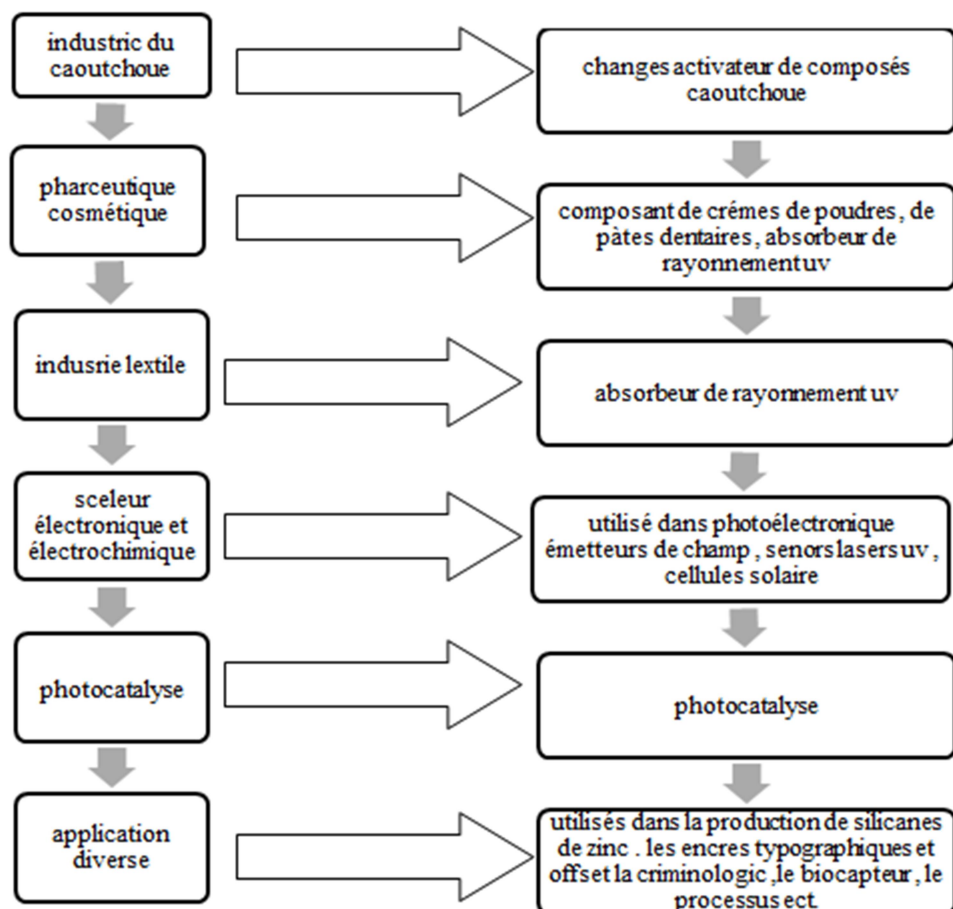


Figure 7: Les applications de ZnO



## Chapitre II

Etude de l'inhibition de la  
corrosion

## Introduction

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même <sup>[13]</sup>.

Ce phénomène a pris de nos jours une importance considérable, étant donné l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie modern <sup>[20]</sup>.

Parmi les méthodes les plus utilisées pour protéger les structures métalliques industrielles <sup>[21]</sup>. En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion <sup>[22]</sup>.

## I. La corrosion de l'acier

### I.1. Définition de la corrosion de l'acier

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue <sup>[23]</sup>.

### I.2. Les types de corrosion de l'acier

La corrosion peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un mode de corrosion:

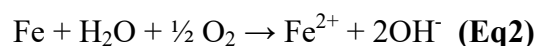
#### I.2.1. La corrosion chimique

La corrosion chimique est due à une réaction chimique hétérogène entre le métal (phase solide) et son environnement en phase liquide ou gazeuse. Selon la réaction <sup>[8]</sup>:



#### I.2.2. La corrosion électrochimique

La corrosion correspond au passage des atomes métalliques sous forme d'ions en solution (dissolution métallique); le cation dissous peut alors se présenter sous différents formes: hydratée, hydrolysée ou bien encore il forme des liaisons plus complexes:

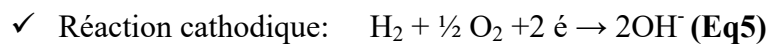




Ces réactions sont constituées de deux demi réactions respectivement dites:

Réaction anodique (réaction d'oxydation) et réaction cathodique (réaction de réduction).

Par exemple, dans le cas de cette réaction <sup>[8]</sup>:



### I.2.3. La corrosion biologique (biocorrosion)

Dans le domaine pétrolier, il s'agit toujours de la corrosion bactérienne induite par les bactéries sulfurogènes en milieu anaérobie. Ces bactéries transforment les sulfates en hydrogène sulfuré qui se combine avec les sels ferreux pour donner un sulfure de fer. La pollution locale du milieu corrosif en  $\text{H}_2\text{S}$  et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries <sup>[8]</sup>.

## I.3. Les formes de corrosion de l'acier

### I.3.1. Corrosion uniforme (généralisée)

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides <sup>[2]</sup>.

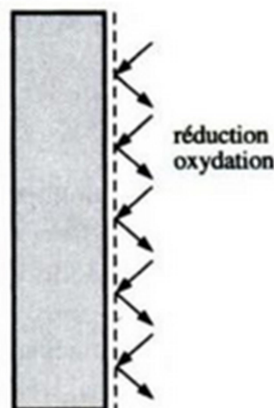


Figure 8: Corrosion uniforme <sup>[25]</sup>.

### I.3.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée est définie comme étant une attaque qui se déroule en un milieu spécifiquement anodique d'une surface d'un matériau. Dans ce cas de réaction, on distingue clairement les zones anodiques et cathodiques [26].

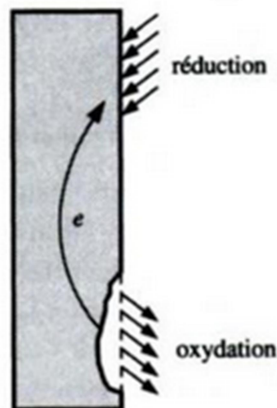


Figure 9: Corrosion localisée [25].

### I.3.3. Corrosion par piqure

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [27].

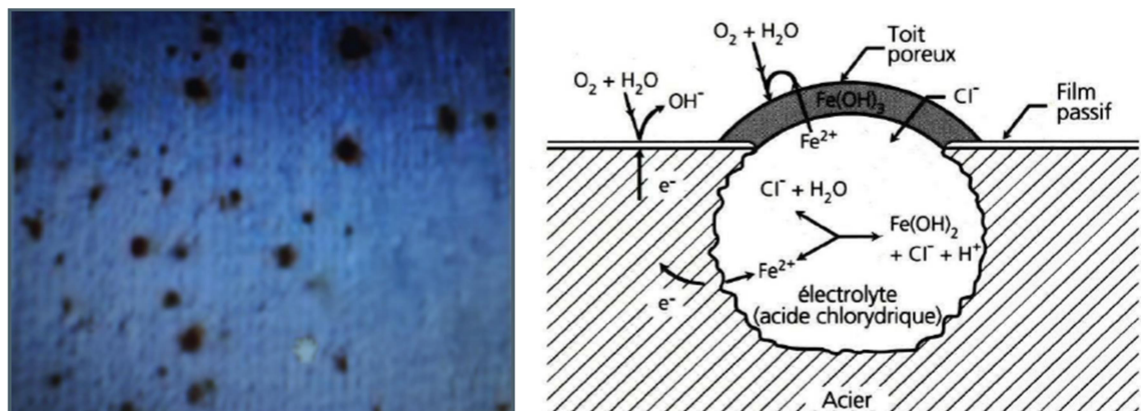


Figure 10: Représentation image et schématique de la piqûre de l'acier [24].

### I.3.4. Corrosion sous contrainte

C'est une fissuration provoquée par l'action conjuguée d'une contrainte de traction ou de cisaillement d'origine externe ou interne et de la corrosion <sup>[26]</sup>.

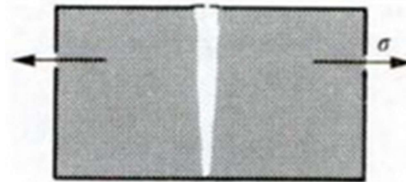


Figure 11: Corrosion sous contrainte <sup>[25]</sup>.

### I.3.5. Corrosion caverneuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène <sup>[27]</sup>.

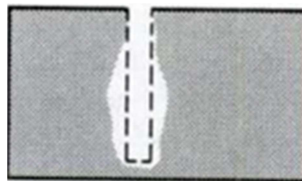


Figure 12: Corrosion caverneuse <sup>[25]</sup>.

### I.3.6. Corrosion intergranulaire

La corrosion inter granulaire se manifeste par une attaque préférentielle des joints de grains du métal <sup>[28]</sup>. Le potentiel à ce niveau n'est pas le même que dans le grain. Le joint de grain agit comme anode <sup>[29]</sup>.

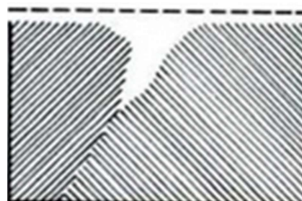


Figure 13: Corrosion intergranulaire <sup>[25]</sup>.



### I.3.7. Corrosion érosion

L'érosion – corrosion est définie comme l'accélération ou l'augmentation du taux de détérioration du métal / alliage causée par l'effet combiné des dommages mécaniques causés par les particules solides et la corrosion électrochimique <sup>[30]</sup>.

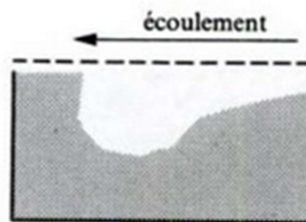


Figure 14: Corrosion érosion <sup>[25]</sup>.

### I.3.8. Corrosion galvanique

Est la corrosion entre divers matériaux électroniques conducteurs ou semi-conducteurs qui sont en contact et exposés dans le même électrolyte <sup>[31]</sup>. La partie la moins noble est l'anode et la plus noble est la cathode. Le rapport de surface anode/cathode joue un rôle très important. Il faut retenir que, plus l'anode n'est de petite taille, plus la vitesse de dissolution n'est élevée <sup>[32]</sup>.

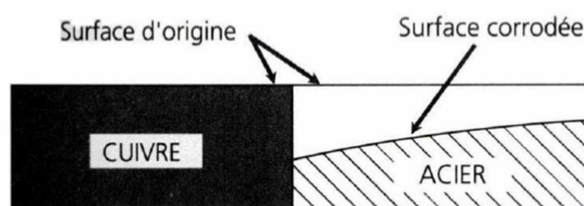


Figure 15: Corrosion galvanique <sup>[24]</sup>.

### I.3.9. Corrosion sélective

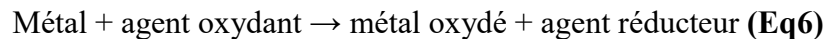
Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [25].



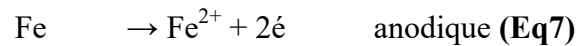
Figure 16: Corrosion sélective [22].

### I.4. Réaction de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :



Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction de réduction ou réaction partielle cathodique [23]:



### I.5. Facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux [33].

Ces quatre facteurs sont résumés dans le tableau suivant:

**Tableau 1:** influence de différents facteurs sur la corrosion des métaux <sup>[34]</sup>.

Critère de classement	Facteurs
Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentration du réactif.</li> <li>- Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz</li> <li>- Dissous (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S,...).</li> <li>- Acidité du milieu, salinité, résistivité.</li> <li>- Température, pression.</li> <li>- Présence de bactéries.</li> </ul>
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Composition d'alliage, hétérogénéités cristallines.</li> <li>- Procédés d'élaboration.</li> <li>- Impuretés dans l'alliage, inclusions.</li> <li>- Traitements thermiques, mécaniques.</li> <li>- Additions protectrices.</li> </ul>
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat de surface, défauts de fabrication.</li> <li>- Formes de pièces.</li> <li>- Sollicitations mécaniques.</li> <li>- Emploi d'inhibiteurs.</li> <li>- Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.)</li> <li>- Croûte d'oxydes superficiels.</li> <li>- Force électromotrice extérieure (électrolyse).</li> </ul>
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vieillessement.</li> <li>- Tensions mécaniques internes ou externes.</li> <li>- Températures-modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissous.</li> <li>- Modification des revêtements protecteurs.</li> <li>- Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre).</li> </ul>

## **I.6. Protection contre la corrosion de l'acier**

### **I.6.1. Modification du milieu**

En ce qui concerne l'environnement, la plupart du temps il est impossible de modifier sa nature, seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature. On peut définir plusieurs modes d'action principaux. Voici quelques types:

- Inhibiteurs cathodique
- Inhibiteurs mixte
- Inhibiteurs anodique <sup>[35]</sup>.

### **I.6.2. Protection électrochimique**

La corrosion électrochimique d'un métal est le résultat du passage d'un courant anodique dans les piles local. Pour supprimer le phénomène de corrosion. Il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible. Il y'a deux types de protection <sup>[35]</sup>:

- Protection cathodique
- Protection anodique

### **I.6.3. Protection par revêtement**

Les revêtements sont des couches protectrices utilisées pour protéger la surface de métal. Les principes types de revêtement sont les revêtements métalliques et les revêtements organiques <sup>[36]</sup>.

## **II. inhibition de la corrosion**

### **II.1. Historique**

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire forme à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeaient cette conduite; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion de conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus

pratique d'ajuster les concentration minérales des solution transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires protecteurs <sup>[37]</sup>.

## II.2. Définition d'un inhibiteur de corrosion

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante: un inhibiteur est une substance chimique qui retarde la corrosion lorsqu'il est ajoutée à un environnement en faible concentration <sup>[13]</sup>.

Un inhibiteur de corrosion est une substance utilisée en très petite quantité qui réduit efficacement le taux de corrosion <sup>[38]</sup>.

## II.3. Les propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale, un inhibiteur doit:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Etre stable aux températures d'utilisations.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux <sup>[39]</sup>.

## II.4. Classement des inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières:

### II.4.1. Nature des molécules de l'inhibiteur

On distingue deux types de la nature des molécules de l'inhibiteur:

#### 1. Inhibiteur organique

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion.

L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un

inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, car le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité<sup>[40]</sup>.

## 2. Inhibiteur minéraux

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides.

Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition<sup>[40]</sup>.

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome (III) et d'autres cations ( $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Al^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés<sup>[39]</sup>.

### II.4.2. Mécanisme d'action électrochimique

#### 1. Inhibiteur anodique

Ils diminuent la densité de courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif<sup>[8]</sup>.

#### 2. Inhibiteur cathodique

Ils diminuent la densité de courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif<sup>[8]</sup>.

#### 3. Inhibiteur mixtes

Ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais il ne modifié que le potentiel de corrosion<sup>[8]</sup>.

### II.4.3. Mécanisme d'action interfaciale

On peut concevoir le mécanisme d'action l'inhibiteur par:

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. L'adsorption du composé à la surface sera primordiale.
- L'ajout des composés qui augmentent le pH près de la surface métallique favorisent la passivation dans certains cas en diminuant ainsi la vitesse de corrosion.
- La formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'électrolyte et ils bloquent partiellement la dissolution anodique <sup>[13]</sup>.

### II.4.4. Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu. Les inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique des métaux lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger les circuits d'eau de refroidissement <sup>[41]</sup>.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins <sup>[42]</sup>.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines <sup>[42]</sup>.

## II.5. Inhibition de la corrosion en milieu acide

Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution <sup>[43]</sup>.

## II.6. Influence de la densité électronique

L'inhibition de la corrosion en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels. Elle augmente dans le sens suivant:  $O < N < S < Se < P$

La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons <sup>[42]</sup>.

En fixant, par exemple, sur la position 3 ou 4 d'une molécule de pyridine, des groupes méthyles,  $-CH_3$ , on augmente la densité des électrons sur l'azote, facilitant ainsi une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle repousse les électrons (groupe électrodonneur).

En revanche, si l'on remplace dans la molécule ci-dessus les groupements, méthyles par des substituant attracteurs d'électrons, tels que  $Cl$ , l'inhibition diminue. Par ailleurs, d'autres facteurs, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique sur l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice <sup>[13]</sup>.

## II.7. Influence de la concentration

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes <sup>[42]</sup>:

### ➤ Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites



d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$ , sachant que  $\theta$  représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur  $(0 < \theta < 1)$  [43].

$$V_{ads} = k_{ads} \times (1 - \theta) \times C_{inh} \text{ (Eq9)}$$

### ➤ Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$ : les constantes de vitesse chimiques sont fonction de  $\theta$ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$b \times C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \text{ (Eq10)}$$

Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $b$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte [42].

## II.8. les méthodes d'évaluation de la corrosion

### II.8.1. la gravimétrie

Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution électrolytique en présence d'agents agressifs qui sont dans ce cas, les ions chlorures.

La vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température constante égale à 25° C. Elle est calculée par la formule suivante:

$$V = \Delta M / S \cdot t \text{ (mg/h.cm}^2\text{)} \text{ (Eq11)}$$

$$\Delta M = M_1 - M_2 \text{ (Eq12)}$$

$\Delta M$  représente la différence entre la masse initiale  $M_1$  et la masse finale  $M_2$  après un temps  $t$  égal à 24h.  $S$  est la surface du métal exposée à la solution d'étude.

Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante:

$$\mu (\%) = \frac{v - v_{inh}}{v} \times 100 \text{ (Eq13)}$$

Où,  $V$  et  $V_{inh}$  représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur [44].

## II.8.2. La méthode électrochimique

La technique de perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...).

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories:

- Méthodes stationnaires.
- Méthodes transitoires <sup>[45]</sup>.

## II.9. Courbe de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable <sup>[46]</sup>.

### II.9.1. Méthode de Tafel

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension ( $\eta$ ), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant ( $i$ ) par la relation suivante:

$$\eta = a \pm b \times \log|i| \text{ (Eq14)}$$

Où  $a$  et  $b$  représentent les constantes de Tafel qui peuvent être positives ou négatives, selon que la surtension est anodique ou cathodique. Cette équation s'exprime également sous la forme suivante <sup>[47]</sup>:

$$\eta_a = \beta_a \times \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \text{ (Eq15)}$$

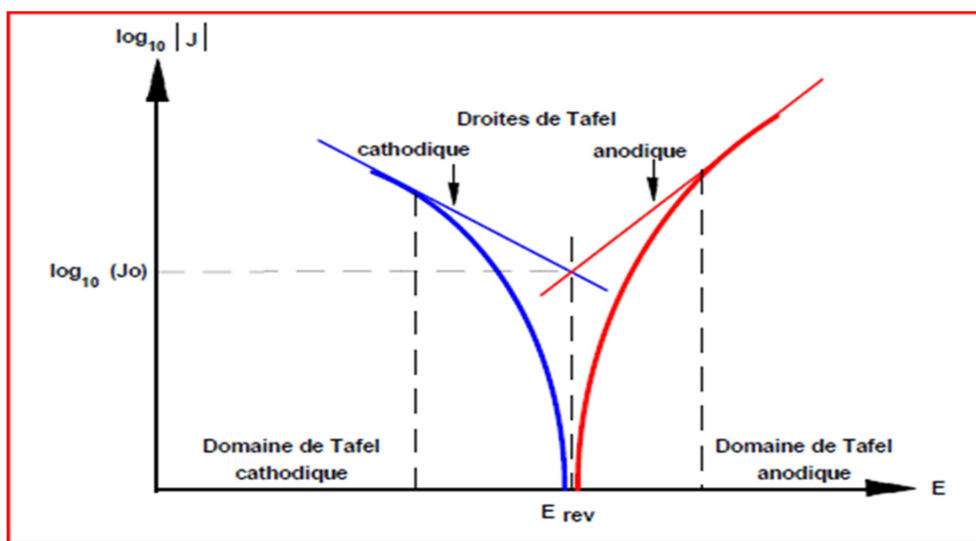


Figure 17: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [35].

### II.9.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectrométrie d'impédance électrochimique est des techniques qui permettent de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques à la surface du métal qui se corrode. Il est ainsi possible de séparer, entre autres, les effets des courants impliqués dans la dissolution stationnaire du métal de ceux liés à des courants impliqués dans des modifications d'états de surface :

Soit dans le liquide (capacité de double couche au contact du métal).

Soit sur le solide (adsorbat, croissance d'un film) [45].

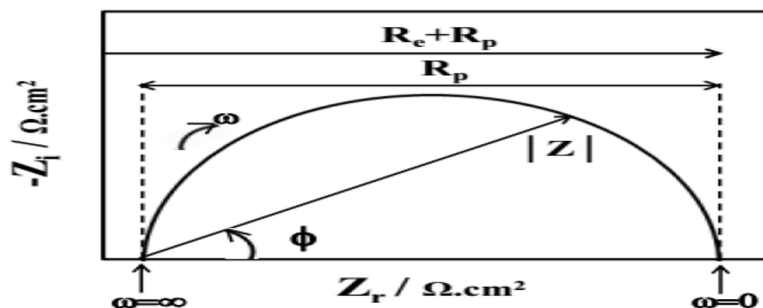


Figure 18: Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique [48].



Partie II

Partie expérimentale



## Chapitre III

### Matériels et méthodes

## I. Introduction

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'oxyde de zinc (ZnO) comme oxyde transparent conducteur. L'oxyde de zinc a fait l'objet de nombreuses études, la plupart de celles-ci portent sur l'amélioration des techniques du dépôt afin d'obtenir des couches minces présentant de bonnes propriétés optoélectroniques mais aussi une bonne résistance mécanique.

Dans ce chapitre nous avons déposée des couches minces d'oxyde de zinc sur l'acier au niveau de notre laboratoire par la méthode de spray pyrolyse, suivant la procédure expérimentale (préparation des substrats et les solutions pour déposer ZnO, HCl. La déposition ZnO et les conditions opératoires, etc) et caractérisé nos échantillons par (EDX, DRX, MEB, Microscope optique).

### I.1. Procédure expérimentale

Notre travail a été réalisé au laboratoire de physique N° 2 du département de physique de l'université de Biskra.

### I.2. Conditions expérimentales

Conditions expérimentales:

Dans notre travail, la solution utilisée, est l'acétate de zinc ( $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) plus le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Le paramètre a été varié pour l'étude du dépôt des couches d'oxyde de Zinc «ZnO», est la température de four varié entre 480-500°C.

Les paramètres fixés sont les suivants:

- ✓ le temps de dépôt: 15 min.
- ✓ la quantité de la solution: 20 ml.
- ✓ la molarité de la solution: 0.2 mol/l.
- ✓ la température de substrat: 480-500°C.
- ✓ Distance Bec-substrat: 20 cm

### I.3. Choix du substrat de dépôt

Les couches de ZnO étudiés sont déposées sur un type de substrats:

Substrats en acier.

L'acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone (dans des proportions comprises entre 0,02 % et 2 % en masse pour le carbone).

C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle «acier».

- ✓ La composition chimique est détaillée au (tableau).

**Le tableau** Composition chimique de l'acier x70

<b>Elément</b>	<b>C</b>	<b>SI</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Al</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>
<b>Value</b>	0.085	0.321	1.52	0.002	0.006	0.033	0.018	0.003	0.038	0.003	0.013
<b>Elément</b>	<b>Nb</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>W</b>	<b>Sn</b>	<b>B</b>	<b>Fe</b>	<b>V+ Nb</b>	<b>S+D</b>	<b>C eq</b>	
<b>Value</b>	0.053	0.007	0.063	0.003	0.604	0.001	97.8	-	0.0073	0.36	

- ✓ Propriétés mécanique

**Le tableau** Caractéristiques mécanique de l'X70 selon l'API5L

Caractéristiques API5L	EPAISSEUR (mm)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A(%)	Re/Rm
X70	5-25	485-605	570-605	≥ 18	0.90

- Re: la limite d'élasticité.
- Rm: la résistance à la traction.
- A%: le pourcentage d'allongement après rupture.

Le choix de l'acier comme substrat de dépôt a été fait en raison de ces avantages suivants:

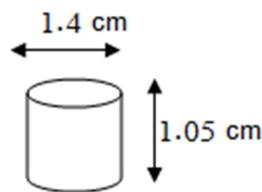
- ✓ Ils combinent soudabilité améliorée due au très faible niveau de carbone et bonne formabilité, leurs caractéristiques mécaniques facilitent le formage sur presses et sur lignes automatisées.
- ✓ Ils se caractérisent de plus par une bonne tenue à la fatigue et à la résistance au choc.
- ✓ Grâce à leur limite élastique élevée (Re), ils sont particulièrement adaptés lorsqu'une réduction de poids est recherchée, c'est pourquoi ces aciers s'utilisent fréquemment en remplacement des aciers de construction<sup>[49]</sup>.

#### I.4. Préparation des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante: il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte.

Les échantillons utilisés dans nos essais, ont été découpés sous forme cylindrique de diamètre 1.41 cm et d'épaisseur de 1.05 cm.

Pour bien préparé la surface des substrats, nous avons fait un polissage mécanique est réalisé par un papier abrasif de différent granulométrie (400, 800,1200) et à l'aide d'une polisseuse rotative. Ensuite, les échantillons sont nettoyées à chaque fois à l'aide de l'eau distillée et avec l'éthanol. Puis séchage des échantillons. La forme et les dimensions des échantillons, utilisés dans les essais, sont données sur la figure suivant:



**Figure 19:** Forme et dimensions des échantillons en cm



**Figure 20:** Polisseuse



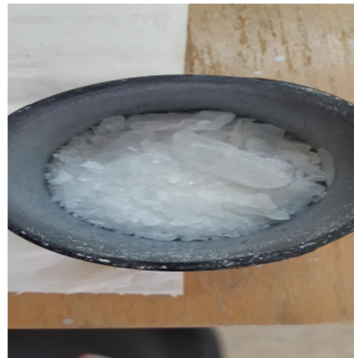
**Figure 21:** Echantillon



## I.5. préparation de solution

Nous avons choisi l'oxyde de zinc « ZnO » qui fait partie de la famille des semi-conducteurs et les oxydes conducteurs transparents. Ce choix est justifié par le compromis entre les propriétés optiques et électriques d'oxyde de zinc, sa stabilité thermique et chimique très élevées, sa non toxicité ainsi que son abondance dans la nature et son coût bas.

Pour déposer une couche mince de l'oxyde de zinc (ZnO), sur un substrat d'acier nettoyé en utilise la solution de pulvérisation qui contient l'acétate de zinc hydraté ( $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ ) est représenté sur la figure ci-dessous.



**Figure 22:** L'acétate de zinc hydraté ( $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ )

### Propriété physique de l'acétate de zinc

- ✓ Apparence: Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique
- ✓ La formule moléculaire:  $ZnC_4H_6O_4.2H_2O$
- ✓ Masse molaire de l'ordre: 219.50 (g/mole)
- ✓ État physique: Solide
- ✓ Masse moléculaire: 209,38 (g/mole)
- ✓ Densité: 1,735 g/ml à 20°C
- ✓ Point de fusion: 237°C

Nous avons calculé la masse de l'acétate de zinc hydraté utiliser pour préparer une solution de 100 ml de concentration 0.2 mol/L selon la loi exprimé dans la relation (\*)

$$m = M * C * V = 219.5 * 0.2 * 0.1 = 4.39 \text{ g .....(*)}$$

Ensuite, nous avons préparé la solution à partir l'acétate de zinc hydraté qui dissout dans méthanol en utilisant les moyens du Laboratoire physique de l'Université Mohamed Khider Biskra, à savoir de béchers, balance électronique et agitateur magnétique et barreau

magnétique avec une agitation duré environ 25 minutes la solution Finale est de couleur blanc et homogène comme il est représenté dans la figure ci-dessous.



**Figure 23:** Préparation de la solution acétate de zinc hydraté

### **I.6. Procédure de dépôt de couche mince**

Après la préparation des substrats et la solution; la procédure de dépôt des couches minces par la méthode spray viennent tout selon les étapes suivantes:

1. On remplir la bouteille spray avec la solution préparée 20 ml.
2. Placer le substrat d'acier dans le four.
3. Fixer la température du substrat. Dans notre cas 480-500°C.
4. Quand le processus de dépôt est terminé on arrête le chauffage, et on laisse le substrat se refroidir y compris l'échantillon jusqu'à la température ambiante afin, d'éviter les chocs thermique.

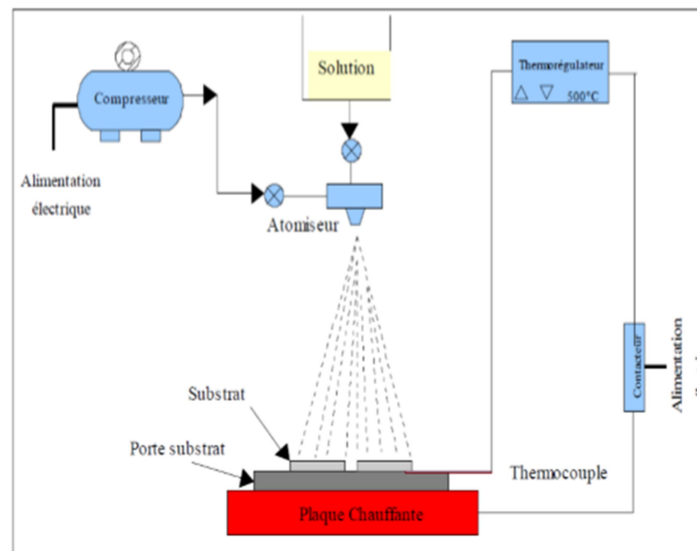


Figure 24: Montage expérimental du système de spray pyrolyse.



Figure 25: Echantillon avec et sans couche mince

## II. Evaluation de corrosion

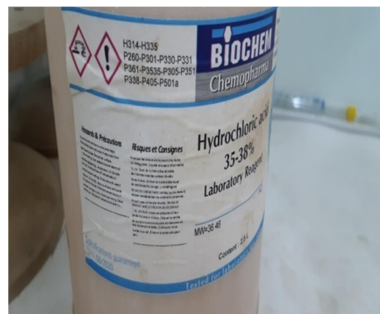
### II.1. Préparation de la solution HCl

Pour préparer une solution HCl de concentration 1M on verse 44.45 ml «HCl» 36.5% dans une fiole jaugée de 500 ml et on ajout l'eau distillé.

Le volume de l'acide HCl est calculée par l'expression suivante:

$$V = \frac{100.M.C}{P.d.\mu} = 44.45\text{ml}$$

- \* Les propriétés physico-chimiques d'acide chlohydrique
- \* La densité: 1.16 g/ cm<sup>3</sup>
- \* La masse molaire: 36.46 g/mol
- \* La pureté: 36.5 %
- \* Concentration: 1 M



**Figure 26:** Représente les propriétés physico-chimiques d'acide chlohydrique

### II.2. Méthode de la masse perdue

Pour évaluer la corrosion d'un acier X70, parmi la méthode gravimétrie étudié la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique, La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important. La pesée avant et après immersion prolongée dans un milieu corrosif devait donner une indication sur le degré de corrosion [35].

La vitesse de corrosion est déterminée après plusieurs jours d'immersion: 2, 4, 6 et 8 jour, à une température ambiante. La valeur de la vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V_{\text{corr}} = \Delta M / S.t$$

$V_{\text{corr}}$  peut être exprimé en  $\text{g.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$ .

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante:

$$E \% = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{in}}}{V_{\text{corr}}} \times 100$$

### II.2.1. Sans couche mince

Pour étudier l'effet de temps d'immersion sur la corrosion de l'acier. Chaque échantillon est pesé et introduit immédiatement dans un bicher. à l'aide d'une éprouvette graduée on mesure 40 ml «HCl» puis versé dans quatre bichers .

Après une durée d'immersion bien déterminée (2, 4, 6 et 8 jours) la pièce est lavée avec l'eau distillée et une brosse douce pour éliminer la saleté puis éthanole, séchée l'échantillon à l'abri de la poussière pour éliminer toute trace d'humidité et enfin pesée.



**Figure 27:** L'acier X70 dans milieu acide HCl sans inhibiteur

### II.2.2. Avec couche mince

L'un des surfaces circulaire de l'échantillon d'acier immergé dans la solution HCl 1 M en l'absence et en présence de l'inhibiteur (couche mince ZnO) pendant 20 heures.

La vitesse de corrosion est déterminée après 20 heures à une température ambiante.les échantillon d'acier X70 dans un milieu acide chlorohydrique avec l'inhibiteur «couche mince» et sans inhibiteur .

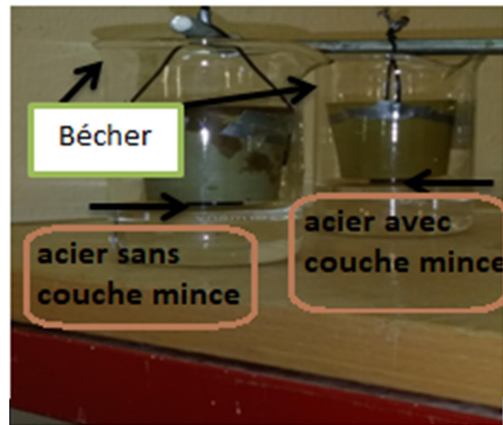


Figure 28: L'acier X70 dans milieu acide HCl avec l'inhibiteur

## II.3. La méthode électrochimique

### II.3.1. Préparation de la résine

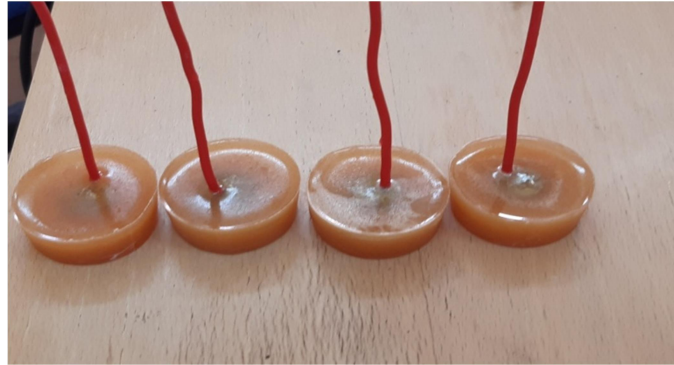
A l'aide d'une seringue on prendre une quantité de résine A et B puis on malaxer pendant une 3 minutes à température normale.



Figure 29: La résine

### II.3.2 Préparation des échantillons

Après la préparation des échantillons (sans et avec couche mince) on fixe un fil conducteur à l'autre surface circulaire de l'échantillon, nous avons enrobé les échantillons sauf la surface préparé en utilisant la résine.



**Figure 30:** Préparation des échantillons



## Chapitre IV

### Résultats et discussions



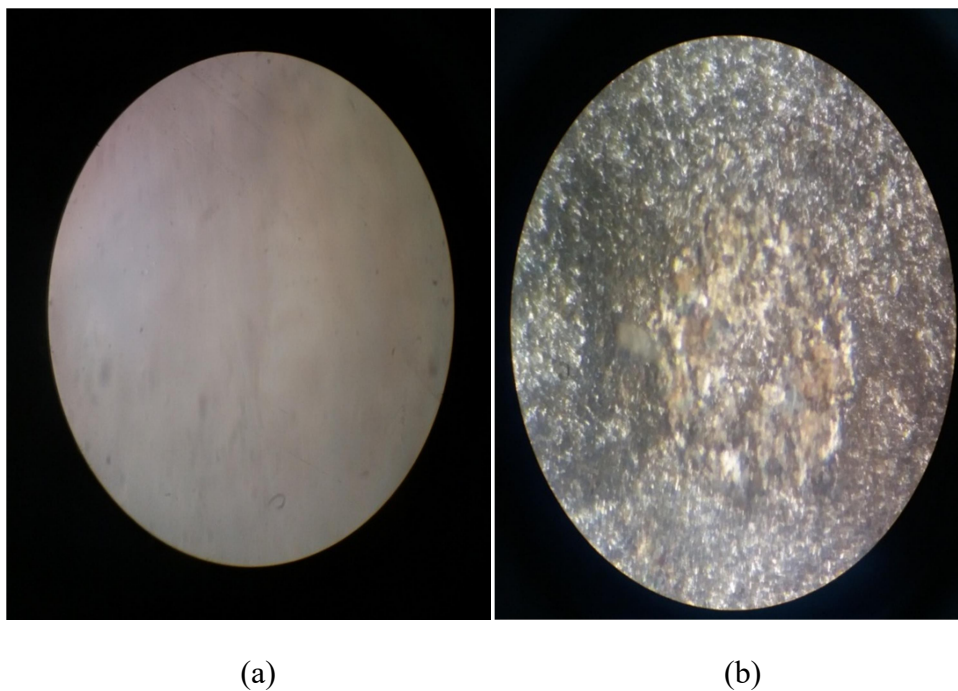
## Introduction

Nous présentons les résultats obtenus avec ses discussions dans ce chapitre, les résultats représentent aux la vitesse de corrosion par la méthode perte de masse de l'acier X70 revêtu par la technique de spray pyrolytique des couches minces d'oxyde de zinc ZnO, et son efficacité inhibitrice, aussi confirment la formation de la couche mince ZnO par les méthodes de caractérisation (DRX, MEB, EDX, microscope optique).

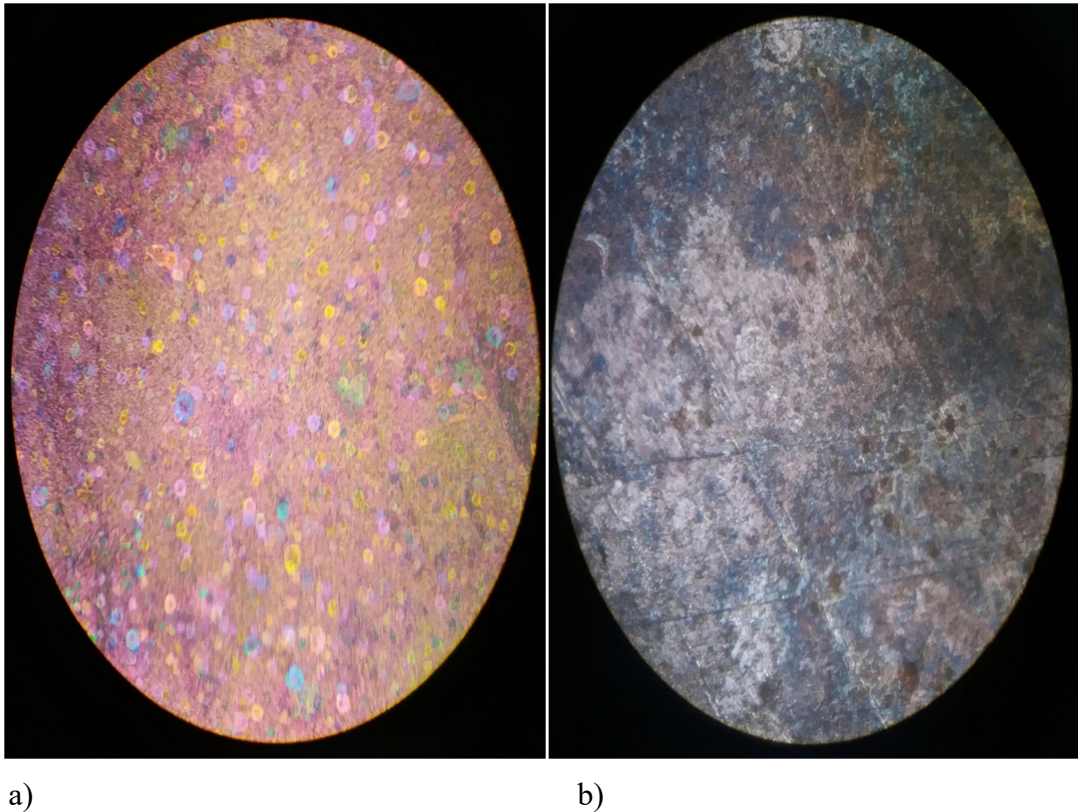
## Résultats et discussions

### I. Observation microscopique (MO) de l'acier

L'examen de la morphologie de l'acier a été réalisé à l'aide d'un microscope optique. L'observation d'échantillon a donné le résultat suivant:



**Figure 31:** la morphologie d'un acier sans couche mince (a) la morphologie d'un acier avant l'immersion dans la solution HCl (b) la morphologie d'un acier après l'émergence dans la solution HCl.



**Figure 32:** la morphologie d'un acier avec couche mince ZnO : a) la morphologie d'un acier avec couche mince ZnO avant l'émersion dans HCl b) la morphologie d'un acier avec couche mince ZnO après l'émersion dans HCl.

En remarque que l'attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation. (Corrosion par piqûres)

## I.2. Energie dispersion rayon X (EDX)

Les analyses EDX des échantillons sans et avec la couche mince ZnO sous dessous :

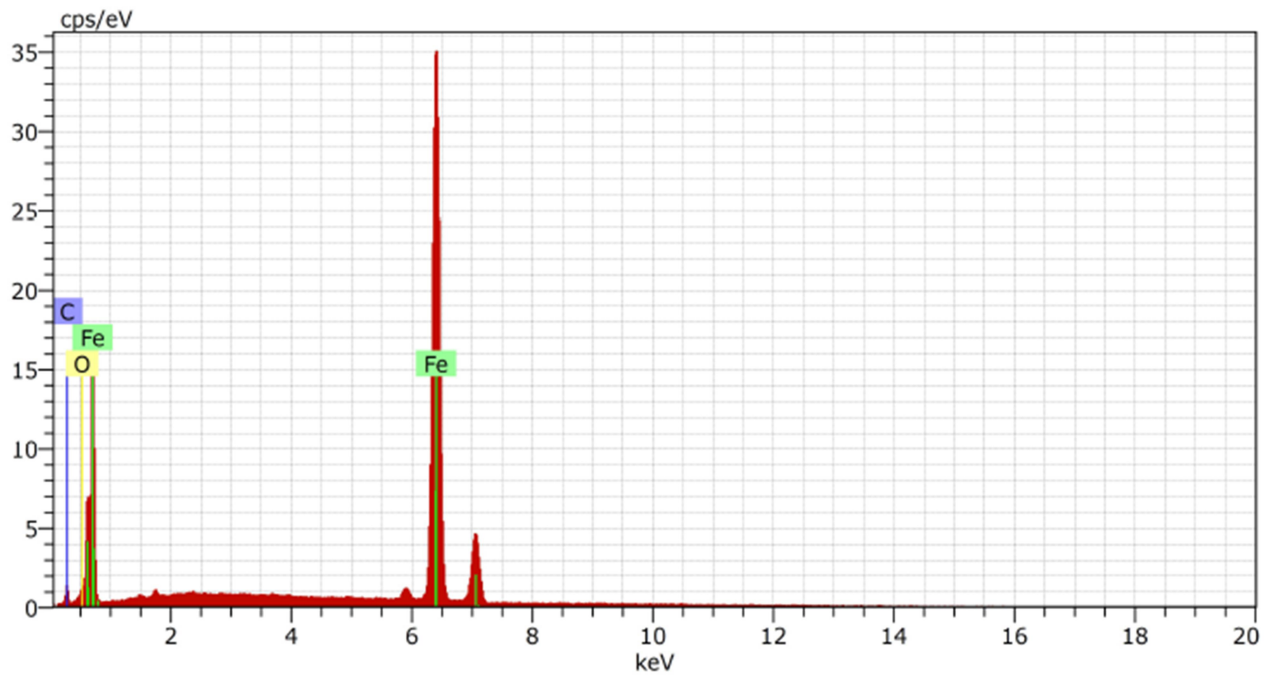


Figure 33: spectre de l'énergie dispersion des rayons X de l'acier X70.

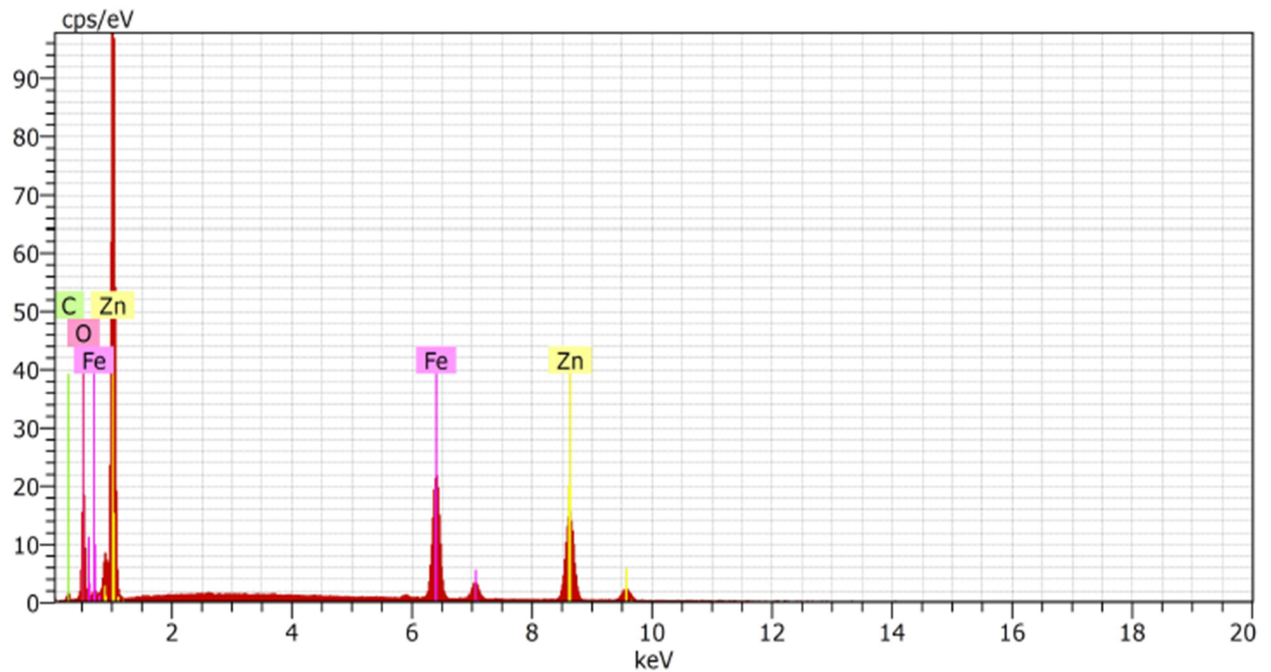


Figure 34: spectre de l'énergie dispersion des rayons X de l'acier X70 a déposé par couche mince ZnO.

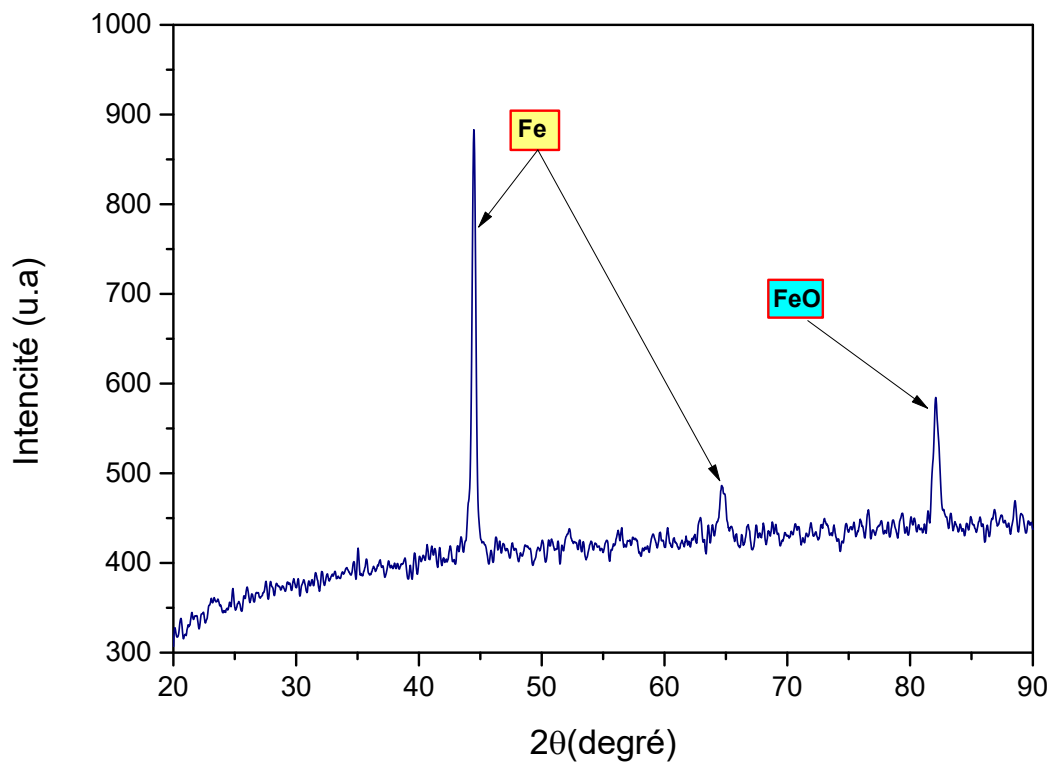
Les spectrométries de l'énergie dispersion rayons X (EDX) de l'acier X70 sans couches minces ZnO la figure (33) et avec couches minces ZnO la figure (34).

On observe dans la figure (33) des pics des éléments Fe; C; O sauf que le pic de l'élément Fe plus intense que les autres éléments, tandis que son intensité diminue dans la figure (34) et apparence un nouvelle élément représente au zinc très intense.

Ce qui signifie la formation de la couche mince ZnO sur l'acier.

### I.3. La diffraction des rayons X (DRX)

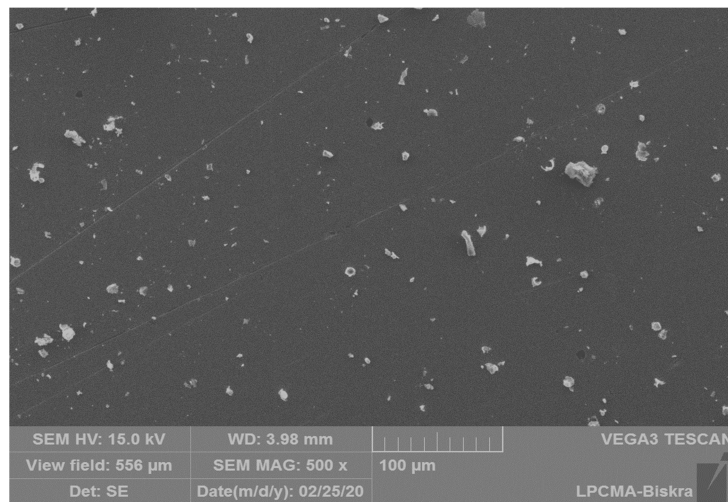
L'analyse par diffraction des rayons de dépôt ZnO a conduit aux résultats suivants:



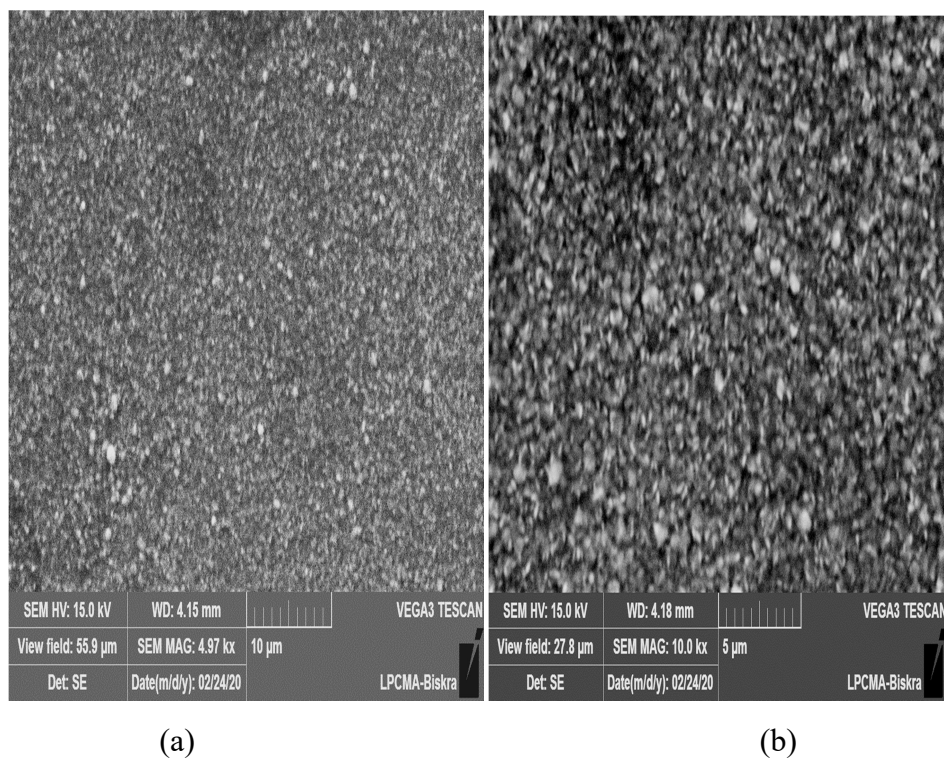
**Figure 35:** diffractogramme de diffraction des rayons X de l'acier X70.

Les Diffractogrammes de diffraction des rayons X de l'acier X70 pure. On peut observer que, il y'a trois (3) pics a  $2\theta = 44, 65$  (Fe) et  $82$  (FeO).

#### I.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)



**Figure 36:** image de la surface de l'acier X70 sans inhibiteur par 100  $\mu\text{m}$ .



(a)

(b)

**Figure 37:** Image de la surface de l'acier X70 avec l'inhibiteur par a) 10  $\mu\text{m}$  b) 5  $\mu\text{m}$ .

Les images par MEB permettent également de visualiser de profil les échantillons réalisés à différents grossissements.

La figure (36) présente une image MEB de la coupe de l'acier pure, après le polissage tandis que les figures (37) montrent la présence de la couche mince sur l'acier.

Ce résultat nous amène à conclure que couverture de la surface en acier X70 par les couches minces ZnO.

## II. Evaluation de corrosion

### II.1. Effet du temps d'immersion (sans couche mince)

Dans le tableau suivant en résumé l'évaluation de vitesse de corrosion de nos échantillons (acier X70) dans la solution HCl donné les résultats.

Un exemple illustratif de la façon de calculer

$$\Delta m = m_{\text{avant}} - m_{\text{après}}$$

$$\Delta m = 12.8773 - 12.8575$$

$$\Delta m = 0.0198 \text{ g}$$

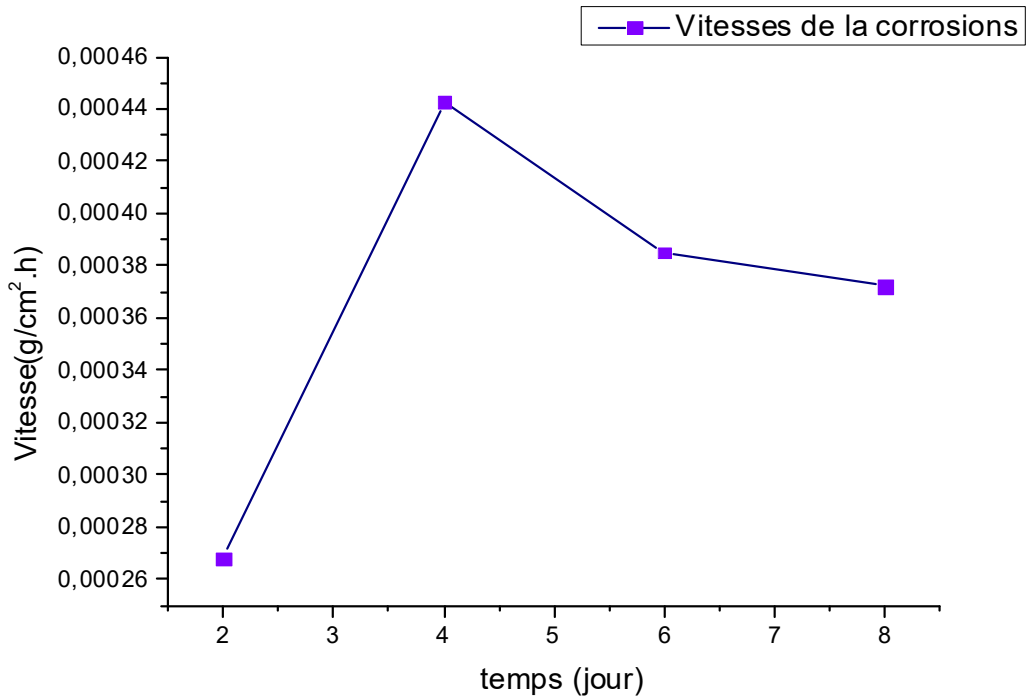
$$V_{\text{corr}} = \Delta M / S \cdot t$$

$$V_{\text{corr}} = 0.0198 / 1.5386 \times 48$$

$$V_{\text{corr}} = 2.6810 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \times \text{h}$$

**Tableau 4:** Evaluation de corrosion sans couches mince.

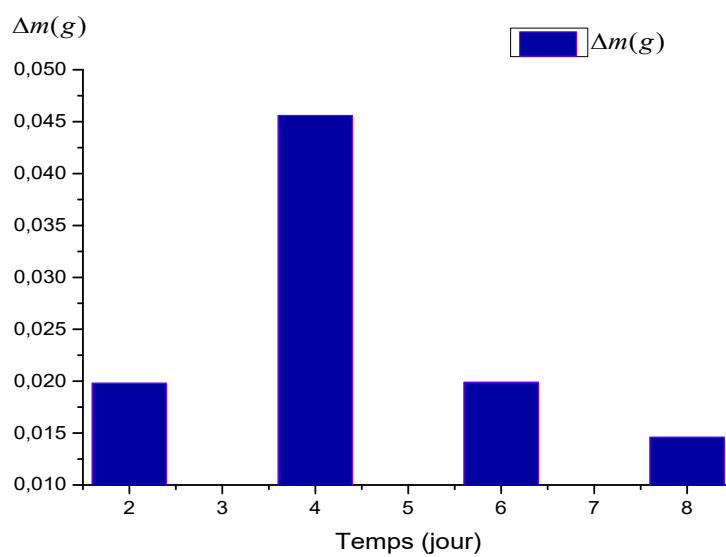
	$m_{\text{avant}} \text{ (g)}$	$m_{\text{après}} \text{ (g)}$	$\Delta m \text{ (g)}$	$V \text{ (g/cm}^2 \times \text{h)}$
<b>Echantillon 1 (2 jours)</b>	12.8773	12.8575	0.0198	$2.6810 \times 10^{-4}$
<b>Echantillon 2 (4 jours)</b>	12.5598	12.4944	0.0654	$4.4277 \times 10^{-4}$
<b>Echantillon 3 (6 jours)</b>	12.6041	12.5188	0.0853	$3.8500 \times 10^{-4}$
<b>Echantillon 4 (8 jours)</b>	12.9206	12.8107	0.1099	$3.7202 \times 10^{-4}$



**Figure 38:** Evaluation des vitesses de corrosion en fonction du temps.

La figure (38) représente une courbe d'évaluation des vitesses de corrosion en fonction du temps.

La vitesse de corrosion est augmentée rapidement jusqu'à quatrième jour, après de ça commence à diminuer.



**Figure 39:** La perte de masse en fonction du temps (Après deux jours).

## II.2. Etude de la corrosion avec couche mince

Tableau suivant représente l'évaluation de corrosion sur une surface sans et avec couche mince

**Tableau 5:** Evaluation de corrosion avec couche mince ZnO.

	$m_0$ (g)	$m_1$ (g)	$\Delta m$ (g)	$V$ ( $\text{g}/\text{cm}^2 \times \text{h}$ )
<b>Echantillon 1 (sans couche mince)</b>	12.7091	12.7007	$8.4 \times 10^{-3}$	$2.7297 \times 10^{-4}$
<b>Echantillon 2 (avec couche mince)</b>	13.1653	13.1605	$4.8 \times 10^{-3}$	$1.5598 \times 10^{-4}$

Avec :

$m_0$ : masse de substrat avant l'émersion (g)

$m_1$ : masse de substrat après l'émersion (g)

$\Delta m$ : la perte de masse (g)

$V$ : vitesse de corrosion ( $\text{g}/\text{cm}^2 \times \text{h}$ )

Le tableau 5 présent la comparaison entre les pertes de masse et les vitesses de corrosion de nos échantillons sans et avec la déposition le couche mince ZnO dans un acide HCl, pendant 20 heures.

On constate les valeurs de perte de masse et la vitesse de corrosion de notre échantillon sans couche mince ZnO plus que les valeurs de perte de masse et la vitesse de corrosion de notre échantillon avec couche mince.

Par conséquent, nous concluons la couche mince ZnO forme une barrière entre l'échantillon et la solution HCl.

### Calcul de l'efficacité inhibitrice



$$E(\%) = \frac{V - V_{in}}{V} \times 100$$
$$= \frac{2.7297 \times 10^{-4} - 1.5598 \times 10^{-4}}{2.7297 \times 10^{-4}} \times 100$$

$$E(\%) = 42.85\%$$

A partir des résultats obtenus, on peut dire que la couche mince est résistante à la corrosion et présente de bonnes efficacités inhibitrices.



Conclusion générale

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce mémoire est la réalisation d'une couche mince d'oxyde de zinc ZnO déposé sur un acier X70 utilisé comme un inhibiteur de la corrosion. Les revêtements, qui ont été élaborée par la méthode de spray pyrolytique, ces couches minces sont déposées à partir d'une solution de l'acétate de zinc dihydraté a concentration 0.2 M et les conditions d'élaborations pour obtenir un meilleur dépôt dans un période de temps estimées à environ 15 min, une température de substrat entre 480 C° et 500 C°, distance de bec 20 cm. Ensuite, ils ont été étudiés par quelques méthodes de caractérisations telles que DRX, EDS, MEB, évaluation de corrosion.

Les résultats microscopie électronique à balayage indiquent à la formation un dépôt sur la surface de l'acier.

Les études effectuées avec la méthode d'Analyse en Dispersion d'Energie de Rayons X ont confirmé la composition des couches minces d'oxyde de zinc avec une très bonne pureté.

L'étude par la méthode de perte de masse apparaitre que les valeurs de la perte de masse et la vitesse de corrosion est diminué si le revêtement est présent.

Ces résultats indiquent ce revêtement forment une barrière entre l'acier et l'environnement entourée qui provoquée la corrosion et l'efficacité inhibitrice prouve que ces couches minces d'oxyde de zinc ZnO est très résistant à la corrosion.



## Références

## References

- [1] SAAD, Rahmane (2008). Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Université Mohamed Kheider Biskra, Doctorat.
- [2] GHEZEL, Abdelwahab; KASSOUS, Djamel eddine (2017). Elaboration d'une poudre à base d'alliage de zinc comme renfort d'une peinture organique, Université Saad Dahleb Blida, Master.
- [3] BEDOUD, Khoulood; SAIDI, Riad; NEZZARI, Hassene (2014). « Elaboration des couches minces du ZnO déposé par la méthode spray pyrolysis à partir de trois sources: application capteur de température».
- [4] BELAOURA, Asma (2016). Étude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO, Université Larbi Tébessi Tébessa, Master.
- [5] CHELOUCHE, Salim (2012). Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Université Ferhat Abbas Sétif, Magister.
- [6] KERMICHE, Fouad (2015). Elaboration de couche minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique, Université Frères Mentouri Constantine, Doctorat.
- [7] BENKHETTA, Youcef (2013). L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, Université de Med Khider Biskra, Master.
- [8] NOUIDJI, Fatma Zohra; DJABER, Nihed; CHERFEDDINE, Safa (2018). Traitement électrolytique des métaux par l'électrodéposition, Université Mohamed Khider Biskra, Licence.
- [9] DILMI, Smail; TALI, Ibrahim (2018). Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse, Université Mohamed Boudaif M'sila, Master.
- [10] HAFDALAH, Abdelkader (2007). Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Université de frères Mentouri Constantine, Magister.

- [11] BAGHRICHE, Lilia (2015). Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, Université de frères Mentouri Constantine, Doctorat.
- [12] MOUSTAGHFIR, Abdellah (2004). Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc .Application à la photo protection du polycarbonate, Université de blaise pascal Français, Doctorat.
- [13] BOUKABOUYA, Hicham; DJENNEHBAROUD, Abderrahmen (2017). Synthèse et caractérisation des hétérocycles azotés à partir des chalcones et l'hydrazine: Application à l'inhibition de la corrosion des aciers, Université de Dr Moulay Tahar Saida, Master.
- [14] NID, Abdelebaki; TOUATIHAMAD, Kamal; FAR, Riadh (2019). L'effet de la molarité de nickel sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel NiO élaborées par la technique de spray pyrolyse alimentée par énergie solaire, Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued, Master.
- [15] AKILAL, Naima. Étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale, Université Abderrahmane Mira de Bejaïa, Magister.
- [16] ABABSA, Assia (2017). Elaboration par spray pyrolyse et caractérisations optique et électronique de couches minces d'oxydes métalliques: Effet de la molarité et du recuit, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Boughi, Master.
- [17] DAHMOUN, Aldjia; GHERBI, Siham (2013). Elaboration et caractérisation des monostructures d'oxyde de zinc par le procédé chimique (Cbd), Université Mouloud Mammeride Tizi- Ouzou, Master.
- [18] TAABOUCHE, Adel (2015). Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et /ou chimique, Université frères Mentouri Constantine, Doctorat.
- [19] ZOUHIRE, Sofiani. Contribution à l'étude des propriétés optique non linéaires de non oparticules en couches minces à bases de ZnO.
- [20] BOUGHABA, Walid (2018). Etude comparative du comportement à la corrosion de deux aciers HLE avec l'étude de l'influence de la température dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Université Badji Mokhtar Annaba, Master.

- [21] BOUALI, Imane (2018). Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés: synthèses, caractérisations et applications, Université Lorraine Nancy, Doctorat.
- [22] SAADON, Souhila (2010). Synthèse et caractérisation d'inhibition bi fonctionnels: application à la corrosion des aciers de construction, Université Ferhat Abbas Sétif, Magister.
- [23] GHARBI, Kheira (2015). Etude de corrosion et protection des équipements de production du gaz brut à Hassi R'mel, Université Kasdi Merbah Ouargla, Master.
- [24] ABDELHALIM, Kamel (2019). L'effet synergétique de la gomme arabique et les halogènes pour l'inhibition de l'acier API5LX70 en milieu HCl, Université Mohamed Khider Biskra, Master.
- [25] DIETER, Landolt (1993). *Corrosion et chimie de surfaces des matériaux*, 11 p.
- [26] HIRECHE, Basma; FERHAT, Hadjer (2019). Etude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles de cyprès (*Cupressus sempervirnes.L*) sur la corrosion de l'acier X70 (sans et avec soudure), Université Mohamed Khider Biskra, Master.
- [27] GASSARLLIL, Haifa; BOULEDROUA, Bisma (2016). Etude des phénomènes de corrosion liés à la détérioration des aciers pour tubes galvanisés, Université Arbi Tebessi Tebessa, Master.
- [28] BABOURI, Laidi (2008). Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin, Université du 20 Aout 1995-Skikda, Magister.
- [29] BOUKERCHE, Said (2012). Comportement électrochimique et électrique du cuivre dans un milieu acide ( $\text{HNO}_3$ ), Magister.
- [30] Z.B. Zheng; Y.G. Zheng; X. Zhou; S.Y. He; W.H. Sun; J.Q. Wang (2014). «Détermination of the critical flow velocities for erosion–corrosion of passive materials under impingement by NaCl solution containing sand», *corrosion science*, vol. 88, n° 2014, p. 187–196.
- [31] M. Schneider; K. Kremmer; C. Lämmel, K. Sempf; M. Herrmann (2013). «Galvanic corrosion of metal/ceramic coupling», *corrosion science*, vol. 80, n° 2014, p. 191–196.

- [32] BOUHAFS, Hamza (2016). Contribution à l'étude des causes de dégradation des conduites du transport d'eau industrielle, Badji Mokhtar Annaba, Master.
- [33] TALIOUINE, Khaoula (2015). Effets des paramètres d'électrodéposition sur les dépôts de chrome, Université Kasdi Merbah Ouargla, Master.
- [34] CLINTON, Chinogurei (2018). Propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium, Université Badji Mokhtar Annaba, Master.
- [35] LEHLALI, Laarbi (2015). L'effet de concentration de Ni sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Ni-Zn, Université Mohamed Khider Biskra, Master.
- [36] MANSORI, Khaled (2009). L'inhibition de la corrosion par des ions dithionite synthétisés, Université Kasdi Merbah Ouargla, Magister.
- [37] NASRI, Khadidja; MAGRAOUI, Samira (2017). Etude du pouvoir inhibiteur d'un composé organique synthétisé (quinoxaline) vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier, Université Djilali Bounaama de Khemis Miliana, Master.
- [38] ANTON, Kokalj (2010). «Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance», *Electrochimica Acta*, vol. 56, p. 745–755.
- [39] KHENADEKI, Amine (2013). Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Magister.
- [40] BOUMEGUET, Fatima; IABBASSEN, Djohra (2017). Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'ortie, Université A. Mira Bejaia, Master.
- [41] BOULEKROUNE, Mina (2014). Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide, Université Constantine 1, Doctorat.
- [42] BENTISS, Fouad. Synthèse et étude physico-chimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide, Université des sciences et technologies de Lille, Doctorat.



- [43] MILCARD, Faustin (2013). Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Université des Antilles et de la Guyane, doctorat.
- [44] L. Sail; F. Ghomari; A. Khelidj; A. Bezzar; O. Benali (2011). «La perte de masse dans l'inhibition de la corrosion d'un acier», *Lebanese Science Journal*, vol.14, n° 1, p. 87-106.
- [45] CHAIB, Wassila; MESSAOUDI, Abdeljabbar (2017). Etude de l'effet inhibiteur de quelques composés azotiques contre la corrosion d'aluminium dans un milieu HCl 1M, Université Kasdi Merbah Ouargla, Master.
- [46] GASMIA, Youcef; ZABI, Abdelouadoud (2017). Spectroscopie d'impédance électrochimique étude et application, Université Echahid Hamma Lakhdar El Ouad, Master.
- [47] LAVIGNE, Lise; B.Ing. Evaluation d'essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans un epurateur humide, Université du Québec.
- [48] DJOUADI, Sonia; MEBARKI, Faiza (2018). Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu 0.5 M HCl par l'acide diphosphonate, Université bejaia, Master.
- [49] BOUHLIGA; Hocine. Identification expérimentale des caractéristiques mécaniques de l'acier X70 d'alfapipe, Université Badji Mokhtar Annaba, Master.

## Résumé

La corrosion du métal est l'un des problèmes les plus importants auxquels est confronté l'acier, et pour réduire ce problème, ce métal est couvert et isolé des facteurs qui conduisent à sa destruction. Ce revêtement est représenté par une fine couche d'oxyde de zinc pulvérisée sur la pièce d'acier.

Le dépôt des couches minces a été réalisé par la méthode *Spray pyrolyse*, l'étude des caractérisations de cette couverture a été réalisée par *MO, DRX, EDX, MEB* suivie par un test de corrosion en solution (HCl 36,5%) par la méthode gravimétrique (perte de masse). Ce test a montré que la couche mince d'oxyde de zinc ZnO présente un bon inhibiteur de corrosion.

**Mots clés:** corrosion, acier, inhibiteur de corrosion, couche mince, oxyde de zinc

## Abstract

Corrosion of metal is one of the most important problems facing steel, and to reduce this problem, this metal is covered and isolated from the factors that lead to its destruction. This coating is represented by a thin layer of zinc oxide sprayed onto the piece of steel.

The deposition of the thin layers was carried out by the *Spray pyrolysis* method, the study of the characterizations of this cover was carried out by *MO, DRX, EDX, MEB* followed by a corrosion test in solution (HCl 36.5%) by gravimetric method (loss of mass). This test showed that the thin layer of zinc oxide ZnO exhibits a good corrosion inhibitor.

**Key words:** corrosion, steel, corrosion inhibitor, thin film, zinc oxide

## ملخص

يعد تآكل المعدن من أهم المشكلات التي تواجه الفولاذ ، وللتقليل من هذه المشكلة يتم تغطية هذا المعدن وعزله عن العوامل التي تؤدي إلى تدميره. يتم تمثيل هذا الطلاء بطبقة رقيقة من أكسيد الزنك يتم رشها على قطعة الفولاذ.

تم إجراء ترسيب الطبقات الرقيقة بطريقة *الانحلال الحراري بالرش* ، وتم دراسة توصيفات هذا الغطاء بواسطة *MO, DRX, EDX, MEB* متبوعًا باختبار التآكل في المحلول (36.5% HCl) بواسطة طريقة الجاذبية (فقدان الكتلة). أظهر هذا الاختبار أن الطبقة الرقيقة من أكسيد الزنك ZnO تُظهر مانعًا جيدًا للتآكل.

**الكلمات المفتاحية:** التآكل ، الفولاذ ، مانع التآكل ، الأغشية الرقيقة ، أكسيد الزنك