



Année 2011

## THÈSE en-cotutelle (Résumé)

entre

L'UNIVERSITÉ BABEȘ-BOLYAI, CLUJ-NAPOCA, ROUMANIE

et

L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ, BESANÇON, FRANCE

en vue d'obtenir le titre de

**DOCTEUR**

Spécialité: **Chimie**

par

**M<sup>lle</sup> Adriana Ana-Maria VLASA**

---

## REVÊTEMENTS COMPOSITES OBTENUS PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE

---

Soutenue le **30 Septembre 2011** devant le jury composé de :

Président du jury :

**M<sup>me</sup> C. MAJDIK**

Maître de Conférences, Université Babeș -Bolyai, Cluj-Napoca

Rapporteurs :

**M. D. CHAUMONT**

Maître de Conférences-HDR, Université de Bourgogne, Dijon

**M. T. VIȘAN**

Professeur, Université Politehnica, Bucarest

Directeurs de thèse :

**M<sup>me</sup> L. M. MUREȘAN**

Professeur, Université Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

**M<sup>me</sup> C. FILIÂTRE**

Professeur, Université de Franche-Comté, Besançon

Examineur :

**M. I. C. POPESCU**

Professeur, Université Babeș -Bolyai, Cluj-Napoca



RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION .....	59
3. <b>Étude des revêtements composites Zn-TiO<sub>2</sub> sur acier</b> .....	60
3.1. Électrodéposition des dépôts composites Zn-TiO <sub>2</sub> .....	60
3.1.1. Conditions expérimentaux .....	60
3.1.2. Étude de l'influence de la concentration et du type de nanoparticules sur l'électrodéposition .....	62
3.1.3. Étude morpho-structurel des dépôts composites Zn-TiO <sub>2</sub> .....	64
3.1.3.1. Analyses par microscopie électronique à balayage .....	64
3.1.3.2. Analyses par diffraction de rayons X .....	70
3.1.3.3. Analyses par AFM .....	75
3.2. Étude de la corrosion électrochimique des dépôts .....	78
3.2.1. Introduction .....	78
3.2.2. Testes électrochimiques .....	79
3.2.2.1. Potentiel en circuit ouvert.....	79
3.2.2.2. Détermination des paramètres caractéristiques du processus de corrosion. <i>Courbes de polarisation</i> .....	81
3.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	86
3.2.3. Étude morpho-structurel des <b>revêtements</b> composites Zn-TiO <sub>2</sub> .....	93
4. <b>Étude des suspensions de nanoparticules de TiO<sub>2</sub></b> .....	97
4.1. Introduction .....	97
4.1.1. Origine des particules de TiO <sub>2</sub> P25 Degussa .....	97
4.1.2. Informations sur la structure cristalline de TiO <sub>2</sub> P25 Degussa .....	97
4.1.3. Taille des particules de TiO <sub>2</sub> en fonction du pH et du temps .....	99
4.1.4. Potentiel zêta des particules de TiO <sub>2</sub> en fonction du pH .....	102
4.2. Dispersants .....	103
4.2.1. Nature des dispersants D1, D2 et D3 .....	103
4.2.2. Turbidité dans le bain de zincage .....	104
4.3. Dispersion de TiO <sub>2</sub> à pH 5 .....	105
4.3.1. Dans l'eau .....	106
4.3.1.1. Taille des particules .....	106
4.3.1.2. Potentiel zêta .....	107
4.3.1.3. Sédimentation .....	108
4.3.1.4. Isothermes d'adsorption .....	109
4.3.2. Dans le bain de zincage .....	112

4.3.2.1. <i>Composition du bain</i> .....	112
4.3.2.2. <i>Taille des particules</i> .....	112
4.3.2.3. <i>Potentiel zêta</i> .....	113
4.4.2.4. <i>Sédimentation</i> .....	114
4.4. Etude des dépôts composites Zn-TiO <sub>2</sub> en présence des dispersants D1 et D2 .....	116
4.4.1. Conditions expérimentaux et protocoles .....	116
4.4.2. L'étude morpho-structurel des dépôts composites Zn-TiO <sub>2</sub> en présence des dispersants .....	117
4.4.2.1. <i>Aspect macroscopique</i> .....	117
4.4.2.2. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	118
4.4.2.3. <i>Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)</i> .....	120
4.4.3. L'étude de la corrosion des dépôts composites Zn-TiO <sub>2</sub> en présence des dispersants D1 et D2 .....	123
4.4.3.1. <i>Conditions expérimentaux</i> .....	123
4.4.3.2. <i>Potentiel en circuit ouvert (OCP)</i> .....	123
4.4.3.3. <i>Détermination des paramètres caractéristiques du processus de corrosion.</i> <i>Courbes de polarisation</i> .....	124
4.5. Conclusions .....	127
5. <b>Testes et analyses dans la cellule pilote industrielle</b> .....	128
5.1. Conditions expérimentaux .....	128
5.2. Etude de la résistance à la corrosion des dépôts.....	131
5.2.1. <i>Potentiel en circuit ouvert</i> .....	132
5.2.2. <i>Détermination des paramètres caractéristiques du processus de corrosion.</i> <i>Courbes de polarisation</i> .....	132
CONCLUSIONS GENERALES.....	136
PERSPECTIVES .....	137
BIBLIOGRAPHIE .....	138

## REMERCIEMENTS

*L'étude intitulé "Revêtements composites obtenus par voie électrochimique" est le résultat d'une cotutelle entre l'Université Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca et l'Université de Franche-Comté, Besançon.*

*Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à mes deux directeurs de thèse. Premièrement à madame Liana Mureşan, qui a réveillé en moi l'intérêt pour ce domaine intéressant et actuel de la corrosion et protection anticorrosive et qui m'a offert tout le support scientifique, mais moral aussi, tout au long de ma activité de recherche. Puis je voudrais remercier à madame Claudine Filiâtre grâce auquel a été possible la cotutelle dans le cadre de son équipe de Matériaux et Surfaces Structurée et qui avec patience et professionnalisme m'as introduit dans le domaine de la chimie-physique des interfaces, ce qui nous a permis de réaliser une étude complémentaire nécessaire pour améliorer le processus de déposition. Je vous remercie pour tout le soutien que vous m'avez offert pendant les quatre ans de stage doctoral.*

*Mes sincères remerciements aux membres du jury, à messieurs Denis Chaumont et Teodor Vişan, rapporteurs de ma thèse, au monsieur Cătălin Popescu, membre du jury pour le temps accordé à la lecture et à l'analyse de ma thèse et à madame Cornelia Majdik qui a accepté d'être le président du jury.*

*Aux collaborateurs de Roumanie, l'industriel Betak S.A. Bistrita pour nous avoir fourni le bain de zincage et les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (Degussa), à messieurs Emil Indrea, Aurel Pop et Florin Popa pour les analyses MEB et à madame Simona Varvara pour l'interprétation et la simulation des spectres d'impédance électrochimique. Merci aux collaborateurs de Besançon, au monsieur Nicolas Rouge pour les analyses MEB, à madame Virginie Moutarlier pour les analyses SDL, aux Laboratoires d'eaux pour nous avoir facilité la réalisation des mesures de taille, potentiel zêta des particules et à madame Myriam Euvrard qui nous a offert la possibilité de réaliser les mesures TOC.*

*Tous mes remerciements à CNCSIS pour la bourse de recherche pour les jeunes doctorants de type Bd qui a fait possible le financement partiel de mon stage de doctorat et à l'Ambassade de France à Bucarest pour la bourse accordé cette année grâce à laquelle a été possible la finalisation des recherches à Besançon.*

*Merci à tous mes collègues plus récents ou pas, de Roumanie mais aussi de France, pour leur amitié et camaraderie prouvé au long de tous ces quatre ans de doctorat. Les moments passés avec eux resteront toujours des beaux moments. Pour le sourire que j'ai eu chaque jour sous mes lèvres je remercie à mes collègues de bureau avec qui j'ai passé plus du temps que avec ma famille ou avec mes amis. Aux garçons du mon bureau merci pour leur disponibilité de m'aider surtout dans les problèmes d'informatique. Merci à ma collègue et amie Diana qui a été à coté de moi dans tout cette période, mais aussi aux mes amis dehors de la faculté pour leur compréhensions et patience.*

*A la fin, je remercie à ma famille, mes parents et mes sœurs Mirela, Teo et Eli et à mon beau-frère Cristi pour leurs soutiens inconditonnell offert au long de mes études, surtout dans les derniers années et entre tous, à ma nièce Bianca pour sa patience et compréhension quand je n'ai pas pu être à coté d'elle.*

# INTRODUCTION

Depuis le milieu du siècle XIX, le zinc, électrodéposé aussi bien que déposé de bains très chauds (métaux fondus), a été utilisé longtemps comme revêtement de sacrifice, en spécial pour la protection des composants en acier [1].

Les premières brevets pour l'électrodéposition du zinc ont apparu en 1850 et décrivent l'utilisation d'un bain de zincage acide mat et des bains de zincage cyanuriques en vue d'obtenir des dépôts brillants. Les dernières ont dominé totalement le marché entre 1930 – 1960, mais, après ça, on a commencé de les remplacer avec les bains de zincage acide brillants, à cause du besoin d'éliminer les cyanures toxiques. A présent, les bains cyanuriques sont de plus en plus moins utilisés, leur place étant pris par les bains acides ou par celles basiques [2, 3].

Les raisons pour utiliser le zinc dans la protection anticorrosive de l'acier sont, premièrement, l'habilité de ceci d'offrir une protection cathodique à l'acier et une faible vitesse de corrosion du zinc dans des milieux non-agressifs, mais aussi le prix raisonnable et l'application simple sur la surface de l'acier, soit des bains très chauds, soit par électrodéposition [1, 2, 4-8].

Même si le zinc a une résistance à la corrosion assez élevé, raison pour lequel il est utilisé dans la protection de l'acier, la période moyenne de vie de tels revêtements est limitée, à cause de la nature agressive de certains milieux, en spécial de ceux qui contiennent des polluants industriels [1]. C'est pour cela qu'on a cherché une amélioration de leur résistance à la corrosion par l'incorporation des nanoparticules inertes dans la matrice métallique pendant l'électrodéposition. On obtient ainsi des matériaux composites avec des propriétés supérieures, comme résistance agrandie à la corrosion et à l'usure [9, 10], des propriétés semi-conductrices, magnétiques et de super-conduction, une bonne adhérence entre la couche de zinc et celle de peinture, même en absence d'une couche intermédiaire de phosphate [11]. En plus, le processus de co-déposition électrolytique avec particules d'oxyde est à un prix réduit et c'est versatile [12].

L'objectif de la thèse a été d'obtenir un matériau de haute performance et multifonctionnel, plus exactement, l'obtention d'un film de surface composite métal – nano-particules formé par voie électrochimique ayant une bonne résistance à la corrosion comparé à la couche métallique classique. Les nano-particules possèdent des propriétés particulières qui

peuvent être transmises jusqu'à la surface du dépôt, et confèrent aux dépôts des propriétés physico-chimiques difficilement atteintes avec des particules de dimension plus grande.

La matrice métallique investiguée a été le zinc, et les nano-particules ont été des oxydes de Ti. Les dépôts ont été obtenus par voie électrolytique.

Le procédé électrolytique présente plusieurs avantages : (i) contrôle précis de l'épaisseur du dépôt, (ii) contrôle de vitesse de dépôt, (iii) modification des conditions de dépôts par courant continu ou courant pulsé, (iv) dépôt réalisable à la température ambiante et (v) dispositifs disponibles au laboratoire.

Les procédures de dépôt des matériaux composites ont été examinées en particulier par modification de: (i) concentration de nano-particules dans l'électrolyte, (ii) taille moyenne de particules, (iii) nature structurale d'oxyde (différent types de TiO<sub>2</sub>) et (iv) concentration des dispersants.

Un désavantage de l'utilisation des nanoparticules est leur tendance accentuée de s'agglomérer, ce qui influence leur incorporation dans la matrice métallique [13]. De ce point de vue, un des objectifs de la thèse a été d'augmenter la stabilité des suspensions de nanoparticules dans les bains de zincage par l'utilisation des dispersants.

L'optimisation des procédés électrochimiques a été facilitée par une meilleure compréhension du mécanisme d'incorporation de particules. La résistance à la corrosion des matériaux obtenus a été évaluée par des méthodes électrochimiques (Université de Cluj) et d'observations *in situ* (Université de Franche-Comté).

Les nano- poudres d'oxydes ont été analysées à l'Université de Franche-Comté du point de vue granulométrie, charge de surface et morphologie en absence et en présence des différents tensioactifs. L'effet des tensioactifs sur les interactions particules - métal a été étudié au moyen d'un dispositif de suivi *in situ* de l'adhésion des particules qui a été conçu et construit au laboratoire.

La thèse est structurée en deux parties principales suivies par les conclusions générales, la bibliographie et la liste des publications.

Dans *la première partie* a été réalisé un étude bibliographique concernant les matériaux composites métal-nanoparticules, respectif zinc-nanoparticules et les méthodes d'investigations utilisées aussi dans l'étude de l'électrodéposition que dans l'étude de la corrosion des dépôts de zinc comme les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Dans *la deuxième partie* sont présentés les résultats expérimentaux et leur interprétation, mais aussi les conclusions à la fin de cette étude. Cette partie est structurée à son côté en trois sous-chapitres qui décrivent l'étude des revêtements composites Zn-TiO<sub>2</sub> sur l'acier, aussi du point de vue du processus d'électrodéposition que du processus de corrosion, par des analyses électrochimiques (comme les mesures de polarisation et les spectres d'impédance électrochimique), mais aussi par des méthodes non-électrochimiques (comme le MEB, EDX, XRD et AFM). Dans le chapitre à la suite sont présentés les résultats de la caractérisation des suspensions de TiO<sub>2</sub> du point de vue de leur stabilité et de la résistance à la corrosion des dépôts obtenus des suspensions investigués. Le dernier chapitre présente les résultats de l'étude réalisée dans une station pilote industrielle.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

### 3. Étude des revêtements composites Zn-TiO<sub>2</sub> sur acier

L'étude de l'électrodéposition des dépôts métalliques, ayant incorporées des particules inertes, est un sujet de grand intérêt pour beaucoup de chercheurs et relatif nouveau [3, 9, 14-18]. L'intérêt pour les dépôts composites Zn-TiO<sub>2</sub> a augmenté beaucoup en comparaison avec les dépôts de zinc pur, à cause de leurs bonnes propriétés mécaniques et tribologiques, de l'adhérence meilleure des couches ultérieures de peinture et d'une protection anticorrosive supérieure du substrat d'acier [3]. L'utilisation des particules de TiO<sub>2</sub> est une variante peu chère à cause de leur accessibilité et du fait qu'ils améliorent la résistance à la corrosion, la dureté et la résistance, mais aussi la lubrification, le magnétisme et les propriétés photocatalytiques des dépôts [11]. Pourtant, dans la littérature il n'y a pas beaucoup d'informations concernant le système Zn-TiO<sub>2</sub> du point de vue mécanisme d'électrodéposition et de corrosion.

Dans ce contexte, l'étude présent a eu comme objectif, la préparation des dépôts composites Zn-TiO<sub>2</sub> sur un support d'acier OL37, en utilisant un bain de zincage acide dans lequel ont été introduites en suspension les particules de TiO<sub>2</sub>. L'effet de deux types de particules de TiO<sub>2</sub> sur le processus d'électrodéposition du zinc a été investigué par méthodes électrochimiques (courbes de polarisation) et par des analyses morpho-structurales, en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de rayons X avec

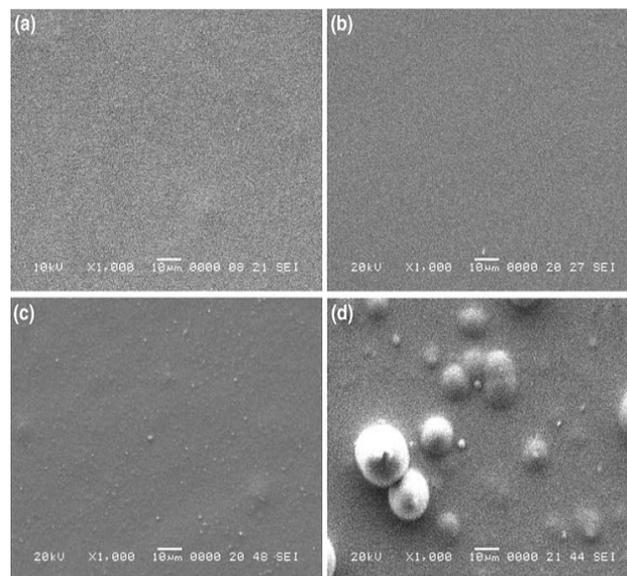
émission d'énergie (EDX) et la diffraction de rayons X (XRD). La caractérisation du comportement électrochimique des dépôts nous a permis une évaluation de leur résistance à la corrosion par l'intermédiaire des courbes de polarisation et des spectres d'impédance, mais aussi par des analyses morpho-structurales MEB-EDX.

## 3.1. Électrodéposition des dépôts composites Zn-TiO<sub>2</sub>

### 3.1.3. Caractérisation des revêtements composites

#### 3.1.3.1. Analyses par SEM et EDX

##### • Influence de la concentration de TiO<sub>2</sub>

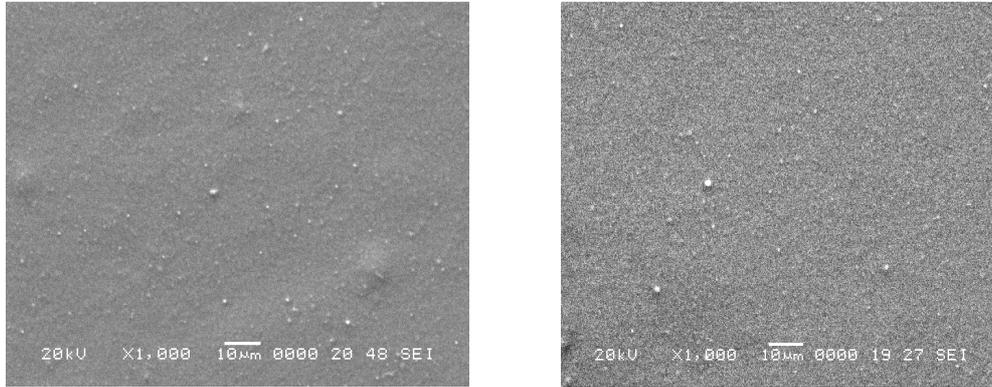


**Figure 3.1:** Micrographies MEB de la surface du dépôt de Zn pur (a) et des dépôts composites Zn-TiO<sub>2</sub>, obtenus aux différentes concentrations de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans le bain de deposition 3 (b), 5 (c), respectivement 10 g/l TiO<sub>2</sub> (d) [19].

On observe que la morphologie des dépôts de zinc, obtenus en présence des différentes concentrations de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (3, 5 et 10 g/l) dans les bains de zincage, change comme résultats de l'incorporation des nanoparticules dans le dépôt [19]. La granulation des dépôts est plus fine, grâce aux nanoparticules incorporées qui assurent plusieurs sites de nucléation et ralentissent le processus de croissance des cristaux. Pourtant, l'augmentation de la concentration des particules dans les bains de zincage en dessous d'une certaine limite conduise à leur agglomération, due à l'énergie de surface élevée des particules et aux interactions plus intenses entre les particules (fig. 3.1 d) [14]. Ces agglomérats sont

incorporés et distribués d'une manière non uniforme sur toute la surface de l'électrode (fig. 3.1 c et d) et leur taille augmente de 1  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon Zn-3g/l  $\text{TiO}_2$  à 15  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon Zn-10g/l  $\text{TiO}_2$ .

• **Influence du type des particules (Degussa ou Alfa Aesar)**



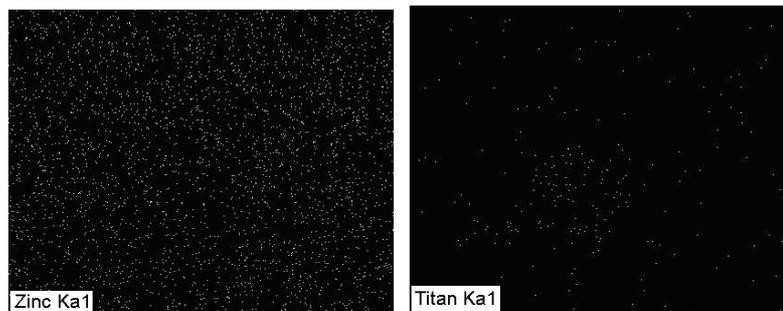
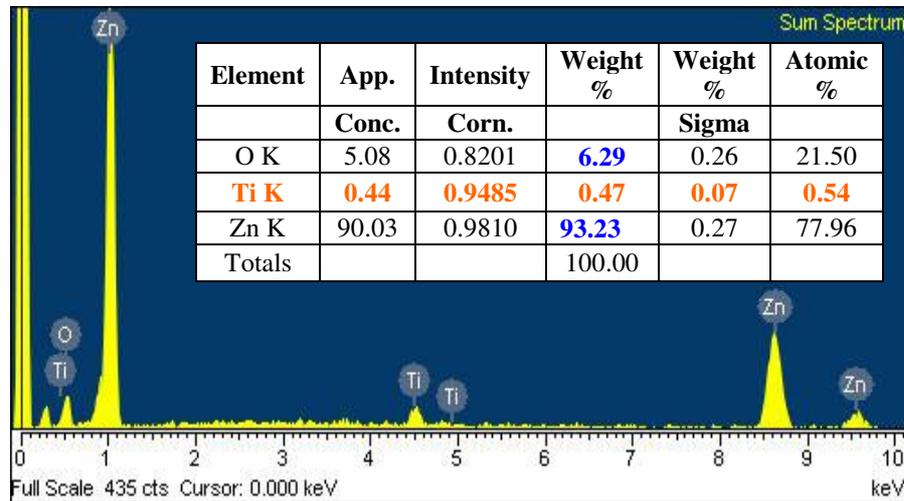
**Figure 3.2:** Micrographies MEB des dépôts composites Zn- $\text{TiO}_2$ , obtenus en présence de 5 g/l nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  dans le bain de deposition, pour deux types de  $\text{TiO}_2$ : a) Degussa (D), b) Alfa Aesar (AA).

L'étude de la morphologie des dépôts de zinc obtenus en présence de la même concentration de  $\text{TiO}_2$  (5 g/l) pour deux types de  $\text{TiO}_2$ , qui présentent des phases cristallographiques différentes, Degussa (anatase et rutile) et Alfa Aesar (anatase), ne montre pas des différences significatives (fig. 3.2).

Dans le cas du dépôt Zn-3g/l  $\text{TiO}_2$  (D), à cause du faible degré d'incorporation et à la sensibilité de l'appareil, les analyses EDX n'ont pas mis en évidence la présence du  $\text{TiO}_2$  dans le dépôt. Au contraire, dans le cas du dépôt Zn-5g/l  $\text{TiO}_2$  les spectres EDX ont mis en évidence la présence du Ti en parallèle avec une augmentation du contenu d'oxygène (fig. 3.3), ce qui indique la présence des particules de  $\text{TiO}_2$  dans la matrice de zinc [19]. Le contenu du  $\text{TiO}_2$  dans le dépôt est relativement faible (0.47 % masse Ti qui correspond à 0.79 % masse  $\text{TiO}_2$ ), mais résultats sont similaires avec ceux présentés dans la littérature pour les dépôts composites métal-nanoparticules [9].

L'absence du  $\text{TiO}_2$  dans le dépôt de zinc obtenu en présence du  $\text{TiO}_2$  Alfa Aesar peut être expliquée par l'incorporation réduite de ces particules en principal à cause de leur phase cristallographique différente. Dans la littérature [20] a été rapporté que la phase rutile du  $\text{TiO}_2$  se co-dépote plus vite avec le cuivre que l'anatase. Dans notre cas, on remarque que le  $\text{TiO}_2$

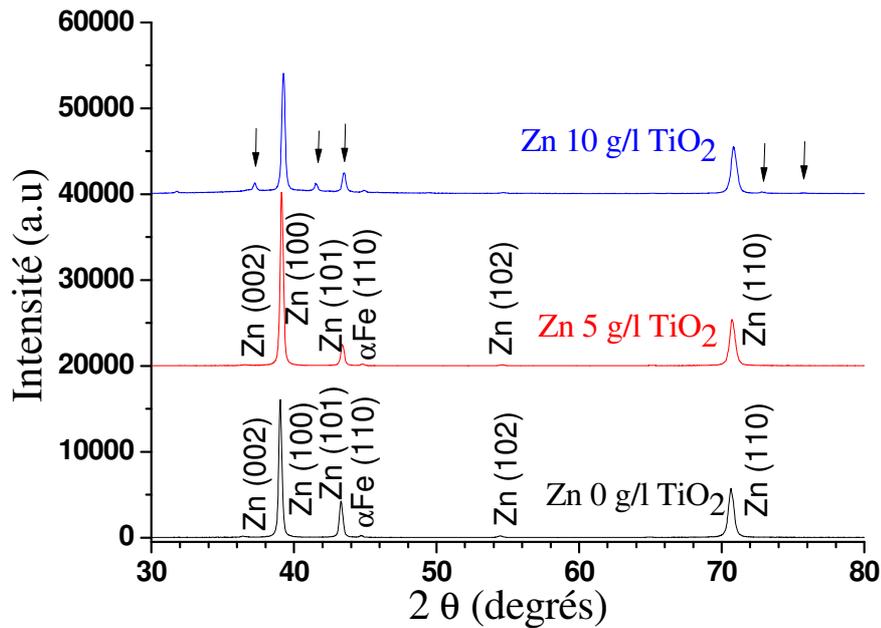
Degussa (anatase et rutile) s'est co-déposé mieux avec le zinc que le TiO<sub>2</sub> Alfa Aesar (anatase).



**Figure 3.3:** Spectre EDX du dépôt composite Zn-TiO<sub>2</sub> (5 g/l TiO<sub>2</sub> (D)) sur acier OL37 et la distribution des éléments dans le dépôt [19].

### 3.1.3.2. Analyses par diffraction des rayons X

L'analyse des spectres de rayons X a confirmé aussi la formation des dépôts composites Zn-TiO<sub>2</sub>. On observe que l'orientation des cristaux dans le dépôt dépend très fort de la composition du bain de zincage. En présence du TiO<sub>2</sub> à 5 g/l dans le bain de zincage, l'orientation préférentielle des cristaux de Zn change, le pic de diffraction (101) de Zn diminue, pendant que le pic de diffraction (100) augmente en intensité par rapport au dépôt de Zn (fig. 3.4) [19]. Ces résultats sont en concordance avec les résultats de la littérature qui ont indiqué un changement de l'orientation préférentiel de la matrice métallique comme résultat des changements dans le mécanisme de la déposition du métal [21].

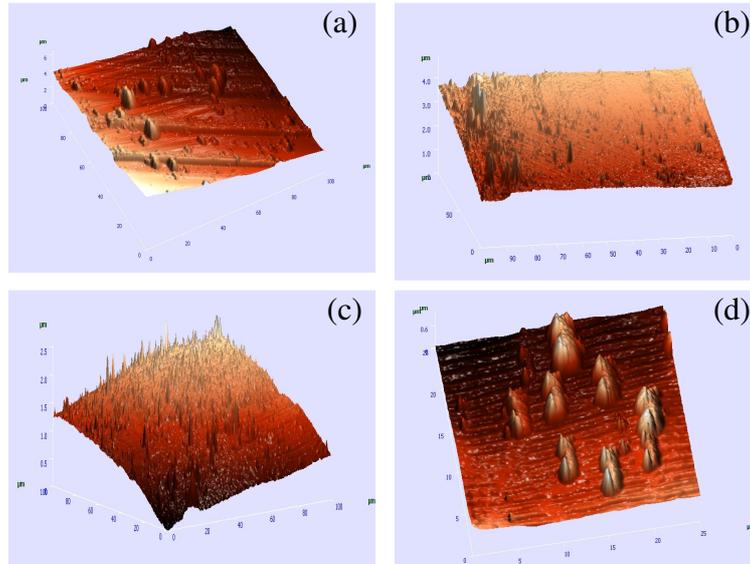


**Figure 3.4:** Spectres de diffraction pour dépôts de zinc obtenus avec différentes concentrations de  $\text{TiO}_2$  [22].

En ce qui concerne la taille des grains de zinc pour les dépôts composites obtenus, calculée de la largeur du pic de diffraction (110) [23-25], on observe qu'elle est influencée par la concentration de particules. Avec l'augmentation de la concentration de  $\text{TiO}_2$  dans le bain de zincage on observe une diminution de la taille des grains de zinc (20.35 nm pour le Zn pur, 19.89 nm pour Zn-5g/l  $\text{TiO}_2$  et 19.14 nm pour Zn-10g/l  $\text{TiO}_2$ ) [19]. Même si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, on observe une tendance de diminution qui peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence du  $\text{TiO}_2$ .

### 3.1.3.2. Analyses par microscopie de force atomique

L'interprétation des images topographiques de surfaces obtenues par des mesures AFM des dépôts composites obtenus des bains de zincage en présence des différentes concentrations de  $\text{TiO}_2$  (D) (fig.5) suggèrent une dépendance non-linéaire de l'uniformité de dépôts en fonction de la concentration du  $\text{TiO}_2$  dans le bain. Le dépôt le plus uniforme a été obtenu dans le cas d'utilisation de 5 g/l  $\text{TiO}_2$  dans le bain de zincage (fig 3.5. c) par rapport au dépôt de Zn pur (fig. 3.5b) et au dépôt avec 10 g/l  $\text{TiO}_2$  (fig. 3.5d)



**Figure 3.5:** Images 3D pour acier(a), zinc(b), Zn-5 g/l TiO<sub>2</sub> (c) Zn-10 g/l TiO<sub>2</sub> (d) [19].

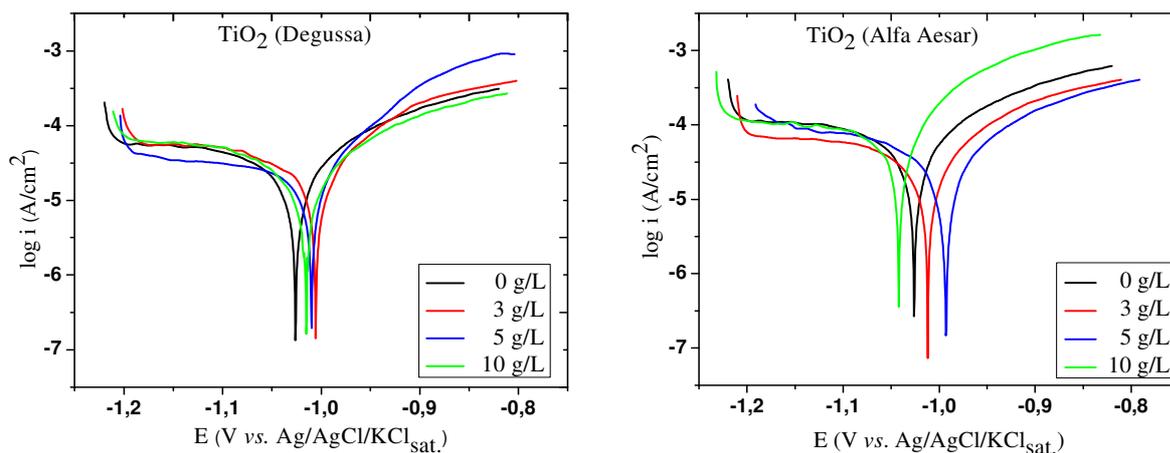
## 3.2. Étude de la corrosion électrochimique des dépôts

### 3.2.2. Testes électrochimiques

Les méthodes utilisées pour l'investigation de la cinétique du processus de corrosion des dépôts composites ont été en particulier la voltammetrie hydrodynamique, la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédances électrochimiques.

#### 3.2.2.2. Détermination des paramètres caractéristiques du processus de corrosion. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation tracées dans l'intervalle de potentiel +/- 200 mV vs. potentiel de circuit ouvert (fig. 3.6) ont permis d'obtenir, par interprétation Tafel, les paramètres cinétiques du processus de corrosion présentés dans le tableau 2.



**Figure 3.6:** Courbes de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites en solution 0.2 g/l  $(NH_4)_2SO_4$ , de pH 3; vitesse de balayage, 0.166 mV/s [22].

L'analyse des paramètres obtenus par l'interprétation des courbes de polarisation a mis en évidence des valeurs  $E_{cor}$  moins négatifs, une valeur  $i_{cor}$  plus petite et une valeur  $R_p$  plus grande pour les revêtements composites (exception le dépôt Zn-10g/l  $TiO_2$  (AA)) (tableau 3.1). Ces résultats nous indiquent une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion plus grande dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de Zn pur, étant confirmé l'effet bénéfique de l'incorporation du  $TiO_2$  dans la matrice de Zn [14]. On observe que la concentration optimale des particules de  $TiO_2$  dans le bain de zincage est de 5 g/l pour les deux types de particules (D ou AA) [22, 26], mais les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas de  $TiO_2$  (D). Les résultats mauvais obtenus dans le cas de 10 g/l  $TiO_2$  dans le bain peuvent être expliqués par la formation des défauts et des dislocations ou des hétérogénéités chimiques dans la matrice métallique, à des grandes concentrations des particules [15] ou bien par une incorporation non uniforme des particules due à la formation des agglomérats.

Les résultats différents pour les deux types de  $TiO_2$  pourraient être expliqués par la structure cristalline différente ( $TiO_2$  Degussa, anatase et rutile et  $TiO_2$  Alfa Aesar, anatase), les dimensions et les propriétés de surface différentes des particules [9, 27, 28].

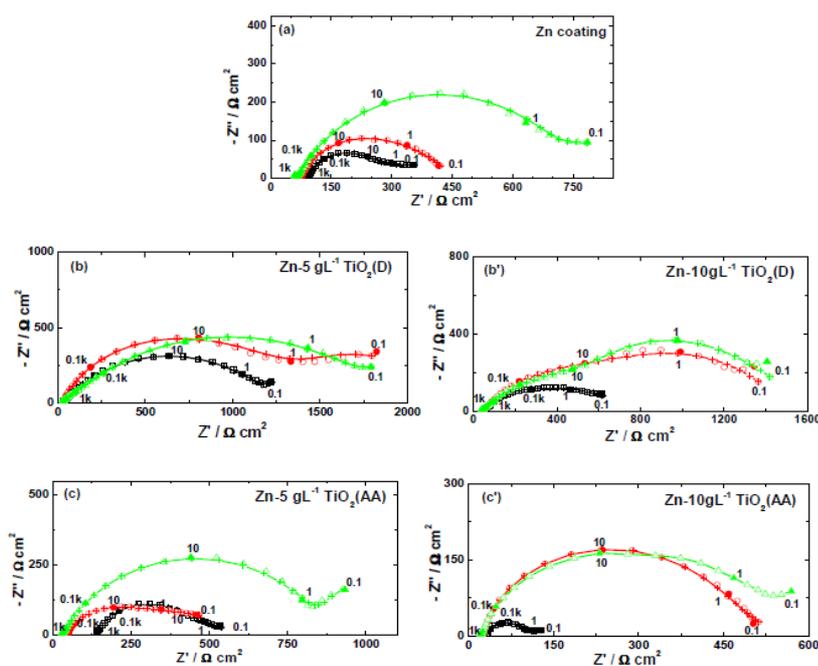
**Tableau 3.1:** Paramètres cinétiques du processus de corrosion des revêtements composites.

Type TiO <sub>2</sub>	Conc. TiO <sub>2</sub> (g/l)	E <sub>cor</sub> (V)	i <sub>cor</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	b <sub>a</sub> (V <sup>-1</sup> )	- b <sub>c</sub> (V <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
-	0	-1.027	110	11.44	4.14	0.9989
Degussa	3	-1.019	50	18.76	9.98	0.9998
	<b>5</b>	<b>-1.016</b>	<b>40</b>	<b>24.41</b>	<b>7.37</b>	<b>0.9979</b>
	10	-1.018	90	10.95	4.76	0.9979
Alfa Aesar	3	-1.016	70	16.38	9.26	0.9951
	<b>5</b>	<b>-0.999</b>	<b>60</b>	<b>11.19</b>	<b>8.01</b>	<b>0.9959</b>
	10	-1.051	140	14.95	6.84	0.9924

### 3.2.2.3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques

Les spectres d'impédances électrochimiques ont permis le déchiffrement du comportement des revêtements composites en solution corrosive de 0.2 g/l (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de pH 3. L'incorporation des particules de TiO<sub>2</sub> détermine la croissance de la résistance anticorrosive des dépôts de Zn.

Dans la figure 3.7 on observe que dans les premières moments après l'immersion dans le milieu corrosif, le module d'impédance des dépôts composites est plus grand par rapport au dépôt de Zn pur et augmente significatif avec le temps d'immersion.

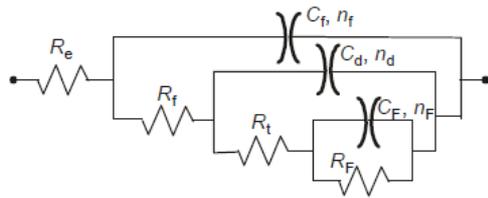


**Figure 3.7:** Spectres d'impédance électrochimiques pour différents dépôts composites Zn-TiO<sub>2</sub> [19].

L'évolution en temps de ce processus dépend de la nature et des propriétés des produits de corrosion formés à la surface.

Pour la simulation des diagrammes d'impédance expérimentaux on a adopté un circuit équivalent 3RC (fig. 3.8) et on a réalisée la simulation par régression non-linéaire, en utilisant la méthode Simplex. Les paramètres obtenus après la simulation sont présentés dans le tableau 3.2.

**Figure 3.8 :** Circuit électrique équivalent de l'interface Zn-TiO<sub>2</sub>/électrolyte



$R_e$  - résistance de l'électrolyte

$R_f, C_f$  - dues aux propriétés diélectriques des produits de corrosion

$R_t, C_d$  - résistance de transfert de charge et capacité de la double couche

$R_F, C_F$  - caractéristiques aux processus redox subis

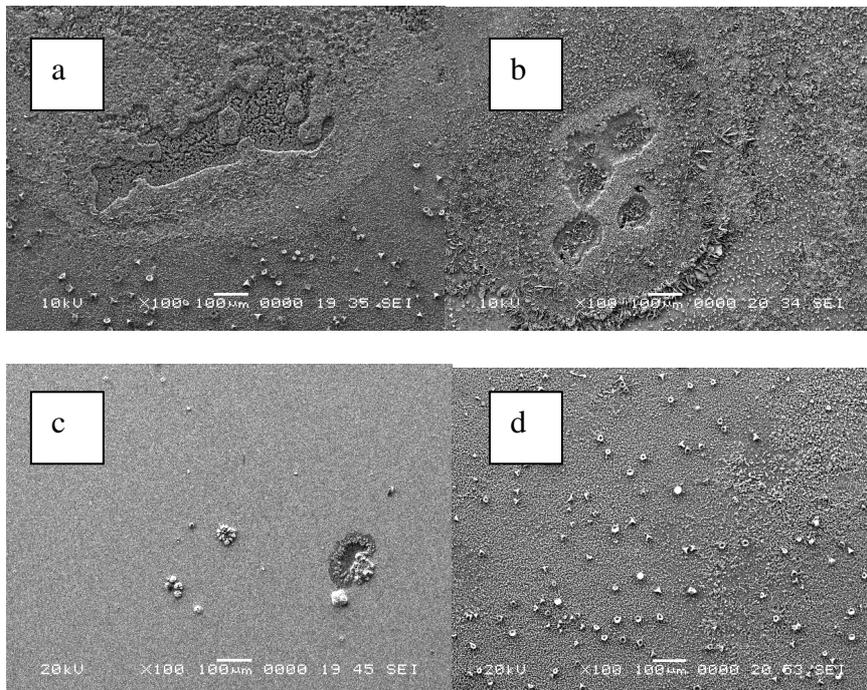
par les produits de corrosion

**Tableau 3.2:** Paramètres cinétiques du processus de corrosion.

TiO <sub>2</sub>	Conc. TiO <sub>2</sub> (g/l)	Temps (h)	$R_e$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$C_f$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$R_t$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$C_d$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$R_F$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$C_F$ (mF/cm <sup>2</sup> )	$R_p^*$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )
-	0	1	94	78	15.94	249	400	90	3.38	417
		24	75	121	72.46	301	182	135	1.20	556
		48	64	159	17.31	493	17.15	175	9.17	827
Degussa	5	1	26	144	1.57	981	1.80	324	17.05	1449
		24	33	161	3.34	1475	3.91	613	1.43	2248
		48	22	238	1.66	1504	4.80	709	19.98	2451
	10	1	51	120	11.01	423	23.65	267	0.58	810
		24	43	171	2.20	650	3.65	659	0.18	1480
		48	37	233	0.6	767	1.56	708	0.11	1708
Alfa Aesar	5	1	140	159	9.91	307	22.29	153	1.13	619
		24	45	36	2.82	479	4.64	257	0.89	771
		48	27	32	2.67	823	4.03	358	8.95	1213
	10	1	22	17	2.08	73	13.66	42	53.66	133
		24	16	20	2.97	390	21.08	147	1.01	557

On observe une augmentation des valeurs  $R_f$  et une décroissance des valeurs  $C_f$  en présence des particules de  $TiO_2$ , ce qui suggère que la couche de produits de corrosion formée sur la surface du dépôt composite est plus épaisse et moins perméable qu'en leur absence [29-32]. Puis, on observe une augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge,  $R_t$ , pendant que la capacité de la double couche,  $C_d$ , diminue par rapport au dépôt de Zn pur, ce qui peut être expliqué par la diminution de la surface active en contact direct avec le milieu corrosif, comme résultat de l'incorporation des particules, où par la croissance de l'épaisseur de la couche de produits de corrosion [33]. Les variations des valeurs de la résistance et de la capacité faradique,  $R_F$  et  $C_F$ , suggère un développement de la couche de produits de corrosion qui se forme pendant les temps longs de mesure et qui augmente la résistance à la corrosion. Les résultats d'impédance sont en concordance avec les résultats extraits des courbes de polarisation, les meilleures valeurs étant observées dans le cas des dépôts composites Zn- $TiO_2$ , pour la concentration de 5 g/l  $TiO_2$  (Degussa) [34]. Les résultats de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) calculé comme la somme  $R_f+R_t+R_F$  (\*) indique aussi la valeur la plus grande dans le cas du dépôt Zn-5g/l  $TiO_2$  [19].

### 3.2.3. Étude morpho-structurel des revêtements composites Zn- $TiO_2$



**Figure 3.9:** Images SEM de la surface de Zn (a) et des dépôts Zn- $TiO_2$  3 g/l (b), 5 g/l (c), et 10 g/l (d) nanoparticules de  $TiO_2$  (Degussa), après 48 h immersion en solution de 0.2 g/l  $(NH_4)_2SO_4$  (pH 3).

L'analyse de la surface des dépôts après 48 h d'immersion dans le milieu corrosif de 0.2 g/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (pH 3) (fig. 3.9) [19] a mis en évidence la formation des produits de corrosion sur toute la surface du dépôt, ce qui indique une corrosion généralisée des dépôts. On observe que l'incorporation des particules de  $\text{TiO}_2$  dans le dépôt a un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion, mais qui dépend du degré d'incorporation des particules. Ainsi dans le cas du dépôt Zn-3 g/l  $\text{TiO}_2$ , à cause de la petite concentration du  $\text{TiO}_2$  dans le bain, le degré d'incorporation est petit et, par conséquent, la résistance à la corrosion est réduite. En augmentant la concentration des particules à 5 et 10 g/l on observe une amélioration de la résistance à la corrosion, surtout dans le cas de 5 g/l quand le dépôt est presque intact après 48h d'immersion dans le milieu corrosif (fig. 3.9c). Les résultats des analyses morpho-structurelles sont en concordance avec les résultats électrochimiques qui indiquent la meilleure résistance à la corrosion dans le cas du dépôt de Zn obtenus du bain en présence de 5 g/l  $\text{TiO}_2$  (Degussa).

## **4. Suspensions de particules de $\text{TiO}_2$**

### **4.1. Introduction**

Plusieurs études ont été réalisées sur les dépôts composites métal/particules et ont montré que les nanomatériaux à base de  $\text{TiO}_2$  ont été co-déposés avec succès avec différents métaux tels que Ni, Cu et Zn [9, 14, 35-37]. Les particules ont été utilisées pour le renforcement de dépôts métalliques et parce qu'elles augmentent la résistance à la corrosion, la dureté et la résistance à l'usure des dépôts composites [14].

Pourtant, il y a peu d'informations concernant les corrélations entre les propriétés des dépôts résultants avec la nature et les caractéristiques des particules, mais également sur le mécanisme de codéposition et de corrosion des dépôts composites Zn- $\text{TiO}_2$ . De plus, comme il a été présenté au chapitre 3, les résultats obtenus en présence des particules de  $\text{TiO}_2$  dans le bain de zincage ont mis en évidence une agglomération de ces particules, ce qui influence leur incorporation dans le dépôt métallique, l'uniformité des dépôts et évidemment, leur comportement anticorrosif.

Dans ce contexte, dans le chapitre suivant nous nous sommes concentrés sur la caractérisation des suspensions en absence et en présence de trois dispersants utilisés pour la stabilisation des suspensions et pour empêcher l'agglomération des particules. Le but final est d'obtenir des dépôts composites avec une répartition uniforme des particules de  $\text{TiO}_2$ . Dans

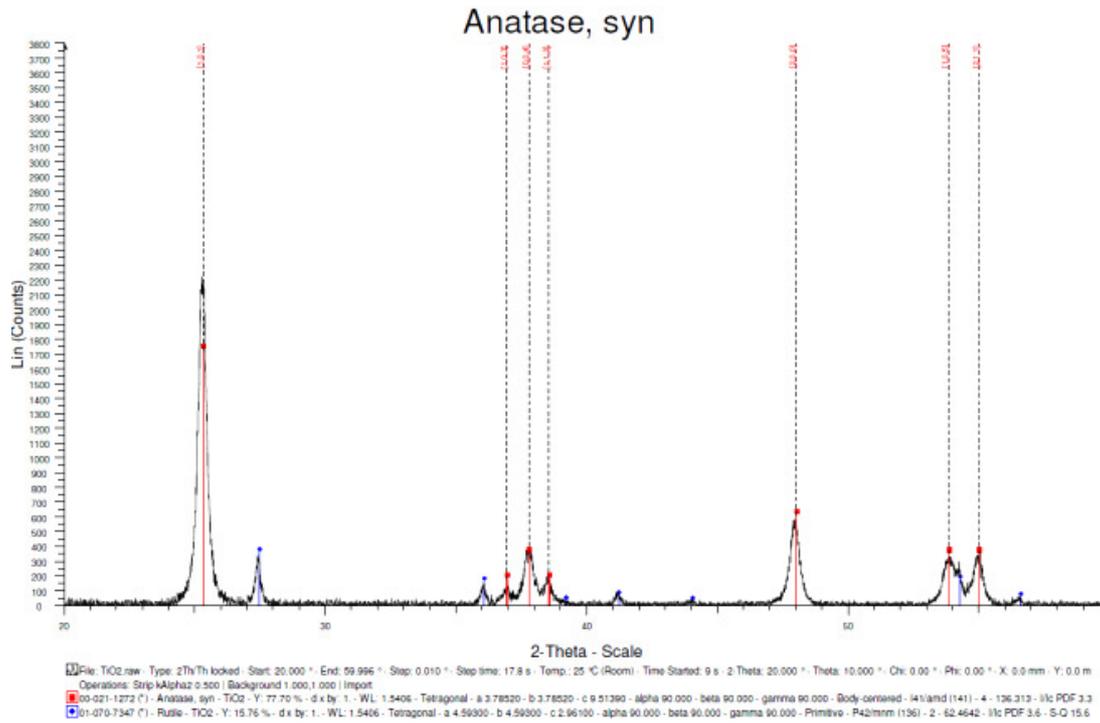
un premier temps, après avoir décrit l'interface solide/liquide, nous présenterons la caractérisation des particules en solution aqueuse saline ( $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$  et bain de zinc dilué) : taille et potentiel zêta de ces particules. Les interactions dispersant/bain de zinc sont déterminées par des mesures de turbidité de la solution. Après avoir choisi le type de dispersant et sa concentration optimale, nous avons tracé les isothermes d'adsorption et enfin nous avons étudié la stabilité des suspensions par des mesures de vitesse de sédimentation.

#### **4.1.1. Origine des particules de $\text{TiO}_2$ P25 (Degussa)**

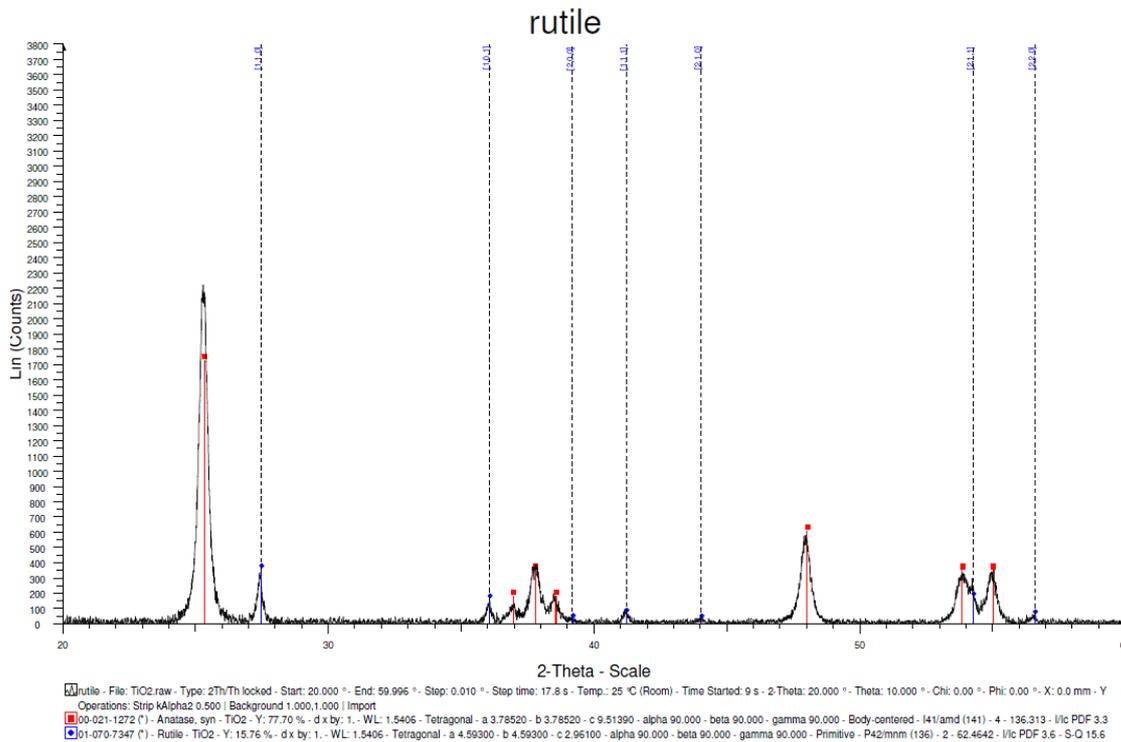
Pour la réalisation des suspensions nous avons utilisé les particules de  $\text{TiO}_2$  P25 (Degussa) qui ont conduit aux meilleurs résultats du point de vue résistance anticorrosive des dépôts, par rapport aux particules de  $\text{TiO}_2$  Alfa Aesar. En plus, les particules de  $\text{TiO}_2$  Degussa ont été utilisées pour l'obtention d'autres dépôts métalliques composites [13, 14, 21, 40], en raison de leur accessibilité (produits commerciaux relativement peu chers). Par leur caractère inerte du point de vue chimique, après leur incorporation dans le dépôt métallique, ils réduisent la surface active, quand le dépôt vient en contact avec le milieu corrosif. Les caractéristiques des particules de  $\text{TiO}_2$  utilisés sont présentées dans le chapitre 3.

#### **4.1.2. Informations sur la structure cristalline de $\text{TiO}_2$ P25 (Degussa)**

En ce qui concerne la structure cristalline des particules de  $\text{TiO}_2$ , les analyses par diffraction de rayons X de la poudre de  $\text{TiO}_2$  P25 ont mis en évidence les deux structures du  $\text{TiO}_2$ : rutile et anatase, comme l'indiquent les spectres (fig. 4.1 et 4.2). L'appareil différencie les structures de composés de formule chimique identique.



**Figure 4.1:** Spectre de rayons X anatase



**Figure 4.2:** Spectre de rayons X rutile

### 4.1.3. Taille des particules de TiO<sub>2</sub> en fonction du pH et du temps

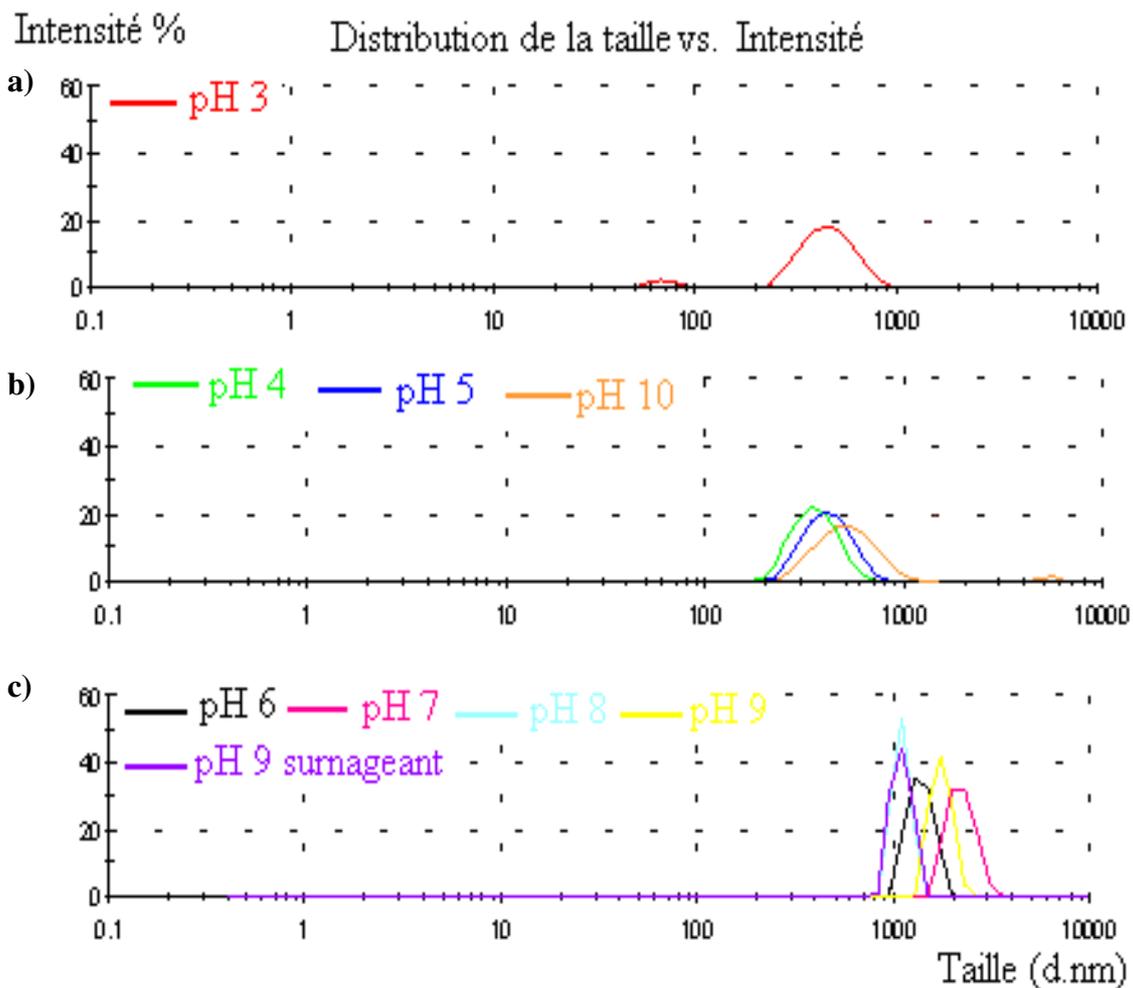
La détermination de la taille des particules de TiO<sub>2</sub> a été réalisée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) en utilisant le Zetasizer Nano ZS de Malvern (domaine de mesure de la taille des particules 0,3 nm – 10 µm) [41]. La technique DLS nous permet de mesurer la vitesse avec laquelle les particules diffusent dans la solution grâce au mouvement Brownien. Cette vitesse est ensuite reliée à leur taille par le coefficient de diffusion. Les particules sont éclairées avec un faisceau laser et les fluctuations de la lumière diffusée sont détectées. Le logiciel permet d'obtenir la fonction de corrélation et de remonter à la distribution de la taille en intensité qui peut ensuite être convertie en distribution en volume en utilisant la théorie de Mie.

#### *Protocole - Préparation des suspensions de TiO<sub>2</sub> dans NaCl 10<sup>-3</sup>M:*

- préparer une solution de NaCl 10<sup>-3</sup>M (1l);
- prendre 50 ml solution de NaCl 10<sup>-3</sup>M et ajuster le pH de la solution à pH 3, respectif 5, 6, 7, 8, 9 et 10 ;
- prendre 30 ml de solution de NaCl 10<sup>-3</sup>M à pH 3, puis ajouter 150 mg TiO<sub>2</sub> (P25); de même façon pour les autres solutions de pH 4, 5, ..., 10;
- ajout du TiO<sub>2</sub> sous agitation manuelle;
- agitation magnétique des solutions 2h;
- ajustement du pH à 3, 4, 5, ..., 10;

Ces suspensions ont été diluées avec les solutions au même pH de façon à obtenir une concentration optimale pour les mesures de taille.

Les diagrammes représentant la distribution de la taille en fonction du pH mettent en évidence la présence de deux populations de particules (fig. 4.3). Pour la suspension à pH 3, on observe une population majoritaire pour une taille d'environ 400-500 nm et une population de petite intensité d'environ 70 nm (fig. 4.3a).



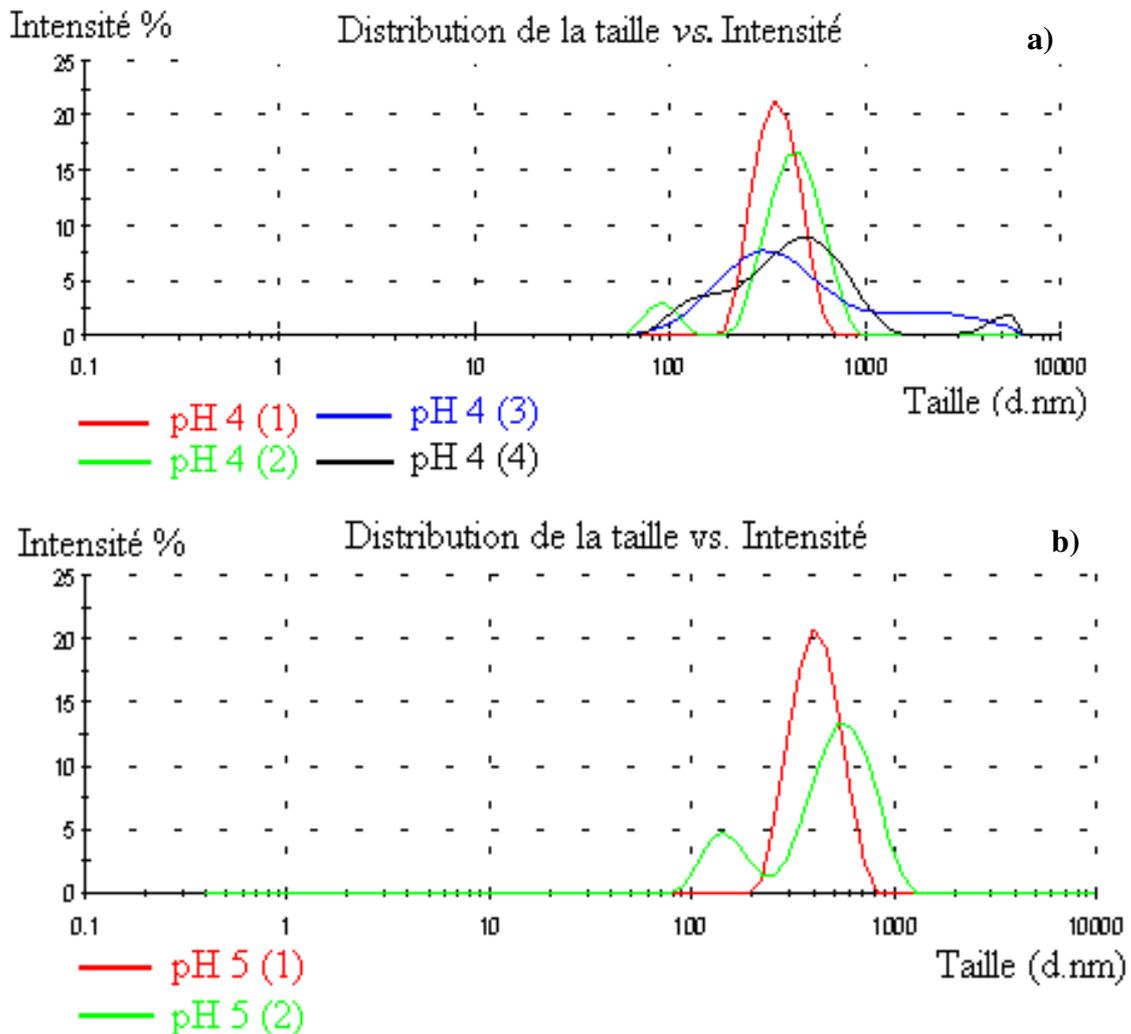
**Figure 4.3:** Distribution de la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  dans  $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ , en fonction du pH: a) pH 3; b) pH 4, 5 et 10; c) pH 6, 7, 8, 9 et 9 surnageant.

Pour les suspensions acides (à pH 4 et 5) et la suspension basique à pH 10, il y a une population majoritaire à environ 500 nm (fig. 4.3b), mais on observe aussi une deuxième population déplacée vers les tailles plus grandes (> 1000 nm) pour les pH 6, 7, 8 et 9 (fig. 4.3c).

En conclusion, pour un pH supérieur à 6, les suspensions ont tendance à s'agglomérer, tandis que dans le domaine acide la taille majoritaire située entre 500 nm (fig. 4.3 a et b).

Afin d'étudier l'agglomération des particules en fonction du temps, nous avons effectué deux mesures consécutives sur la même suspension (le temps entre les mesures était environ de 5 minutes). A pH 4, pour la première mesure on constate l'existence d'une seule population des particules de grande intensité, située à environ 400 nm. Puis on observe l'apparition d'une deuxième population, d'environ 70 nm, à côté de la population majoritaire environ 500 nm, et un déplacement du pic vers les tailles plus grandes ainsi qu'un

élargissement de la distribution en taille en fonction du temps (fig. 4.4 a). Les mêmes observations ont été faites pour les suspensions à pH 5 (fig. 4.4 b).

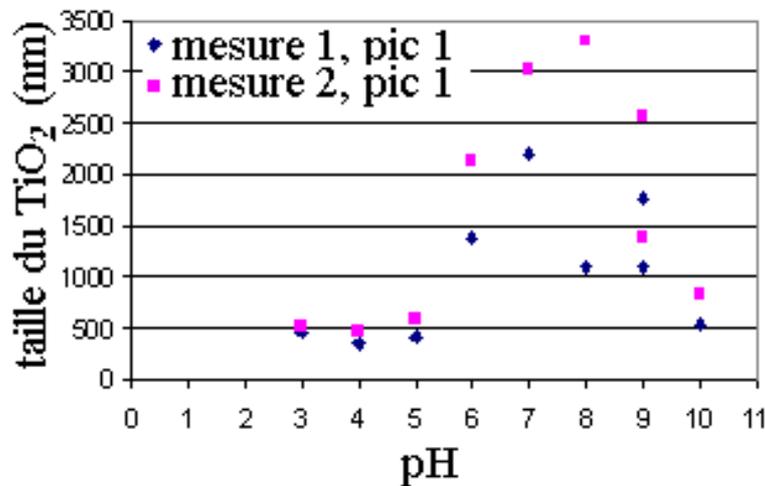


**Figure 4.4:** Distribution de la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  dans  $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ : a) pH 4; b) pH 5 en fonction du temps (les mesures sont faites sur le même échantillon, le temps entre les mesures est environ de 5 minutes).

L'étude de la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  en suspension en fonction du temps a mis en évidence un élargissement de la distribution de la taille, ce qui signifie une agglomération des particules en fonction du temps.

Les mesures comparatives de la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  en suspension à plusieurs pH ont mis en évidence l'agglomération des particules, pour des pH compris entre 6 et 9, par l'apparition d'un maximum de la taille des particules. Ce maximum est supérieure au micromètre, environ 2210 nm pour la première mesure et environ 3300 nm pour la deuxième

mesure réalisée sur le même échantillon après 5 minutes (fig. 4.5), ce que nous indique une augmentation de la taille des particules en fonction du temps.



**Figure 4.5:** Variation de la taille des particules de  $TiO_2$  dans  $NaCl$  de  $10^{-3}M$  en fonction du temps et du pH (le premier pic est celui d'intensité plus grande).

En **conclusion**, en absence de dispersant:

- (i) la stabilité des suspensions de  $TiO_2$  est minimale aux pH compris entre 6 et 9 (agglomération forte des particules) et est meilleure aux pH acides (3-5) ou basiques (pH 10).
- (ii) dans tous les cas, la taille des populations augmente avec le temps, ce qui suggère une agglomération des particules.

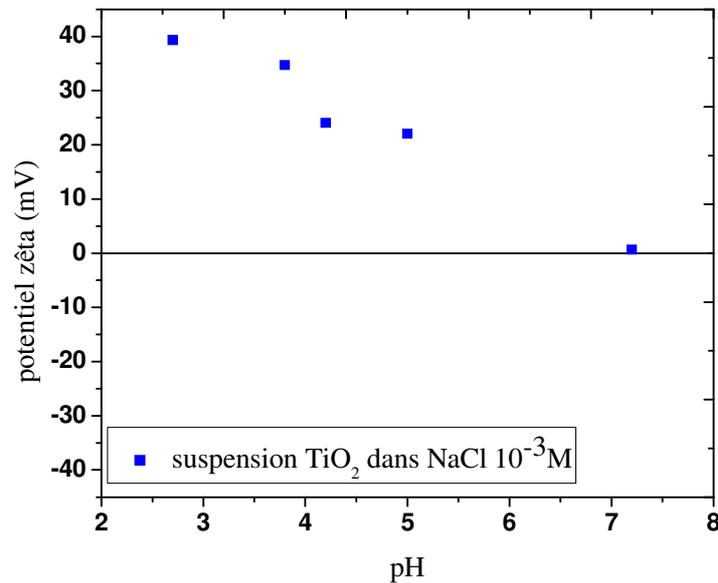
#### 4.1.4. Potentiel zêta des particules de $TiO_2$ en fonction du pH

Les mesures du potentiel zêta des particules de  $TiO_2$  ont été réalisées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) en utilisant le ZetaSizer Nano ZS de Malvern (mesure du potentiel zêta des particules de 3,8 nm – 100  $\mu m$ , utilisant la technologie M3-PALS [41]).

Les mesures du potentiel zêta ont été réalisées sur les mêmes suspensions que celles utilisées pour les mesures de taille des particules.

La stabilité des suspensions dépend des forces attractives (van der Waals) et répulsives (électrostatiques) qui existent entre les particules chargées. Pour les suspensions à des pH proches du pH de charge nulle les forces de répulsion n'existent plus et les particules s'agrègent. Comme on peut observer sur la figure 4.6, le potentiel zêta des particules de  $TiO_2$  est positif pour des pH inférieurs à 5 et il tend vers zéro à pH 7, ce qui explique la stabilité

faible des suspensions à cette valeur de pH. Ce résultat est en concordance avec les mesures comparatives de la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  en suspension qui ont mis en évidence l'agglomération des particules pour des pH voisins de 7, qui correspond au potentiel de charge nul (PCN).



**Figure 4.6:** Potentiel zêta des particules de  $\text{TiO}_2$  en solution de  $\text{NaCl}$   $10^{-3}\text{M}$  en fonction du pH.

## 4.2. Dispersants

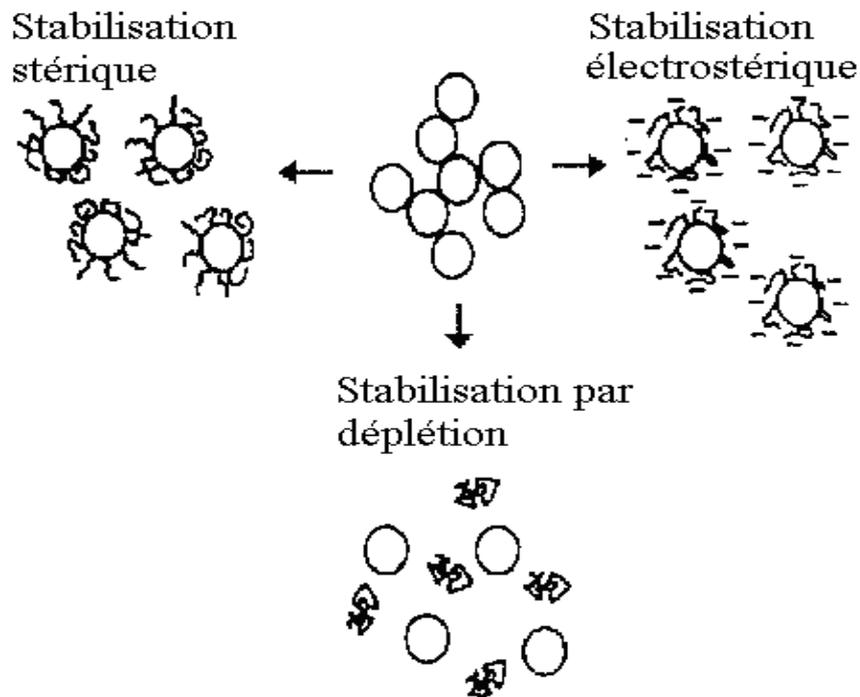
### 4.2.1. Nature des dispersants D1, D2 et D3

Pour empêcher la sédimentation des particules de  $\text{TiO}_2$  dans le bain de zincage nous avons choisi d'utiliser des polymères pour augmenter la stabilité des suspensions. L'utilisation des polymères comme dispersants est connu depuis longtemps (ex. : les peintures faites à la main en utilisant des pigments suspendus dans l'eau, maintenus en suspension par l'ajout des polymères naturels comme l'albumine d'œuf ou la caséine) [39].

Les mécanismes par lesquels les polymères adsorbés sur la surface des particules stabilisent les suspensions sont (fig. 4.7):

- le mécanisme de *stabilisation stérique*, qui résulte après adsorption du dispersant sur la surface des particules empêchant les particules de s'approcher l'une de l'autre ;
- le mécanisme de *stabilisation électrosterique*, qui résulte quand on utilise un polymère ionique et qui implique le mécanisme stérique et aussi celui électrostatique ;

- le mécanisme de *stabilisation par déplétion*, qui résulte quand un polymère libre non-adsorbé se trouve entre les particules en générant des répulsions qui gardent les particules séparées [39, 45].



**Figure 4.7:** Les mécanismes de stabilisation polymérique [45].

En vue d'augmenter la stabilité des suspensions de  $\text{TiO}_2$  et d'obtenir des dépôts Zn- $\text{TiO}_2$  bien homogènes, nous avons étudié trois polymères qui sont présentés ci-dessous.

**Le dispersant D1** - c'est un dispersant de nouvelle génération, un polyéther carboxylate faiblement anionique qui présente de nombreuses ramifications. Le mécanisme de stabilisation est plus à effet stérique qu'électrostatique, puisqu'il est faiblement ionique. La masse d'un motif est d'environ 5000 g/mol.

**Le dispersant D2** - c'est un dispersant de nouvelle génération, un polycarboxylate de polyoxyde d'éthylène faiblement anionique qui présente de nombreuses ramifications. Le mécanisme de stabilisation est plus à effet stérique qu'électrostatique, puisqu'il est faiblement ionique. La masse d'un motif est d'environ 2000 g/mol.

**Le dispersant D3** - c'est un sel polyacrylate utilisé comme dispersant pour les peintures.

Les deux dispersants D1 et D3 ont été fournis par la société COATEX, France et le polymère D2 par la société Chryso, France.

## 4.2.2. Turbidité dans le bain de zincage

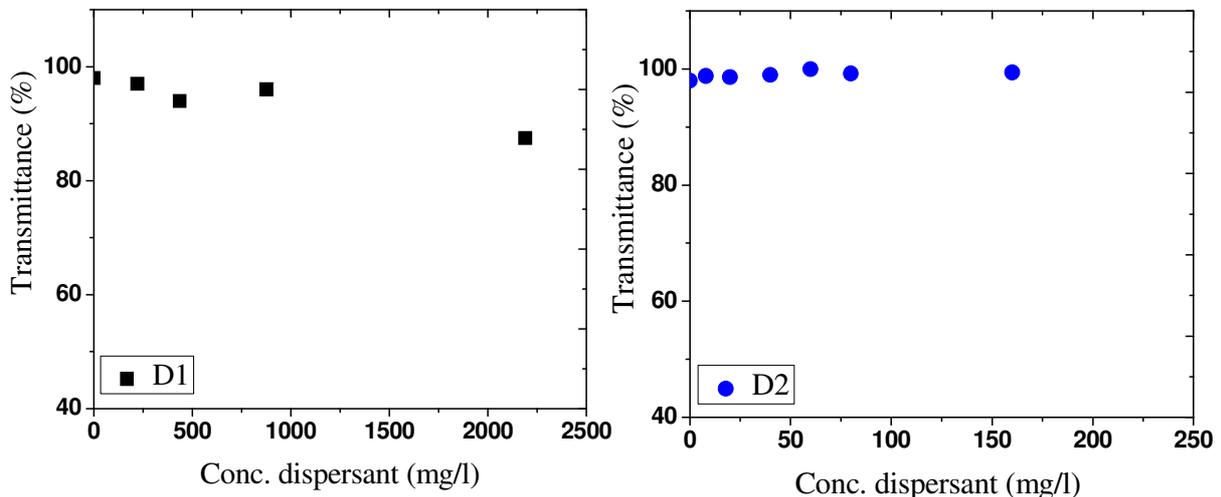
En vue de connaître le domaine de concentration dans lequel on peut utiliser chaque dispersant dans le bain de zincage, on a effectué des mesures de turbidité des bains aux différentes concentrations de dispersant, en utilisant la formule du sous-chapitre 2.3.1.

A cause de la nature des dispersants utilisés, qui sont anioniques et du contenu du bain en ions  $Zn^{2+}$ , on peut envisager une réaction de complexation entre ces ions et les groupements anioniques des dispersants, le résultat étant une perte de solubilité du dernier.

Afin de connaître le domaine de concentrations dans lequel on pourrait utiliser chaque dispersant dans le bain de zincage, des mesures de turbidité du bain ont été effectuées à différentes concentrations de dispersant.

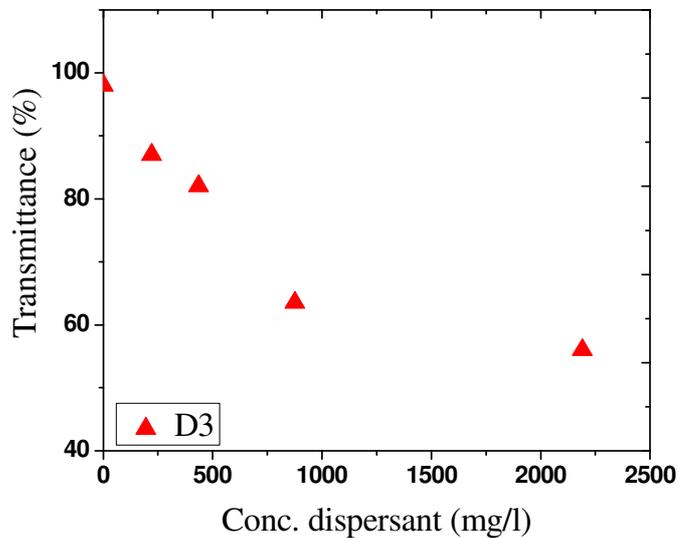
Sur les figures 4.8 et 4.9 sont représentées les variations de la transmittance en fonction de la concentration des dispersants D1, D2 et D3.

On observe sur la figure 4.9 que, dans le cas des dispersants D1 et D2, la transmittance ne varie pratiquement pas avec l'augmentation de la concentration du dispersant dans le bain de zinc, ce qui nous indique une solubilité des dispersants dans le bain de zinc et une faible possibilité de complexation des ions de  $Zn^{2+}$ . Ce comportement peut être expliqué par le fait que les dispersants sont faiblement chargés et aussi par leur structure ramifiée qui peut bloquer par ces ramifications l'accès des ions  $Zn^{2+}$  aux groupements négatifs.



**Figure 4.8:** Transmittance en fonction de la concentration du dispersant D1 et D2 en mg/l dans le bain de zinc.

Dans le cas du dispersant D3 on observe une chute de la transmittance avec l'augmentation de la concentration du dispersant (fig. 4.11), ce qui indique une perte de solubilité du dispersant dans le bain zinc à cause de la complexation du D3 avec les ions  $Zn^{2+}$ .



**Figure 4.9:** Transmittance en fonction de la concentration du dispersant D3 en mg/l dans le bain de zinc.

**Conclusion:** en raison des interactions polymère-ions  $Zn^{2+}$  qui ont conduit à l'augmentation de la turbidité dans le cas du dispersant D3, ce dispersant n'a pas été retenu pour les futures investigations.

### 4.3. Dispersion du $TiO_2$ à pH 5

Pour les investigations concernant l'effet de la composition du bain de zinc sur la taille, le potentiel zêta et la vitesse de sédimentation, mais aussi sur l'adsorption des dispersants sur les particules, nous avons choisi de travailler dans le domaine acide des suspensions (pH 5), à cause de la faible stabilité des suspensions aux pH supérieurs à 6 et parce que le pH du bain de zinc industriel est à 5.

Afin de pouvoir fixer les conditions pour la réalisation des dépôts (quantité de dispersant à utiliser) nous avons réalisé des mesures de taille afin de savoir si les particules sont bien dispersées, des mesures du potentiel zêta pour nous rendre compte de la charge effective des particules et aussi des isothermes d'adsorption du dispersant pour déterminer la concentration optimum du dispersant. Ces mesures ont été réalisées soit dans l'eau où dans des solutions  $KCl 10^{-3}M$ , soit dans le bain de zincage avec ou sans brillanteur.

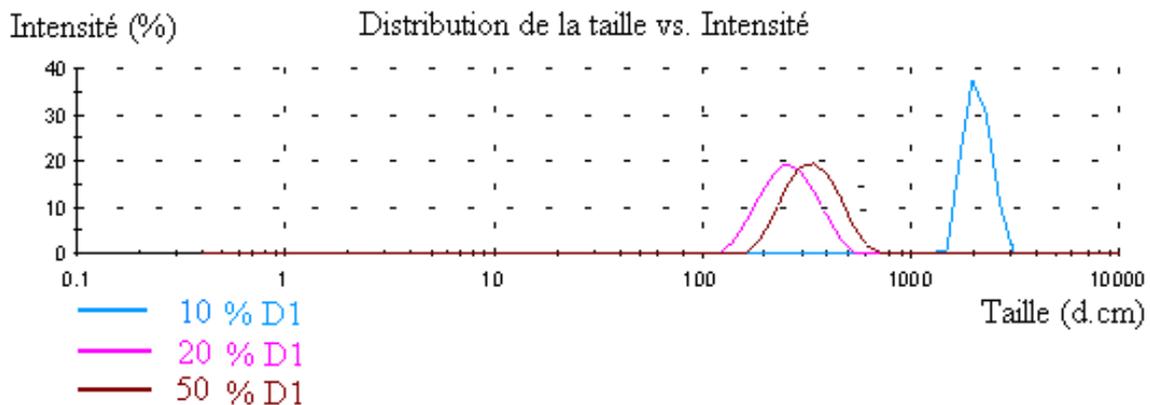
### 4.3.1. Dans l'eau

#### 4.3.1.1. Taille des particules de $TiO_2$ en présence du dispersant D1 dans l'eau

**Protocole** - Preparation des suspensions de  $TiO_2$  dans l'eau:

- ajuster le pH de l'eau à 5 (30 ml) ;
- ajouter la quantité de dispersant D1 pour avoir la concentration du dispersant 5, 10, 20 et 50 % (% masse de dispersant/masse de dioxyde de titane) dans l'eau;
- agiter la solution 10 minutes;
- régler le pH à 5;
- ajout de 150 mg  $TiO_2$  en saupoudrant en continu;
- laisser en agitation jusqu'à lendemain;
- régler le pH à 5.

La figure 4.10 représentant la distribution de la taille des particules en fonction de la concentration du dispersant D1 met en évidence la présence d'une seule population de particules pour toutes les suspensions ce qui démontre l'uniformité des dimensions des particules.



**Figure 4.10:** Distribution de la taille des particules de  $TiO_2$  dans l'eau (pH 5) en fonction de la concentration du dispersant (10, 20 et 50 % masse dispersant/masse particules) dans les suspensions. Dilution: 2 gouttes de suspension  $TiO_2$  dans 4 ml de l'eau sans particules (pH 5).

On observe que la taille des particules diminue avec l'augmentation de la concentration du dispersant, environ 2000 nm pour la concentration de 10 % D1 jusqu'à environ 250 nm pour 20% et 350 nm pour 50 %, mais la distribution est plus large dans les derniers deux cas.

En comparant avec les résultats obtenus en solution sans dispersant (fig. 4.4) on constate que la taille des particules en présence du dispersant D1 n'a pas beaucoup changé.

Le changement du milieu de dispersion avec KCl  $10^{-3}M$  (le KCl est présent dans le bain de zincage) n'influence pas la taille des particules en présence du dispersant D1 (tab. 4.1). La population majoritaire est environ de 390 nm.

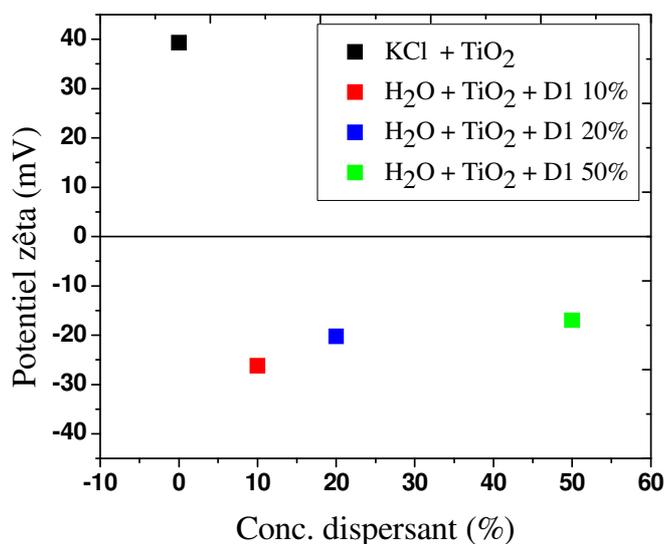
**Tableau 4.1:** La taille des particules de  $TiO_2$  (5 g/l) dans KCl ( $10^{-3}M$ ) et dans KCl ( $10^{-3}M$ ) avec D1 (0,5%) à pH 5. Dilution: 1 goutte suspension de  $TiO_2$  dans 3 ml solution sans particules.

Suspension	Pic 1 (nm)	Pic 2 (nm)
KCl+ $TiO_2$	390 (93%)	81 (7%)
KCl+ $TiO_2$ +D1	403 (41,5%)	99 (8,5%)

Les mesures réalisées sur le même échantillon après 5 minutes ont montré un élargissement de la distribution de la taille pour toutes les suspensions, ce qui nous indique une agglomération des particules en fonction du temps.

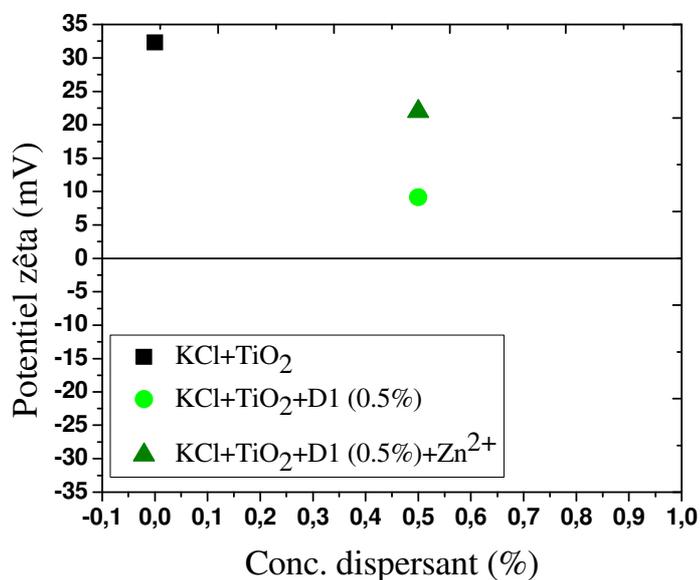
#### **4.3.1.2. Potentiel zêta**

Les mesures du potentiel zêta ont été réalisées sur les mêmes suspensions utilisées dans les mesures de la taille (fig. 4.11). Les valeurs négatives du potentiel zêta pour les différentes concentrations du dispersant D1 peuvent être expliquées par la nature du dispersant qui est un dispersant faiblement anionique. On observe que le potentiel zêta reste toujours dans le domaine négatif. Dans ces conditions, même si la suspension avec 10 % dispersant est plus stable que les autres, la valeur très négative du potentiel ne favorise pas le déplacement des particules vers la cathode.



**Figure 4.11:** Potentiel zêta des particules de  $TiO_2$  dans une solution de l'eau avec dispersant à plusieurs concentrations (10, 20 et 50 % masse dispersant/masse particules).

Le potentiel zêta diminue en présence du dispersant D1 à 0.5% mais reste positif. Les mesures ont été effectuées dans un bain de chlorure de zinc ( $10^{-3}$  mol/L). En présence des ions zinc, le potentiel zêta devient plus positif qu'en milieu  $KCl$   $10^{-3}$  mol/L (fig. 4.12). Ceci indique que les cations zinc s'adsorbent sur la surface des particules de  $TiO_2$ .



**Figure 4.13:** Potentiel zêta des particules de  $TiO_2$  dans une solution de  $KCl$   $10^{-3}M$  (pH 5) en présence ou en absence du dispersant D1 à 0,5 % (masse dispersant/masse particules) et du  $Zn^{2+}$  ( $10^{-3}M$ ).

### 4.3.1.3. Sédimentation

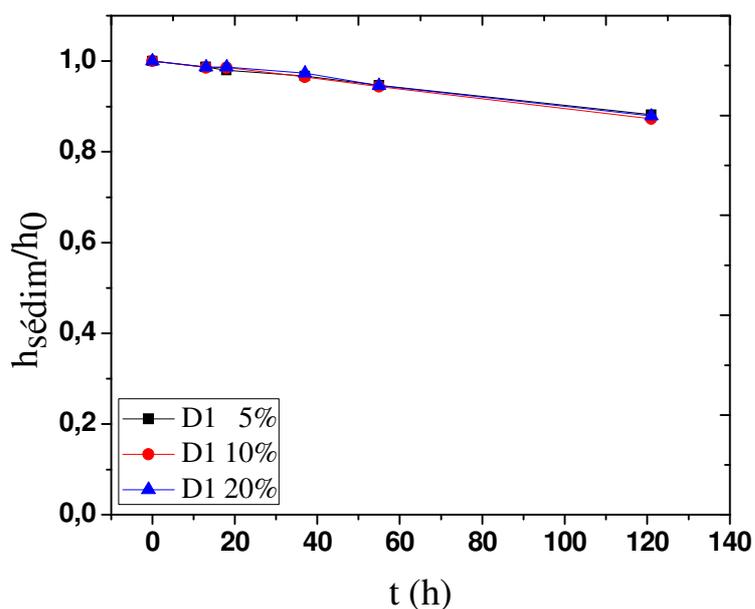
L'étude de la vitesse de sédimentation en présence du dispersant D1, à différentes concentrations dans l'eau, nous a permis de mettre en évidence son effet sur la stabilité des suspensions en temps.



**Figure 4.13:** a) Sédimentation du  $\text{TiO}_2$  en présence du dispersant D1 (5% ; 10% ; 20% ; 50%).

Pour la réalisation de l'étude de sédimentation nous avons utilisé des tubes à essai dans lesquels nous avons introduit le même volume de suspension pour chaque concentration en dispersant (fig. 4.13). Nous avons laissé les suspensions sédimenter pendant 120 h. Le protocole de préparation des suspensions est le même que celui utilisé pour la préparation des suspensions pour les mesures de la taille et du potentiel zêta.

Les hauteurs des suspensions avant la sédimentation ( $h_0$ ), puis à différents temps ( $h_s$ ) sont mesurées. Le rapport  $h_0/h_s$  est une indication de la vitesse de sédimentation : un rapport élevé correspond à une vitesse de sédimentation basse. Les résultats correspondant à différentes concentrations en dispersant sont présentés en ce qui suit (fig. 4.14).



**Figure 4.14:** Vitesse de sédimentation pour les suspensions de  $\text{TiO}_2$  dans l'eau en présence du dispersant D1 à 5, 10, 20 et 50 % (masse de dispersant/masse du  $\text{TiO}_2$ ) et à plusieurs valeurs du temps (0, 26, 31, 51, 81 et 147 minutes).

La figure 4.14 montre une faible variation de la vitesse de sédimentation avec l'augmentation du temps, pour toutes les concentrations de dispersant, depuis les premières minutes de sédimentation. En ce qui concerne l'effet de la concentration, on ne constate aucune variation de la vitesse de sédimentation. Dans ces conditions, il est indiqué d'utiliser une concentration de dispersant dans le bain de zincage inférieure à 10%.

#### **4.3.1.4. Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées en vue de déterminer la concentration maximale du dispersant qui s'adsorbe sur les particules et pour éviter un excès de dispersant dans le bain de zincage, qui pourrait interférer avec les autres composants du bain. Pour la réalisation des isothermes d'adsorption nous avons préparé des suspensions de TiO<sub>2</sub> à différentes concentrations en dispersant, puis après avoir laissé en agitation ces suspensions, nous avons déterminé la quantité de polymère adsorbé par les méthodes des restes, c'est-à-dire par la différence entre la quantité de polymère introduite et celle restant dans la suspension. Cette dernière a été déterminée par mesure du carbone organique total (T.O.C.) dans le surnageant. Le surnageant a été obtenu après la centrifugation des suspensions de TiO<sub>2</sub> en présence du dispersant D1 à différentes concentrations.

##### ***Protocole - Préparation des suspensions de TiO<sub>2</sub> dans KCl 10<sup>-3</sup>M avec le dispersant D1:***

- ajuster le pH de KCl à 5;
- ajouter la quantité de dispersant D1 pour avoir les concentrations 0,5; 2; 5; 10; 20 et 50 % du dispersant (% masse de dispersant/masse de dioxyde de titane) dans l'eau;
- agiter la solution 10 minutes;
- régler le pH à 5;
- ajout de 250 mg TiO<sub>2</sub> dans 50 ml solution KCl avec D1, en saupoudrant en continu;
- laisser en agitation trois jours;
- régler le pH à 5.

##### ***Protocole – Détermination de la quantité de dispersant adsorbé***

Les suspensions ont été centrifugées avec la centrifuge SIGMA 13124, pendant 15 minutes à 15000 rpm. La quantité du dispersant (polymère) restant dans le surnageant (C<sub>éq</sub>) est analysée par le dosage du carbone organique (TOC -5050 – SHIMADZU) et la quantité de dispersant adsorbé (mg dispersant/gramme de particule) est calculée avec la formule:

$$\Gamma = \frac{C_i - C_{\text{éq}}}{C_{\text{part}}}$$

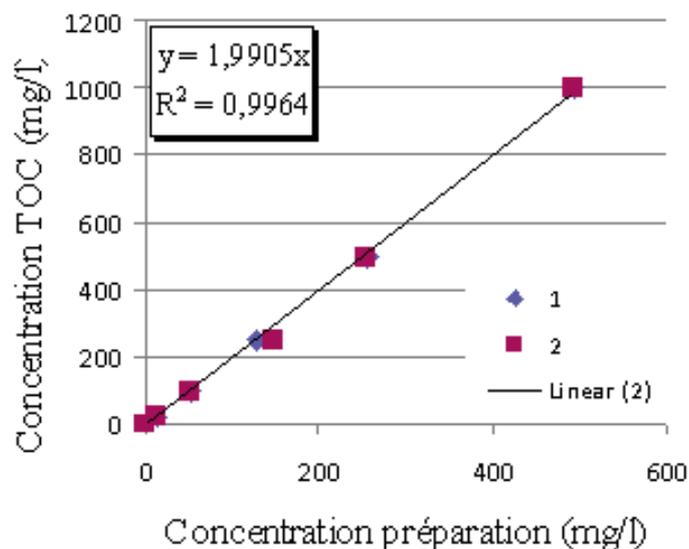
$C_i$  = concentration initiale en polymère (mg/l)

$C_{\text{éq}}$  = concentration en polymère libre après l'adsorption (mg/l)

$C_{\text{part}}$  = concentration en particule (g/l), ici fixée à 5 g/l.

### Courbes de calibration du TOC

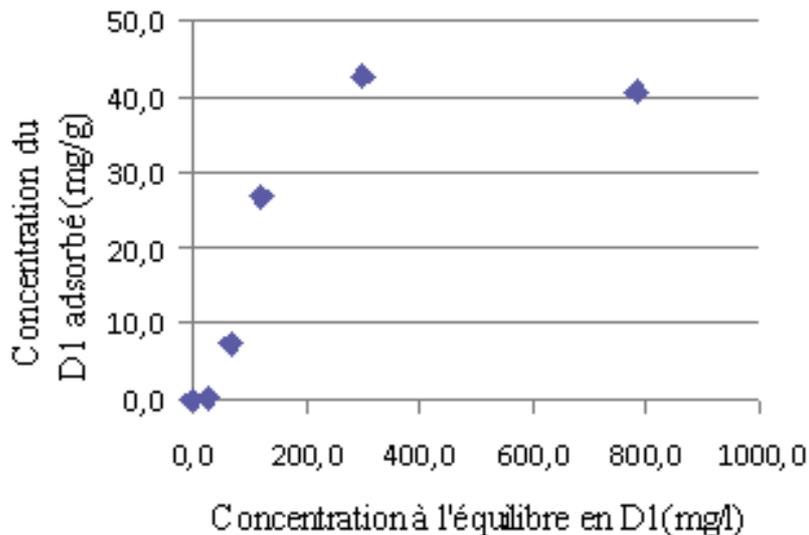
Pour calculer les concentrations de polymère dans le surnageant nous avons utilisé l'équation de droite de calibration pour réaliser la conversion de ppm de carbone donnés par le TOC (fig. 4.15). Pour cela, des solutions à différentes concentrations en polymère ont été préparées, puis analysées par dosage du carbone organique.



**Figure 4.15:** Courbe de calibration pour les différentes concentrations de dispersant D1 (25, 100, 250, 500, 1000 et 2500 mg/l).

Sur la figure 4.16 sont représentées les quantités du dispersant D1 (en mg adsorbé par gramme de particule) en fonction de la concentration à l'équilibre (mg/l) pour les six concentrations en dispersant D1.

L'isotherme d'adsorption indique que la quantité de dispersant adsorbé augmente avec la concentration en dispersant dans la solution et atteint un palier à environ 250 mg/l.



**Figure 4.16:** Isotherme d'adsorption du dispersant D1 sur TiO<sub>2</sub>.

En conclusion, pour éviter qu'une partie du dispersant reste non-adsorbée sur les particules, il serait recommandé d'utiliser une concentration située dans la portion linéaire de l'isotherme d'adsorption (maximum de polymère adsorbé 40 mg/g). Pour éviter l'éventuel effet du dispersant libre sur les caractéristiques du dépôt nous avons choisi la concentration de 25 mg/l qui correspond à 0.5 %.

### 4.3.2. Dans le bain de zincage

Etant donné le fait que les dispersants seront utilisés dans les bains de zincage, ensuite nous avons étudié les caractéristiques des suspensions de TiO<sub>2</sub> préparées dans un électrolyte qui reproduit le bain industriel de zincage.

#### 4.3.2.1. Composition du bain

La composition du bain de zincage utilisé pour la réalisation des mesures de taille, du potentiel zêta, vitesse de sédimentation et aussi pour les dépôts électrolytiques est similaire à celle du bain industriel présenté dans le chapitre 3.

**Bain de zinc sans brillanteur:** 75 g/l ZnCl<sub>2</sub>, 230 g/l KCl, 20 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> à pH 5.

#### 4.3.2.2. Taille

**Protocole** – Préparation des suspensions avec le bain de zinc dilué

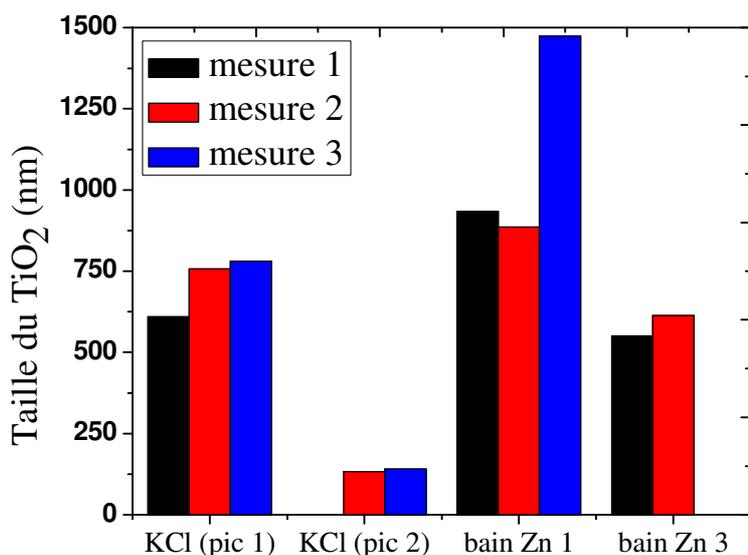
- préparation du bain de zinc à pH 5;
- dilution du bain zinc pour obtenir la concentration de 10<sup>-3</sup>M;
- ajout des particules saupoudrant en continu;
- ultrason 10 minutes;

- laisser en agitation jusqu'à lendemain;
- régler le pH à 5.

Les mesures de la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  (Degussa) en fonction de la composition du bain de zinc, sans ou avec agents brillantEUR ont mis en évidence la présence d'une population majoritaire d'environ 600 nm pour toutes les suspensions et seulement dans le cas du KCl il y a une population de faible intensité d'environ 100 nm (fig. 4.17).

Dans le cas du bain de zincage sans brillantEUR, la taille des particules est plus grande que dans les bains zinc avec agent brillantEUR. Cela peut-être expliqué par l'influence des brillantEUR qui s'adsorbent sur la surface des particules, empêchent leur agglomération et influencent la stabilité des suspensions.

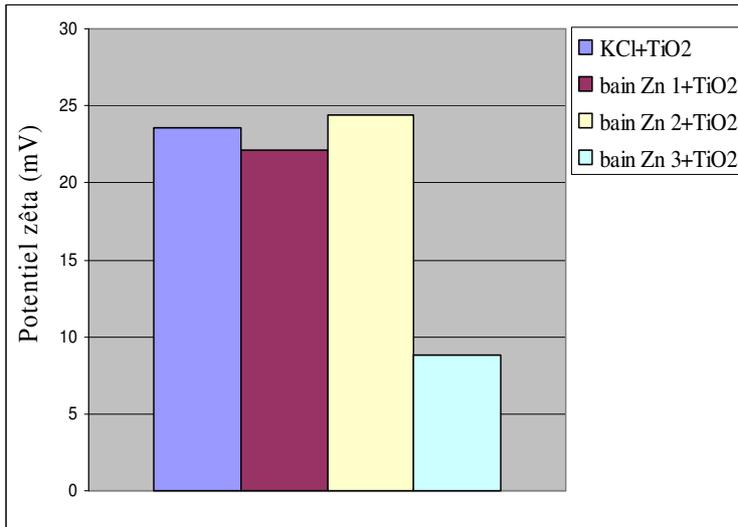
Les mesures 1, 2 et 3, réalisées sur le même échantillon, avec un intervalle de temps entre les mesures de 2 minutes, nous indiquent une certaine évolution des suspensions dans le temps. On voit que les particules ont la tendance de s'agglomérer en fonction du temps, l'effet le plus visible étant le cas du bain de zinc sans brillantEUR.



**Figure 4.17:** Taille de particules de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la composition du bain et du temps: solution KCl  $10^{-3}M$  (le pic 1 et le pic 2), dilution: 1 goutte/4 ml KCl  $10^{-3}M$ ; bain Zn 1: bain de Zn sans agent brillantEUR, dilution: 1 goutte/4 ml bain de Zn  $10^{-3}M$ ; bain Zn 3: bain de Zn avec agent brillantEUR, dilution: 1 goutte/4 ml bain de Zn  $10^{-3}M$ .

#### 4.3.2.3. Potentiel zêta

Les mesures du potentiel zêta des mêmes suspensions ont montré des valeurs positives pour tous les cas (fig. 4.18). Même si la taille des particules a été plus petite dans le cas du bain de zinc avec agent brillantEUR, le potentiel zêta est plus petite (8.83 mV) que celui du bain de zinc sans agent brillantEUR (22.1 mV). Ça signifie qu'en présence de l'agent brillantEUR on gagne sous rapport de l'uniformité des particules dans la suspension mais on perd sous rapport de sa stabilité.



**Figure 4.18:** Potentiel zêta des particules de  $TiO_2$  en fonction de la composition du bain: - **KCl  $10^{-3}M$  +  $TiO_2$** , - **bain de Zn 1** (bain de Zn sans agent brillanteur, dilution: 1 goutte/4 ml bain de Zn  $10^{-3}M$ ); - **bain de Zn 2** (bain de Zn sans agent brillanteur, dilution: 1 goutte/10 ml bain de Zn  $10^{-3}M$ ); - **bain Zn 3** (bain de Zn avec agent brillanteur  $10^{-3}M$ ), dilution: 1

goutte/4 ml bain de Zn  $10^{-3}M$ ).

#### 4.3.2.4. Sédimentation

L'intérêt pour l'étude la vitesse de sédimentation des particules de  $TiO_2$  dans le bain de zincage et en présence des dispersants D1 et D2 a été de mettre en évidence l'effet de ces dispersants sur la stabilité des particules dans le bain utilisé pour obtenir les dépôts composites.

##### Protocole – Préparation du bain de zinc

- ajout du  $ZnCl_2$  (75 g/l), KCl (230 g/l) et  $H_3BO_3$  (20g/l) à 1l d'eau ultra pure;
- régler le pH du bain à 5.

##### Protocole – Préparation du bain de zinc avec $TiO_2$

- ajout du  $TiO_2$  (2 g) à 400 ml bain de zinc en saupoudrant et agitant en continu;
- ultrason du bain obtenu 10 minutes;
- laisser en agitation jusqu'à lendemain.

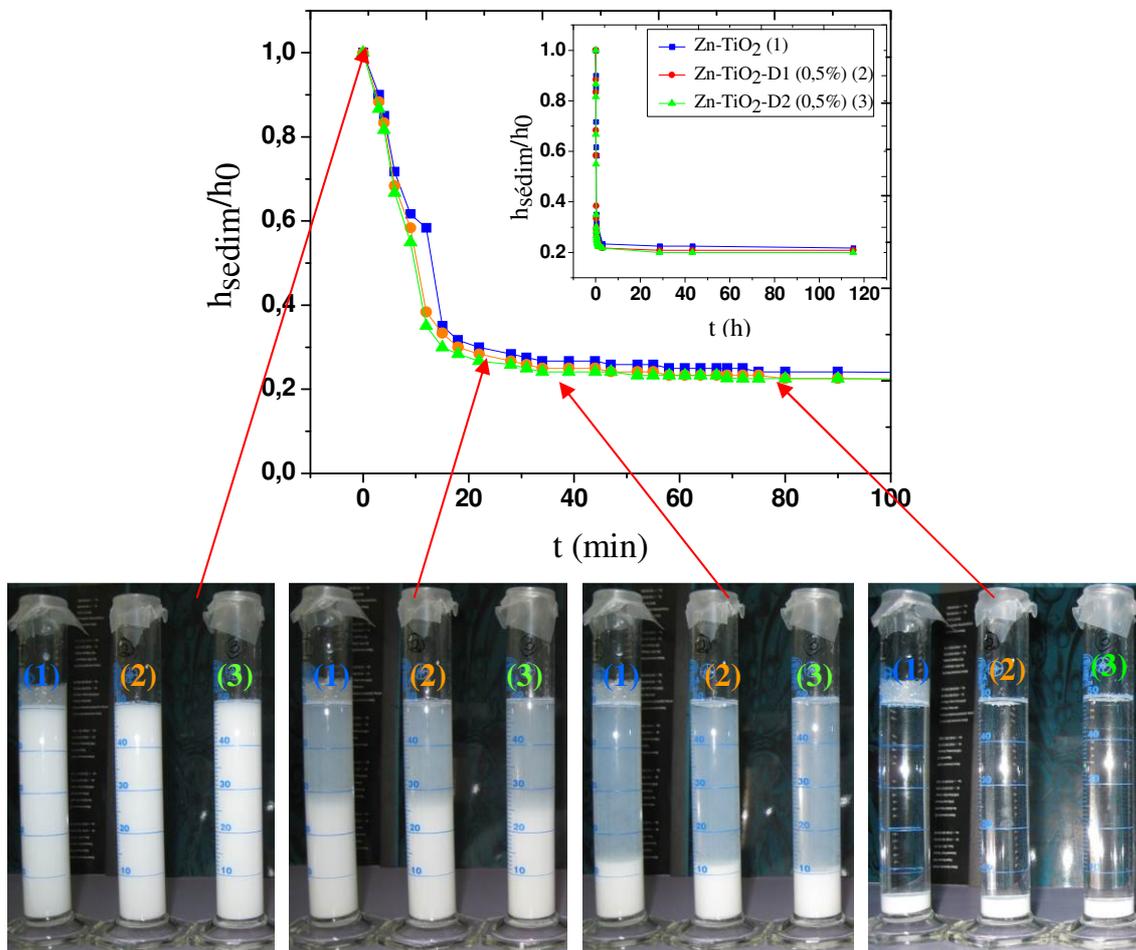
##### Protocole – Préparation du bain de zinc avec $TiO_2$ et dispersant D1 ou D2 à 0,5%

- ajout 1g de dispersant D1 (1%) à 400 ml bain de zinc, pour avoir la concentration du D1 dans le bain de zinc 0,5% (% masse dispersant/masse particule);
- agitation 10 minutes;
- régler le pH à 5;
- ajout du  $TiO_2$  en saupoudrant et agitant en continu;
- ultrason 10 minutes;
- laisser en agitation jusqu'à lendemain.

Pour la réalisation de l'étude de sédimentation nous avons utilisé des éprouvettes gradées avec traçage de papier dans lesquelles nous avons introduit le même volume de suspension pour chaque bain de zinc (fig. 4.19) et nous avons laissé les suspensions sédimenter.

Les résultats pour la sédimentation des particules dans les bains de zincage avec une composition différente ont mis en évidence une augmentation de la vitesse de sédimentation des particules dans les premières 30 minutes pour toutes les types du bain et après cela la vitesse de sédimentation atteint un palier (fig. 4.19).

Dans les premières 5 minutes la vitesse de sédimentation est la même pour toutes les bains et après ca en commence de s'observer des petites différences entre les bains même si elles ne sont pas significiantes. Ainsi on peut voir qu'en présence du dispersant D2 la vitesse de sédimentation est plus grande que dans le cas du dispersant D1.



**Figure 4.19:** Sédimentation des particules de TiO<sub>2</sub> en présence du dispersant D1 et D2 à 0,5% dans le bain de zinc.

## **Conclusion**

- (i) Les dispersants D1 et D2 sont solubles dans le bain de zinc dans la gamme de concentration que l'on souhaite utiliser.
- (ii) Les interactions entre dioxyde de titane/dispersant et dispersant/bain de zinc ont été caractérisées, et on a constaté que les dispersants s'adsorbent sur la surface des particules de TiO<sub>2</sub>
- (iii) Il n'y a pas des différences importantes entre les dispersants D1 et D2, du point de vue vitesse de sédimentation des suspensions; pourtant, le plus promettant semble d'être le dispersant D1.

## **4.4. Dépôts composites Zn-TiO<sub>2</sub> en présence des dispersants D1 et D2**

Après avoir caractérisé les bains de zincage du point de vue de la taille, du potentiel zêta et de la vitesse de sédimentation des particules de TiO<sub>2</sub> en présence et en absence des dispersants, on s'est proposé d'étudier l'influence des dispersants sur les caractéristiques des dépôts électrolytiques de zinc. Dans ce but, on a établi un protocole pour la préparation du bain de zincage en présence des dispersants et on a réalisé des dépôts électrolytiques dont les caractéristiques sont présentées dans ce qui suit.

### **4.4.1. Conditions expérimentales et protocoles**

En vue d'obtenir des dépôts composites Zn-TiO<sub>2</sub> en présence et en absence des dispersants on a travaillé dans des conditions galvanostatiques, en utilisant une cellule mono-compartmenté (un bécher avec la capacité de 700 ml) et un montage avec trois électrodes: l'électrode de travail en acier (OL37), l'électrode de référence Ag/AgKCl/KCl<sub>sat.</sub> et la contre électrode - une plaque en zinc. Les trois électrodes ont été introduites dans 400 ml bain de zincage en plaçant l'électrode de référence entre l'électrode de travail et la contre électrode.

L'homogénéité des particules de TiO<sub>2</sub> dans le bain de zincage pendant l'électrodéposition a été réalisée par l'agitation magnétique à 300 rpm du bain. La densité de courant imposée a été de 20 mA/cm<sup>2</sup> et le temps de déposition de 30 minutes.

Les protocoles utilisés pour la préparation des bains de zincage sont les mêmes que ceux utilisés pour l'étude de sédimentation présenté avant dans le sous chapitre 4.4.2.4. Sédimentation.

## Protocole – Prétraitement du substrat avant l'électrodéposition

Pour la réalisation des dépôts électrolytiques nous avons utilisé des plaques d'acier électrozinguées. Le protocole nécessaire pour le prétraitement des plaques a été fourni par l'industriel Conventya.

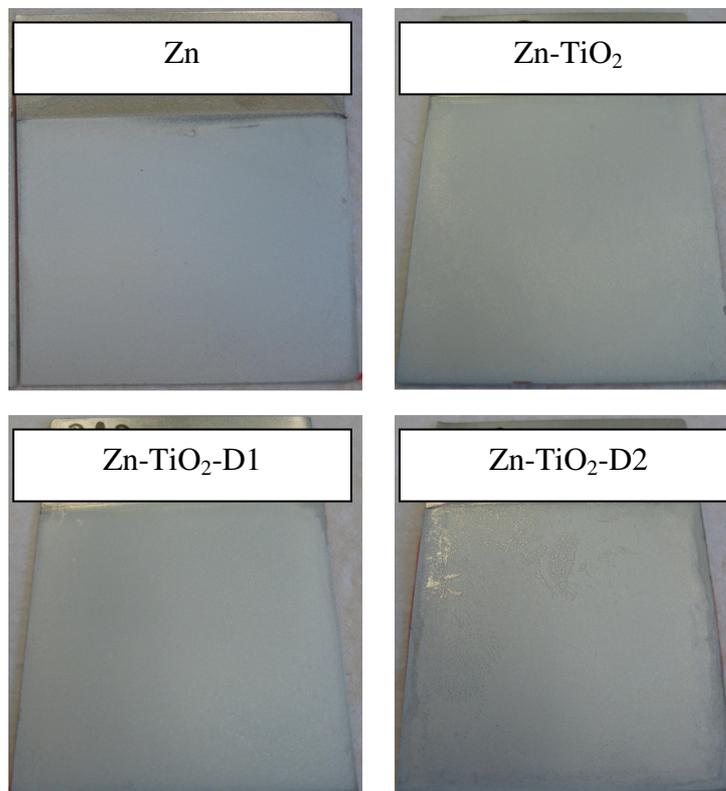
On demande dans une première étape le décapage des plaques électrozinguées dans HCl 50% suivi par le rinçage avec de l'eau déminéralisée et dans une deuxième étape la neutralisation des plaques à la chaux de Vienne (CaO) avec un chiffon humide, puis de nouveau le rinçage à l'eau déminéralisée.

### 4.4.2. Caractérisations des dépôts

Les dépôts obtenus des bains de zinc en absence ou en présence de particules de  $\text{TiO}_2$  et des dispersant D1 ou D2 ont été caractérisés par: microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à décharge lumineuse (SDL).

#### 4.4.2.1. Aspect macroscopique

Dans la figure 4.20 on présente comparativement les photographies des dépôts obtenus en présence ou en absence de particules de  $\text{TiO}_2$  et du dispersant D1 ou D2.



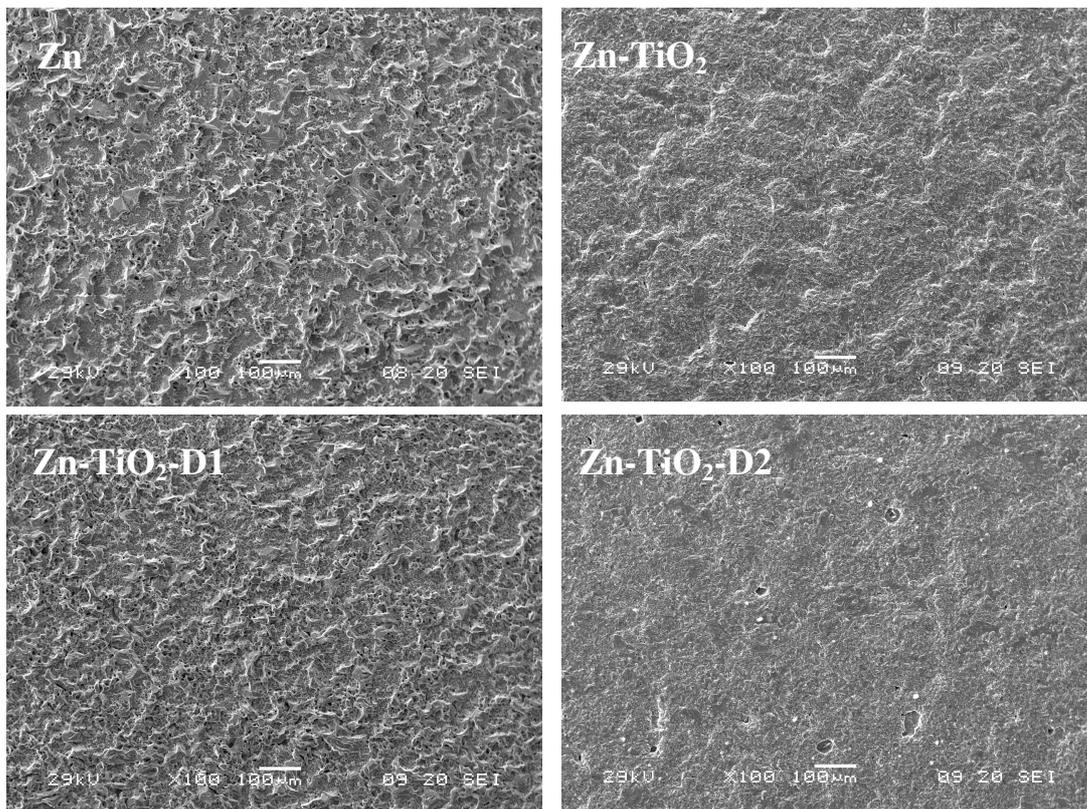
**Figure 4.20:** Photographies des dépôts obtenus en absence ou en présence des particules de  $\text{TiO}_2$  (concentration 5 g/L) et des dispersants D1 ou D2 en concentration de 0,5 % (masse de dispersant/masse de particule).

La comparaison visuelle des dépôts a mis en évidence une homogénéité des dépôts, à l'exception des dépôts obtenus en présence du dispersant D2. Ces dépôts ne couvrent pas entièrement le substrat.

Parce qu'une analyse visuelle n'est pas suffisante pour tirer des conclusions, nous avons réalisé aussi des observations au microscope électronique à balayage pour voir en détail les changements de la morphologie du dépôt.

#### 4.4.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB réalisées sur les dépôts présentés au paragraphe précédent, montrent des changements morpho-structuraux des dépôts, d'un côté après l'ajout des particules dans le bain de zincage et d'un autre côté, après l'ajout des dispersants, ce qui nous indique que chaque composant du bain influence d'une certaine manière le processus de cristallisation du zinc (fig. 4.21).

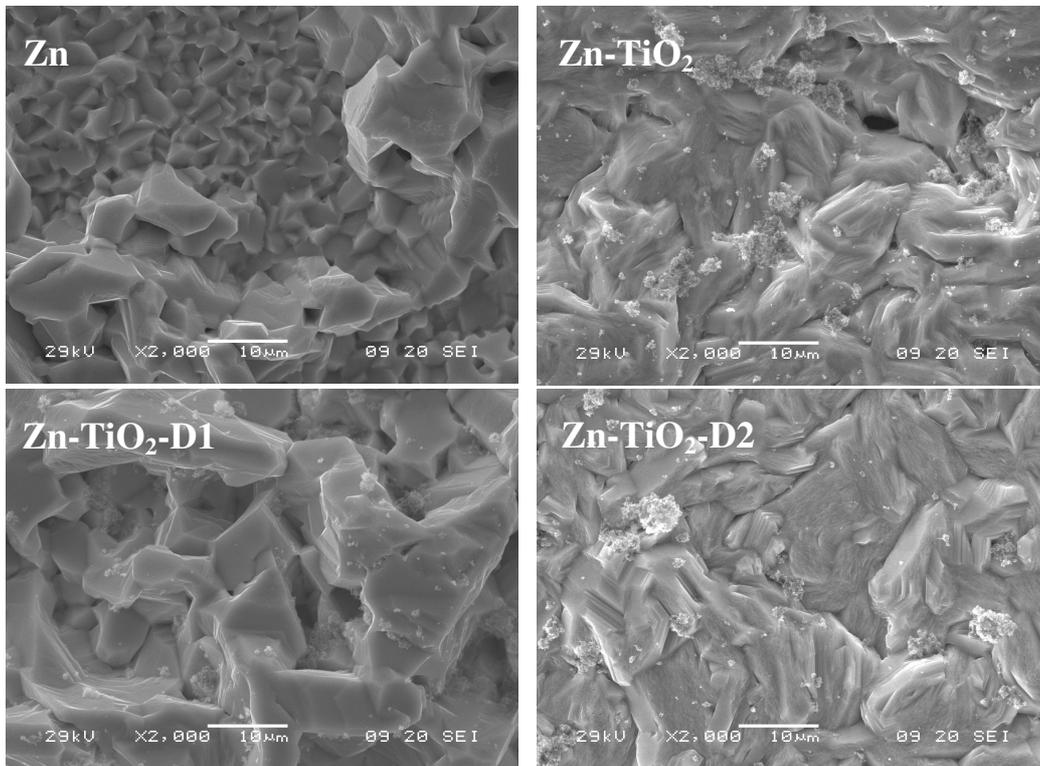


**Figure 4.21:** Images MEB×100 des dépôts obtenus en absence ou en présence des particules (5 g/l  $\text{TiO}_2$ ) et en absence ou en présence des dispersants D1 ou D2 en concentration de 0,5 % (masse de dispersant/masse de particule).

L'ajout des particules dans le bain de zincage a conduit à un dépôt plus fin et homogène en comparaison avec le dépôt de zinc sans particules. L'ajout du dispersant D1

dans le bain conduit à un dépôt plus rugueux que celui Zn-TiO<sub>2</sub> et aussi que celui de Zn-TiO<sub>2</sub>-D2, mais plus fin que celui de Zn. Dans le cas du dispersant D2, le dépôt est plus fin mais on observe la présence des petits trous dans le dépôt.

Dans la figure 4.22 sont présentées les images MEB à un agrandissement de 2000 fois, qui nous a permis de voir mieux les différences morphologiques des dépôts.



**Figure 4.22:** Images MEB×2000 des dépôts obtenus en absence ou en présence de 5 g/l particules de TiO<sub>2</sub> et en absence ou en présence des dispersants D1 et D2 en concentration de 0,5 % (masse de dispersant/masse de particule).

Les images MEB réalisées pour les dépôts en présence des particules de TiO<sub>2</sub> ont mis en évidence, à côté des changements morphologiques, aussi la présence des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sous la forme des petites points blanc qui sont distribuées dans tout le dépôt et assez uniformément. On peut observer que leur taille se modifie en fonction de la présence ou l'absence du dispersant et aussi en fonction du type de dispersant. Ainsi, pour le dépôt Zn-TiO<sub>2</sub>, on voit la présence des petites particules de TiO<sub>2</sub>, mais aussi la présence des agglomérats. L'ajout du dispersant D1 dans le bain de zincage a influencé la taille des particules de TiO<sub>2</sub>, qui sont plus petites dans ce cas. Au contraire, le dispersant D2 n'as pas eu le même effet sur la taille des particules, le dépôt Zn-TiO<sub>2</sub>-D2 étant comparable au celui de Zn-TiO<sub>2</sub>.

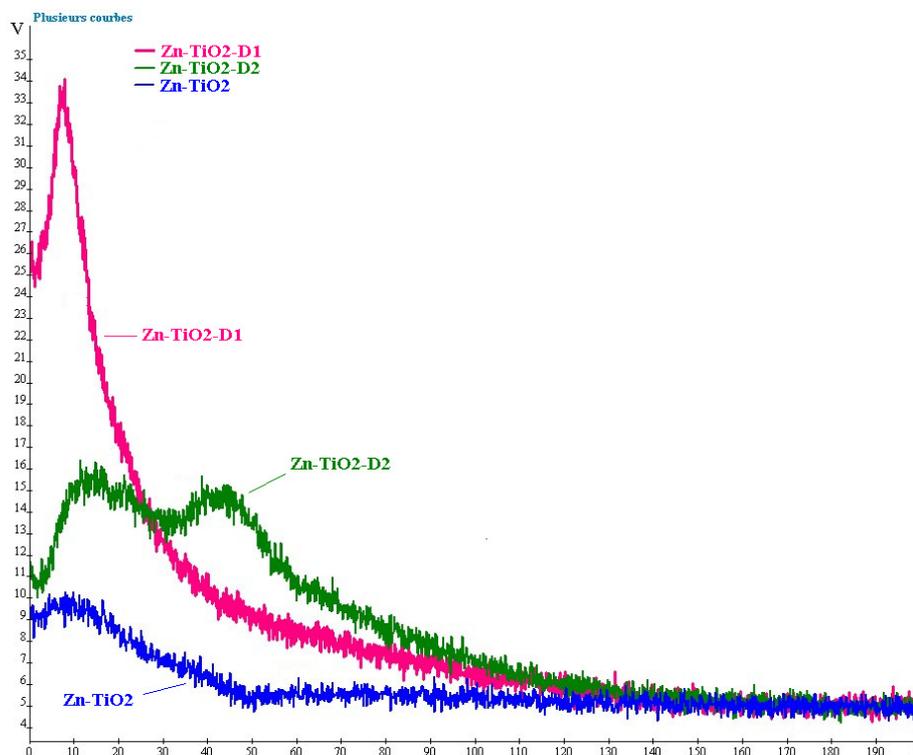
### En conclusion:

- (i) la présence des particules de  $\text{TiO}_2$  a été mise en évidence dans les dépôts de Zn;
- (ii) en absence des dispersants, la présence des particules dans le bain conduit à des dépôts plus fins qu'en leur absence, mais qui présentent des agglomérats de  $\text{TiO}_2$ ;
- (ii) en présence simultanée des dispersants et des particules de  $\text{TiO}_2$ , les dépôts présentent une granulation moins fine qu'en présence des dispersants seuls, mais la répartition des particules de  $\text{TiO}_2$  incorporés est plus uniforme qu'en absence des dispersants;
- (iv) en présence du dispersant D2, les agglomérats de  $\text{TiO}_2$  sont de plus grandes dimensions qu'en présence de D1.

#### 4.4.2.3. Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

Après avoir analysé les dépôts par MEB et d'avoir mis en évidence la présence de  $\text{TiO}_2$  à la surface des dépôts, nous avons réalisé des analyses SDL pour voir la distribution du Ti dans la profondeur des dépôts en fonction de la composition du bain et pour voir si la présence des dispersants influence l'incorporation du Ti.

Dans la figure 4.23 sont présentés les profils SDL du Ti dans les dépôts Zn- $\text{TiO}_2$  obtenus en présence ou en absence des dispersants D1 et D2 0.5 %.



**Figure 4.23:** Profil SDL du Ti dans les dépôts Zn- $\text{TiO}_2$  en présence ou en absence des dispersants (D1 et D2 à 0.5%).

On observe une meilleure incorporation du Ti dans le dépôt en présence des dispersants qu'en leur absence. Dans tous les cas, la distribution du Ti dans les dépôts n'est pas uniforme, le Ti étant présent plus à la surface et moins dans l'épaisseur. Le dispersant D1 augmente l'incorporation du Ti dans le dépôt, mais toujours à la surface et moins dans l'épaisseur. Au contraire, en présence du dispersant D2, on observe une incorporation plus faible du Ti dans le dépôt en comparaison avec le dispersant D1, mais la distribution est plus uniforme dans l'épaisseur.

Les mêmes observations peuvent être tirées des figures 4.24-4.78.

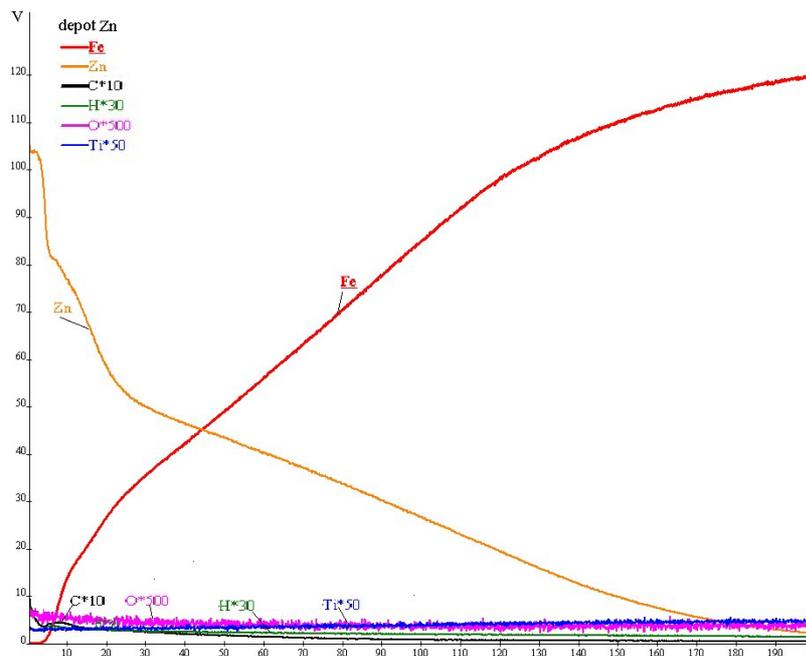


Figure 4.24: Profil SDL du dépôt Zn.

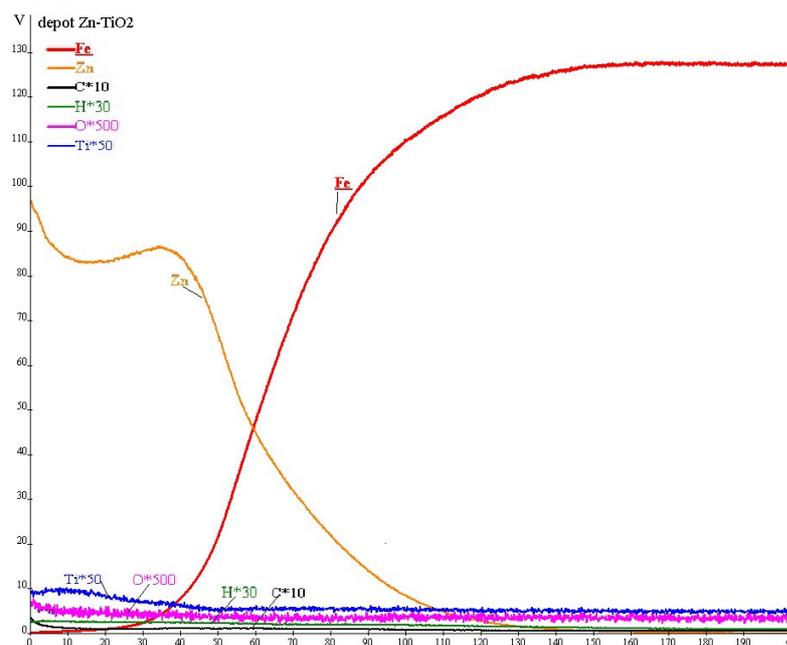


Figure 4.25: Profil SDL du dépôt Zn-TiO<sub>2</sub>.

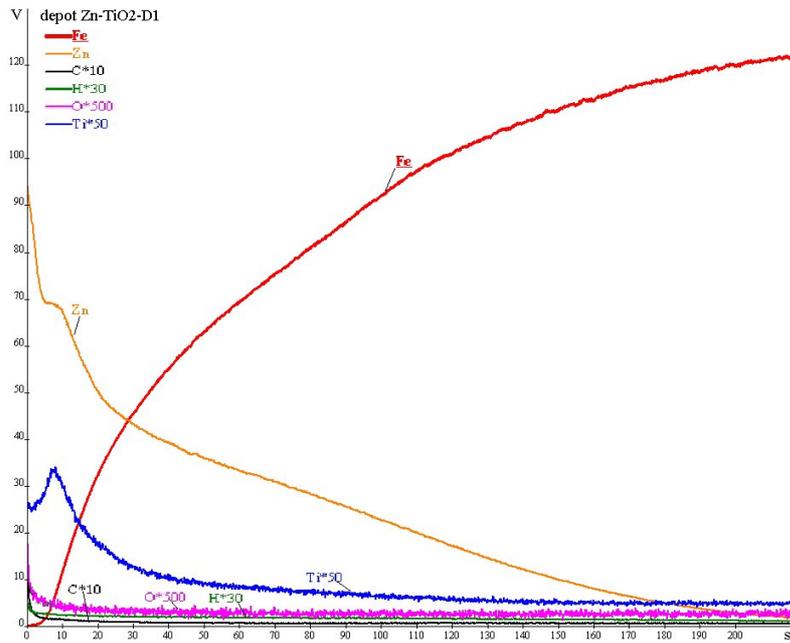


Figure 4.26: Profil SDL du dépôt Zn-TiO<sub>2</sub>-D1.

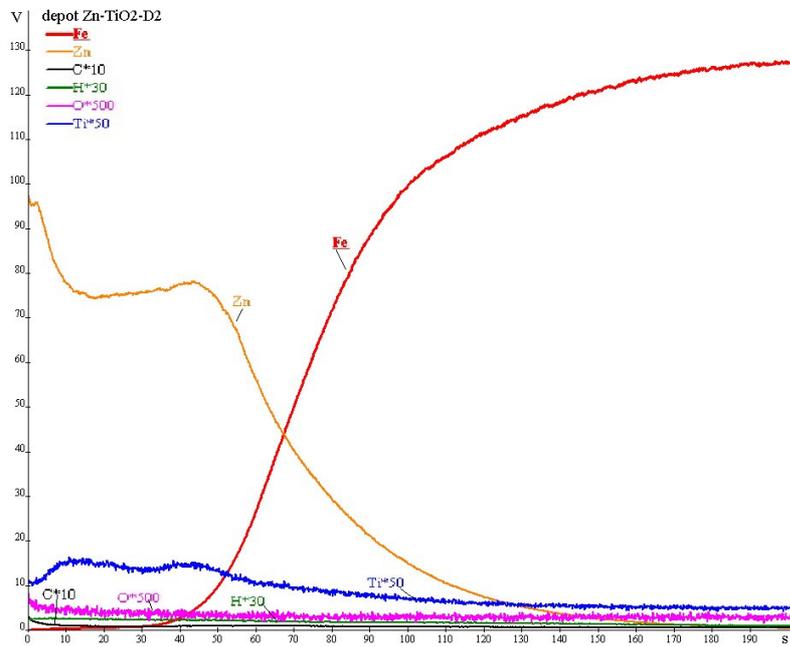


Figure 4.27: Profil SDL du dépôt Zn-TiO<sub>2</sub>-D2.

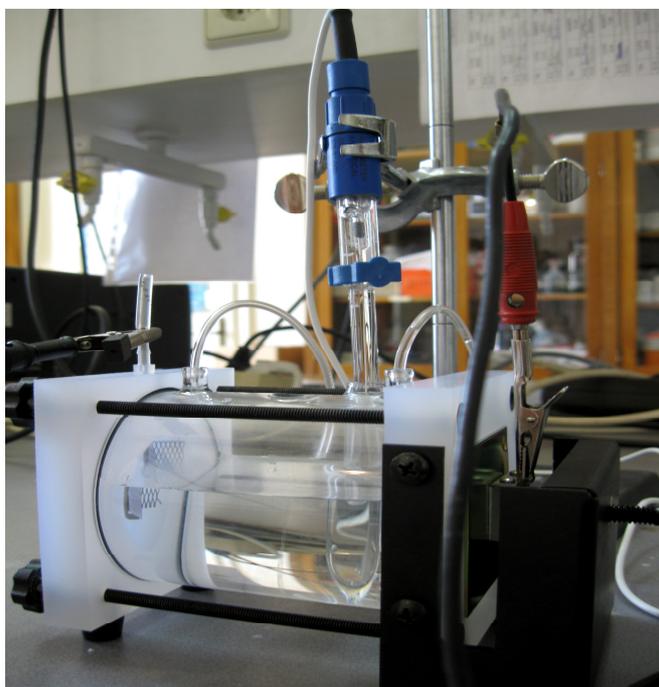
## 4.5. Caractérisation électrochimique des dépôts

Pour avoir une image complète sur l'effet des dispersants D1 et D2 sur les caractéristiques des dépôts composites Zn-TiO<sub>2</sub>, nous avons réalisé des études de corrosion pour évaluer la résistance à la corrosion de ces dépôts.

Les méthodes utilisées pour l'investigation de la cinétique du processus de corrosion de dépôts composites ont été en particulier l'interprétation Tafel des courbes de polarisation et la chronopotentiométrie.

Pour la réalisation des mesures électrochimiques de corrosion (potentiel en circuit ouvert et courbes de polarisation) nous avons utilisé un potentiostat Autolab-PGSTAT 10, (Eco Chemie BV, Utrecht, Netherlands) assisté par un ordinateur et une cellule électrochimique avec trois électrodes: l'électrode de travail en acier (OL37) couverte avec le dépôt composite Zn-TiO<sub>2</sub>, l'électrode de référence Ag/AgKCl/KCl<sub>sat.</sub> et la contre électrode – une plaque en Pt. Les dépôts étudiés ont été les dépôts de Zn avec particules de TiO<sub>2</sub> obtenus en présence ou en absence des dispersants D1 ou D2.

Les trois électrodes ont été introduites dans la solution corrosive (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 g/l (pH 3) suivant l'arrangement présenté dans la figure 4.28.



*Figure 4.28: Montage utilisé pour les études de corrosion.*

### 4.5.1. Potentiel en circuit ouvert (OCP)

Avant les mesures de polarisation nous avons enregistré le potentiel en circuit ouvert, pendant 1 h, jusqu'à ce qu'il se stabilise.

Les valeurs du potentiel en circuit ouvert sont présentées dans le tableau 4.2. Un effet positif des dispersants dans le bain de zincage se traduira par le déplacement des valeurs du OCP vers des valeurs plus positives que dans le cas de leur absence.

**Tableau 4.2:** Valeurs du potentiel en circuit ouvert pour la corrosion des dépôts de zinc, obtenus en présence ou en absence des particules de  $TiO_2$  et des dispersants D1 ou D2; solution corrosive, 0.2 g/l  $(NH_4)_2SO_4$ , (pH 3).

Dépôt	OCP V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>sat.</sub>
Zn	-0.920
ZnTiO <sub>2</sub>	-0.930
ZnTiO <sub>2</sub> D1(0,5%)	-0.907
ZnTiO <sub>2</sub> D2(0,5%)	-0.950

Si on compare les dépôts préparés en présence des deux dispersants, D1 et D2, on observe que le dispersant D1 déplace le potentiel vers des valeurs plus positives par rapport aux dépôts de ZnTiO<sub>2</sub>. Au contraire, le dispersant D2 déplace le potentiel vers de valeurs plus négatives ce qui peut nous indiquer une interaction avec la réaction cathodique (la réduction de l'oxygène).

Parce que les valeurs du OCP ne sont pas suffisantes pour conclure quel est le dépôt avec la meilleure résistance à la corrosion, nous avons effectué aussi des mesures de polarisation dans la même solution corrosive pour déterminer la résistance de polarisation et les paramètres cinétiques du processus de corrosion en utilisant la méthode de Tafel.

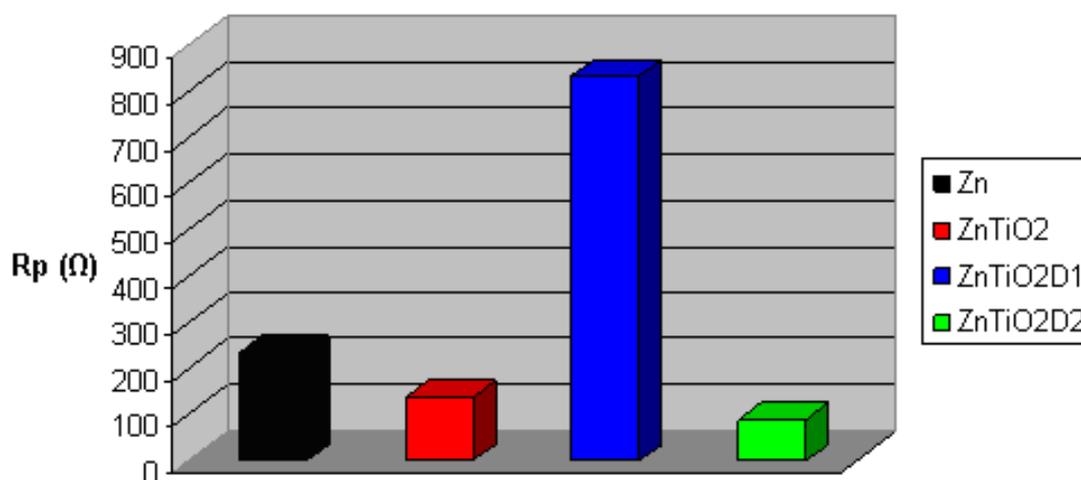
### 4.5.2. Détermination des paramètres caractéristiques du processus de corrosion. Courbes de polarisation.

Les mesures de polarisation ont été réalisées sur les mêmes échantillons sur lesquels nous avons enregistré le OCP pendant 1h, sans sortir l'échantillon de la solution, dans un

domaine de potentiel soit de +/- 20 mV soit +/- 200 mV versus une valeur stable du potentiel (OCP).

#### 4.5.2.1. Détermination de la résistance à la corrosion

Pour déterminer la résistance à la corrosion nous avons enregistré les courbes de polarisation dans le domaine de potentiel de +/- 20 mV vs. OCP et nous avons calculé l'inverse de la pente obtenue par la linéarisation des courbes. Les valeurs des résistances de polarisation pour les différents dépôts sont présentées dans la figure 4.29.



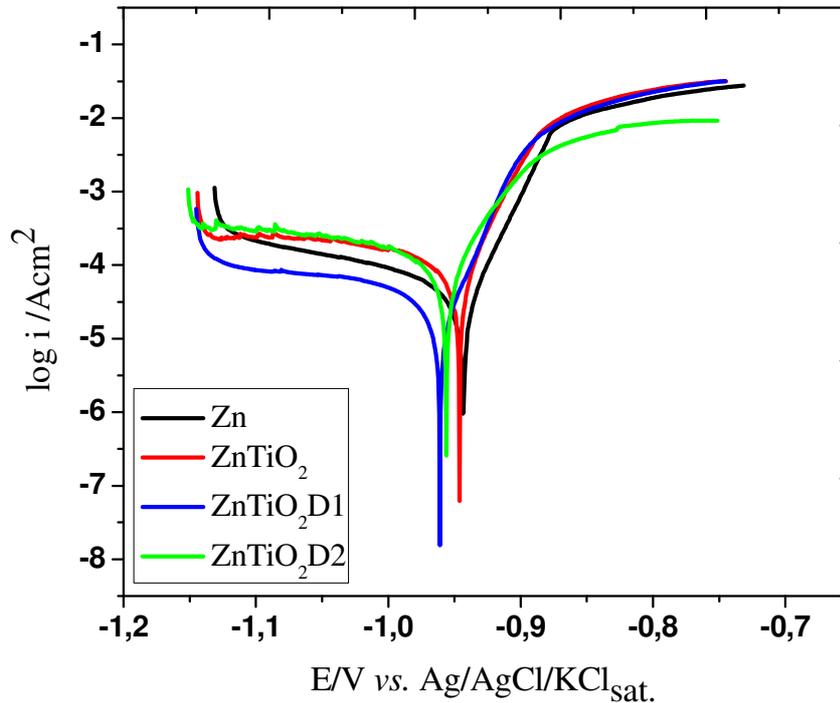
**Figure 4.29:** Résistance à la polarisation pour les dépôts de zinc en présence des particules de  $TiO_2$  et en présence ou en absence des dispersants D1 ou D2 (0,5%). Solution: 0.2 g/l  $(NH_4)_2SO_4$  (pH 3);  $v = 0.166$  mV/s.

On peut observer que la résistance de polarisation ( $R_p$ ) la plus grande est enregistrée dans le cas des échantillons préparés dans les bains qui contiennent le dispersant D1 à côté du  $TiO_2$ , et la résistance la plus petite correspond aux échantillons obtenus en présence du dispersant D2. C'est évident que la nature du dispersant est importante en ce qui concerne l'incorporation des particules et, par conséquent, les propriétés anticorrosives des dépôts résultants.

#### 4.5.2.2. Détermination des paramètres cinétiques du processus de corrosion

L'enregistrement des courbes de polarisations dans le domaine plus large de +/- 200 mV vs. OCP nous a permis de déterminer les paramètres cinétiques du processus de corrosion

en utilisant la méthode Tafel d'interprétation. Les échantillons et la solution de ont été les mêmes que ceux des mesures de polarisation.



**Figure 4.30:** Courbes de polarisation à +/- 200 mV vs. OCP des dépôts de zinc avec particules de  $\text{TiO}_2$ , obtenus en absence ou en présence des dispersants D1 ou D2, dans une solution de 0.2 g/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (pH 3); vitesse de balayage 0,166 mV/s.

Une comparaison entre les courbes de polarisations obtenues sur les trois dépôts a mis en évidence un comportement différent en fonction du type de dispersant utilisé. On observe que le dispersant D1 influence plutôt le processus cathodique (la réduction de l'oxygène), tandis que le dispersant D2 a une influence plus forte sur le processus anodique, ce qui démontre, une fois de plus, l'importance de la nature chimique du dispersant pour le mécanisme de corrosion du dépôt obtenu en sa présence (fig. 4.30).

L'interprétation des courbes de polarisation dans la forme logarithmique par régression non-linéaire nous a permis d'obtenir les paramètres cinétiques du processus de corrosion et les valeurs sont présentées dans le tableau 4.3.

**Tableau 4.3:** Valeurs des paramètres de corrosion du zinc en absence ou en présence des particules de  $TiO_2$  et des dispersants D1 ou D2, calculés par la régression non-linéaire des courbes de polarisation.

Dépôt	$E_{cor}$ (V)	$i_{cor}$ ( $A/cm^2$ )* $10^5$	$-b_c$ ( $V^{-1}$ )	$b_a$ ( $V^{-1}$ )
Zn	-0.943	1,99	0.06	0.025
ZnTiO <sub>2</sub>	-0.946	5.02	0.08	0.027
ZnTiO <sub>2</sub> D1(0,5%)	-0.961	1.31	0.06	0.025
ZnTiO <sub>2</sub> D2(0,5%)	-0.956	6.08	0.09	0.036

Par rapport au dépôt de Zn pur, les dépôts ZnTiO<sub>2</sub> présentent une vitesse plus grande de corrosion ( $i_{cor}$  plus élevée) ce qui peut être expliqué par la répartition non-uniforme des nanoparticules dans le dépôt (fig. 4.24), qui pourrait déterminer l'apparition des défauts dans le réseau cristallin qui se comportent comme des sites de corrosion. Cette situation est due aussi à l'absence des agents de brillantage dans le bain utilisé pour l'obtention des échantillons, agents qui ne manquent pas dans les bains industriels (voir le chapitre 3.1.1).

Pour les dépôts Zn-TiO<sub>2</sub> obtenus en présence du dispersant D1 on observe une diminution de la densité de courant de corrosion et dans le cas du dispersant D2 une augmentation par rapport au dépôt Zn-TiO<sub>2</sub>. Il semble que D1 agit comme un agent de nivellement ou de brillantage, ce qui n'est pas le cas du dispersant D2 (la spécificité des agents de brillantage utilisés dans la galvanotechnique est un fait reconnu).

La plus petite valeur du courant de corrosion observée dans le cas des dépôts Zn-TiO<sub>2</sub>-D1 peut être expliquée par la répartition plus uniforme des particules de TiO<sub>2</sub> dans le dépôt (voir la fig.4.24) et la concentration plus forte de Ti présente à la surface du dépôt (fig.4.25). Les résultats sont en concordance avec les valeurs des résistances de polarisation déterminées antérieurement.

En conclusion, les résultats électrochimiques concernant le comportement à la corrosion des dépôts de zinc avec particules de TiO<sub>2</sub>, en présence des dispersants D1 ou D2 ont montré une meilleure résistance à la corrosion en présence du dispersant D1 dans le bain. D'autre part, en présence du dispersant D2, la résistance diminue même en comparaison avec le dépôt Zn-TiO<sub>2</sub>.

## 4.6. Conclusions

- Les études sur l'influence du pH sur la stabilité des suspensions ont montré que dans les conditions du bain de zincage où le pH est à 5, les suspensions sont à la limite de leur stabilité. En temps, les particules de  $\text{TiO}_2$  ont tendance à s'agglomérer et par conséquent, pour augmenter la stabilité des nanoparticules en temps, l'utilisation des dispersants est nécessaire;
- L'étude de trois dispersants anioniques, D1, D2 et D3 a mis en évidence plusieurs effets sur les caractéristiques des suspensions de particules:
  - en présence des dispersants D1 et D2, la transmittance reste près de 100 %, indiquant une faible interaction des dispersants avec le bain.
  - en présence du dispersant D3 on constate une diminution de la transmittance avec l'augmentation de la concentration du dispersant dans le bain, à cause de ses interactions avec le bain de zincage, par conséquent, ce dispersant a été exclu de nos études cinétiques ;
  - La concentration des dispersants a une influence importante sur la stabilité des suspensions: à des faibles concentrations (0.5%), D1 et D2 ne diminuent pas la vitesse de sédimentation avant qu'elle se stabilise après environ 30 minutes, tandis qu'à de plus grandes concentrations, les dispersants permettent une stabilisation des suspensions même après environ 100 minutes.
- Les analyses morpho-structurelles par MEB, ont mis en évidence un changement dans la morphologie des dépôts en présence des particules de  $\text{TiO}_2$ ; les dépôts sont plus fins et plus uniformes que celles sans particules, mais, en absence des dispersants, leur structure montre la présence des agglomérats de  $\text{TiO}_2$
- En présence du dispersant D1, la répartition des particules de  $\text{TiO}_2$  dans la structure du dépôt de zinc est plus uniforme et les agglomérats sont diminués en comparaison avec le dépôt de zinc en présence du  $\text{TiO}_2$  tandis qu'en présence du dispersant D2 la répartition des particules est moins uniforme et on observe la présence des agglomérats.
- Les résultats SDL ont montré que la répartition du Ti dans l'épaisseur du dépôt avec le dispersant D2 est plus uniforme, mais le taux d'incorporation du Ti est plus petite en comparaison avec le dépôt de Zn - $\text{TiO}_2$  en présence du dispersant D1. D'autre part, le dispersant D1 conduit à une incorporation plus forte du Ti à la surface que dans l'épaisseur, ce qui a une influence positive sur la résistance à la corrosion des dépôts.

- Tenant compte des différents aspects étudiés, des avantages et désavantages, on peut considérer que le meilleur dispersant, parmi ceux étudiés, est D1. Pourtant, l'amélioration de la résistance à la corrosion des dépôts Zn-TiO<sub>2</sub> en sa présence est modérée.

## 5. Testes et analyses dans la cellule pilote industrielle

Après avoir établi les conditions optimales de déposition pour les revêtements composites Zn-TiO<sub>2</sub>, notre objectif a été de réaliser les expériences à l'échelle de cellule pilote industrielle, par l'extrapolation des résultats obtenus dans la cellule de laboratoire et de tester la résistance à la corrosion des dépôts obtenus.

Les électrodes ont été obtenues dans une cellule pilote à l'entreprise BETAK S.A. Bistrita et après l'électrodéposition de la couche de Zn ou de Zn-5 g/lTiO<sub>2</sub>, ils ont subi un traitement de passivation, avec des solutions contenant soit Cr<sup>6+</sup>, soit Cr<sup>3+</sup>. Les paramètres expérimentaux pour l'électrodéposition des revêtements composites ont été les suivants :

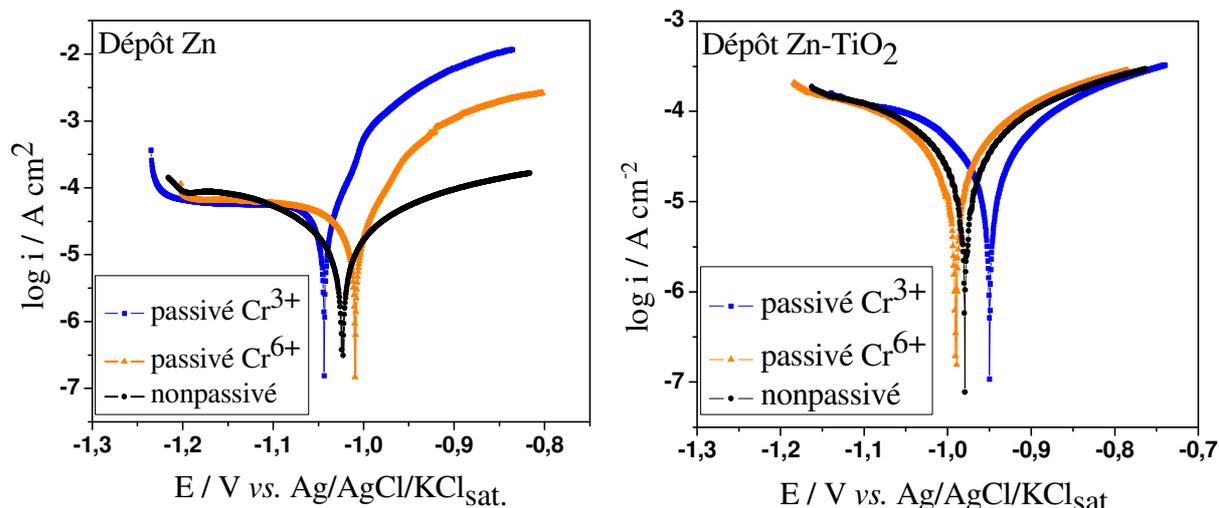
$$i = 1.28 \text{ A/dm}^2; U = 3.5 \text{ V}; t_{\text{déposition}} = 50 \text{ minutes}$$

### 5.1. Étude de la résistance à la corrosion des dépôts

La corrosion des dépôts obtenus dans la cellule industrielle a été étudiée après le traitement de passivation/chromatation, dans une solution de 0.2 g/l (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3). Les électrodes testées dans le laboratoire ont été découpées des électrodes obtenues dans la cellule industrielle et ont eu une surface de 25 cm<sup>2</sup>. Due à la géométrie de la cellule de corrosion utilisée (figure 4.29, chapitre 4.6), de cette surface, seulement une superficie de 0.785 cm<sup>2</sup> a été exposée à la solution corrosive. Pour l'investigation de la cinétique du processus de corrosion des dépôts composites, les méthodes utilisées ont été en particulier la chronopotentiométrie et la voltamétrie hydrodynamique.

#### 5.1.1. Détermination des paramètres caractéristiques du processus de corrosion. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation tracées dans l'intervalle de potentiel +/- 200 mV vs. potentiel en circuit ouvert (fig. 3.6) ont permis d'obtenir, par interprétation Tafel, les paramètres cinétiques du processus de corrosion présentés dans le tableau 5.



**Figure 5:** Courbes de polarisation obtenues dans la solution de 0.2 g/l  $(NH_4)_2SO_4$  (pH 3) pour les dépôts de Zn et Zn-TiO<sub>2</sub> non passivé ou passivé avec Cr<sup>3+</sup> ou Cr<sup>6+</sup>.

**Tableau 5:** Paramètres cinétiques obtenus par la régression non-linéaire des courbes de polarisation des dépôts de Zn et Zn-TiO<sub>2</sub>.

Type de dépôt	Traitement dépôt	E <sub>cor</sub> (V vs. Ag/AgCl)	i <sub>cor</sub> (A/cm <sup>2</sup> ) *10 <sup>5</sup>	-b <sub>c</sub> (V <sup>-1</sup> )	b <sub>a</sub> (V <sup>-1</sup> )
Zn	Non passivé	-1.023	6.14	0.434	0.379
	Passivé Cr <sup>3+</sup>	-1.044	2.99	0.126	0.035
	Passivé Cr <sup>6+</sup>	-1.009	2.43	0.134	0.051
Zn-TiO <sub>2</sub>	Non passivé	-0.979	6.81	0.329	0.248
	Passivé Cr <sup>3+</sup>	-0.950	6.00	0.347	0.203
	Passivé Cr <sup>6+</sup>	-1.006	2.59	0.294	0.044

Il faudrait préciser que, dans le cas des dépôts de Zn pur, on observe la présence d'un palier de diffusion bien évident dans la branche cathodique des courbes de polarisation, ce qui indique un contrôle diffusif prononcé de la réaction cathodique (la réduction de l'oxygène) qui fait difficile l'interprétation des courbes par traitement Tafel. Quant même, des résultats mi-quantitatifs ont été extraits des courbes de polarisation.

Ainsi, un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives dans le cas des dépôts composites Zn-TiO<sub>2</sub> a été mis en évidence, ce qui suggère un ennoblissement du métal par l'incorporation des particules de TiO<sub>2</sub>. Pourtant, contrairement aux attentes,

la présence du  $\text{TiO}_2$  n'a pas améliorée la vitesse de corrosion des dépôts de Zn, probablement du au fait que à échelle pilote, la difficulté de maintenir les particules de  $\text{TiO}_2$  en suspension a déterminé leur agglomération, une incorporation non uniforme dans le dépôt de zinc et, peut-être des défauts de la réseau cristalline.

Les résultats obtenus montrent un comportement à la corrosion différent des dépôts en fonction du type de traitement passivant utilisé. Ainsi, les valeurs les plus petites de la densité de courant de corrosion ont été obtenues en utilisant le traitement avec  $\text{Cr}^{6+}$  pour les deux types de dépôts, Zn pur et Zn- $\text{TiO}_2$ . Pourtant, ce traitement doit être évité, à cause de la toxicité reconnue du  $\text{Cr}^{6+}$ .

Le degré d'incorporation réduit du  $\text{TiO}_2$  dans les électrodes préparées dans la cellule industrielle (mis en évidence par l'analyse de diffraction X) peut être due aux difficultés expérimentales mentionnées ci-dessus (en principal, à la sédimentation des particules et à leur agglomération dans le bain), ce qui détermine une résistance à la corrosion modérée des dépôts composites Zn- $\text{TiO}_2$  obtenues à cette échelle. L'amélioration de cette situation sera envisagée pour le futur.

## CONCLUSIONS GÉNÉRAUX

L'étude concernant la réalisation et la caractérisation des dépôts composites du type Zn $\text{TiO}_2$  a mis en évidence les aspects suivants :

1. L'incorporation des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dans la structure métallique du zinc, mis en évidence par les analyses SEM-EDX, XRD mais aussi par SDL, conduite à un matériel composite, Zn- $\text{TiO}_2$ , qui offre au substrat d'acier une résistance à la corrosion élevée par rapport aux dépôts de Zn pur.

2. La nature et les caractéristiques des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  incorporées dans la matrice métallique influencent les propriétés des dépôts composites obtenus. Dans ces conditions expérimentales,  $\text{TiO}_2$  (Degussa) offre aux dépôts de zinc une protection anticorrosive supérieure par rapport au  $\text{TiO}_2$  (Alfa Aesar). Ces résultats ont été attribués à la taille, mais aussi à la structure cristalline différente des particules.

3. La concentration du  $\text{TiO}_2$  (3, 5 et 10 g/l), dans le bain de zincage influence aussi les propriétés des dépôts composites. De ces trois concentrations de dispersant qui ont été utilisé

la concentration de 5 g/l a été déterminé comme la concentration optimal des nanoparticules. Les dépôts obtenus à cette concentration ont présentés des améliorations concernant la résistance à la corrosion qui est plus grande en comparaison avec les autres concentrations, même après 48 h d'immersion dans le milieu corrosif et de l'aspect de la surface qui est plus uniforme et moins rugueuse. Ça peut être dû aux particules qui interviennent dans le processus de nucléation et cristallisation des dépôts. Dans le cas du dépôt Zn-10g/l TiO<sub>2</sub>, la résistance à la corrosion faible et l'aspect moins uniforme, peut être attribué à la distribution non-uniforme du TiO<sub>2</sub> dans le dépôt, comme résultat de l'agglomération des nanoparticules dans le bain, par la compression de la double couche.

4. En vue de résoudre le problème d'agglomération des particules de TiO<sub>2</sub> dans le bain de zincage, on a réalisé une étude des suspensions de TiO<sub>2</sub> qui indique que la taille des populations de particules, respectif le potentiel zêta des particules dépendent du pH du milieu de dispersion. Environ le pH 7, le potentiel zêta des particules est presque zéro, ce qui détermine l'agglomération des particules, en conclusion l'augmentation de leur taille.

5. Pour augmenter la stabilité des suspensions ont été teste trois dispersants anioniques (un polyéther carboxylate, D1, un polycarboxylate, D2 et un sel polyacrylique, D3). De ces dispersants, seulement D1 et D2 ont été solubles dans le bain de zincage, dans le domaine de concentrations utilisé et qui ont été utilisés dans les études électrochimiques.

6. Du point de vue de la vitesse de sédimentation des particules dans le bain de zincage, il n'y a pas des différences significatives entre les dispersants D1 et D2.

7. Les tests électrochimique effectués dans le bain de zincage en présence des dispersants D1 et D2 on mis en évidence l'effet des dispersants sur le processus de nucléation et cristallisation. Ayant en vue l'aspect, la structure des dépôts et la distribution du Ti dans la profondeur des dépôts, pour réaliser des investigations supplémentaires concernant les suspensions on a choisi le dispersant D1.

8. On a caractérisé les interactions TiO<sub>2</sub>-dispersant et les interactions dispersant-solution d'électrolyte et on a constate ca le dispersant D1 s'adsorbe sur la surface des particules de TiO<sub>2</sub>, ainsi peut être explique l'augmentation de la stabilité des suspensions dans sa présence. Dans le cas d'utilisation du dispersant D1, on a constate une influence de sa concentration sur

la taille des populations des particules et le potentiel zêta du  $\text{TiO}_2$ . À la base des isothermes d'adsorption on a déterminé la concentration du dispersant qui peut être utilisé dans le bain électrolytique.

9. Les expériences préliminaires effectués sur la cellule pilote ont mis en évidence l'effet des particules de  $\text{TiO}_2$  surtout pour les échantillons passivés; le traitement de passivation avec  $\text{Cr}^{6+}$  prouve d'être le plus efficace.

## Bibliographie sélectionnée

1. T.J. Tuaweri, G.D. Wilcox, *Behavior of Zn-SiO<sub>2</sub> electrodeposition in the presence of N,N-dimethyldodecylamine*. Surfaces & Coatings Technology, 2006. **200**: p. 5921.
2. F. Fontenay, L.B. Andersen, P. Moller, *Electroplating and characterisation of zinc composite coatings*. Galvanotechnik, 2001. **92**(4): p. 928.
3. K. Kondo, A.O., Z. Tanaka, *Electrodeposition of Zinc-SiO<sub>2</sub> Composite*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(7): p. 2611.
4. Kh.M.S. Youssef, C.C. Koch, P.S. Fedkiw *Influence of additives and Pulse Electrodeposition Parameters on Production of Nanocrystalline Zinc from Zinc Chloride*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(2): p. C103.
5. K. Raeissi, A. Saatchi, M.A. Golozar, J.A. Szpunar, *Texture and surface morphology in zinc electrodeposits*. Journal of Applied Electrochemistry, 2004. **34**: p. 1249.
6. A. Gomez, M.I. da Silva Pereira, *Zn electrodeposition in the presence of surfactants Part I. Voltammetric and structural studies*. Electrochimica Acta, 2006. **52**: p. 863.
7. P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo, *Electrochemical and AFM study of Zn electrodeposition in the presence of benzylideneacetone in a chloride based acidic bath*. Journal of Applied Electrochemistry, 2005. **35**: p. 217.
8. R.P. Socha, J.F., *Mechanism of formation of silica-silicate thin films on zinc*. Thin Solid Films, 2005. **488**: p. 45.
9. C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, *Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit*. Surface & Coatings Technology, 2006. **201**: p. 371.
10. J.L. Stojak, J. Fransaer, J.B. Talbot, *Review of electrodeposition*. Advances in Electrochemical Science and Engineering, 2001. **7**: p. 19.
11. J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, *Analysis of the electrolytic codeposition of non-brownian particles with metals*. Journal of the Electrochemical Society, 1992. **139**(2): p. 413.
12. A.J. Bard, M. Stratmann, *Semiconductor electrodes and photoelectrochemistry*. In: S. Lich (ed) *Encyclopedia of electrochemistry*. Vol. 6. 2002, Weinheim: Wiley-VCH. 44.
13. A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, M.H. Mendonca, F.M. Costa, *Zn-TiO<sub>2</sub> composite films by pulsed electrodeposition*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2005. **9**: p. 190.
14. B.M. Praveen, T.V. Venkatesha, *Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO<sub>2</sub> composite coatings*. Applied Surface Science, 2008. **254**: p. 2418.
15. A. Hovestad, L.J.J. Janssen, *Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix*. Journal of Applied Electrochemistry, 1995. **25**: p. 519.
16. A. Lozano-Morales, *The Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopowder on Cu Electrodeposition*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**: p. C478.
17. B. Szczygie, M. Kołodziej, *Composite Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings and their corrosion resistance*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(20): p. 4188.
18. B.J. Hwang, C.S. Hwang, *Mechanism of codeposition of silicon carbide with electrolytic cobalt*. Journal of the Electrochemical Society, 1993. **140**(4): p. 979.
19. A. Vlasa, S. Varvara, A. Pop, C. Bulea, L.M. Muresan *Electrodeposited Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings and their corrosion behavior*. Journal of Applied Electrochemistry, 2010. **40**(8): p. 1519.
20. E.S. Chen, G.R. Lakshminarayanan, F.K. Sautter, *The deposition of alumina and titania with copper*. Metallurgical and materials transactions B, 1971. **2**(4): p. 937.

21. J. Fustes, A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, *Electrodeposition of Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite films—effect of bath composition*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008. **12**: p. 1435.
22. A.V. Pop, A. Vlasa, S. Varvara, B. David, C. Bulea, L.M. Muresan *Structural and electrochemical characterization of Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings electrodeposited on steel*. Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications, 2009. **3**(12): p. 1290.
23. H.P. Klung, L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*. Vol. 2. 1974, New York: J. Wiley & Sons Inc.
24. D. Balzar, *Profile fitting of X-ray diffraction lines and Fourier analysis of broadening*. Journal of Applied Crystallography, 1992. **25**: p. 559.
25. Th. Kehagias, Ph. Komninou G. Nouet, P. Ruterana, Th. Karakostas, *Misfit relaxation of the AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) interface*. Physical Review, 2001. **B 64**: p. 195329-1.
26. A.Vlasa, S. Varvara, C. Bulea, L.M. Muresan. *Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings with improved corrosion resistance*. in *International Conference on ECOMAT*. 2008. Bucharest: Ed. PRINTECH.
27. J.P. Celis, J.R. Roos, *Les perspectives d'avenir des depots composites*. Oberflache-Surface, 1983. **24**(10): p. 352.
28. J. Li, Y. Sun, X. Sun, J. Qiao, *Mechanical and corrosion-resistance performance of electrodeposited coatings by electrodeposition*. Surface & Coatings Technology, 2005. **192**(2-3): p. 331.
29. S. Magaino, M. Soga, K. Sobue, A. Kawaguchi, N. Ishida, H. Imai, *Zinc corrosion in simulated acid rain*. Electrochimica Acta, 1999. **44**: p. 4307.
30. S.C. Chung, S.L. Sung, C.C. Hsien, H.C. Shih, *Application of EIS to the initial stages of atmospheric zinc corrosion*. Journal of Applied Electrochemistry, 2000. **30**: p. 607.
31. C. Cachet, F. Ganne, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart, *EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part I: bulk zinc*. Electrochimica Acta, 2001. **47**: p. 509.
32. V. Barranco, S. Feliu Jr, S. Feliu, *EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part I: directly exposed coatings*. Corrosion Science, 2004. **46**: p. 2203.
33. J.J. Santana Rodriguez, C. Motesdeoca Álvarez, J.E. González González, *EIS characterisation of the layer of corrosion products on various substrates in differing atmospheric environments*. Materials and Corrosion, 2006. **57**: p. 350.
34. A. Vlasa, S. Varvara, L.M. Muresan, *Investigarea coroziiunii acoperirilor compozite Zn-TiO<sub>2</sub> prin spectroscopie de impedanță electrochimică*. Coroziiune și Protecție Anticorozivă, 2009: p. 33.
35. S. Ramalingam, V.S. Muralidharan, A. Subramania, *Electrodeposition and characterization of Cu-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009. **13**: p. 1777.
36. G. Parida, D. Chaira, M. Chopkar, A. Basu, *Synthesis and characterization of Ni-TiO<sub>2</sub> composite coatings by electro-co-deposition*. Surface & Coatings Technology, 2011. **205**: p. 4871.
37. A. Gomez, T. Frade, *Studies on the stability of Zn and Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings prepared by pulse reverse current*. The Electrochemical Society, 2010. **1001**: p. 857.
38. H.-J. Butt, M. Kappl, *Surface and Interfacial Forces*. PHYSICS TEXTBOOK. 2010, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
39. B. Dobbias, X. Qiu, W. von Rybinski, *Solid-Liquid Dispersions*. Surfactant Science. Vol. 81. 1999, New York: Marcel Dekker, Inc.

40. A. Abdel Aal, M.A. Barakat, R.M. Mohamed, *Electrophoreted Zn-TiO<sub>2</sub>-ZnO nanocomposite coating films for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol*. Applied Surface Science, 2008. **254**: p. 4577.
41. [www.malvern.co.uk](http://www.malvern.co.uk) (lecture *Dispersion Stability and Zeta Potential*).
42. D.C. Henry, *The cataphoresis of suspended particles. Part I - The equation of cataphoresis*. Proceedings of the Royal Society of London A, 1931. **133**: p. 106.
43. R.J. Hunter, *Foundation of colloid science*. 2001, New York: Oxford University Press.
44. M. von Smoluchowski, *Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs*. Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie, 1903. **8**: p. 182.
45. E. Kissa, *Dispersions: Characterization, Testing, and Measurement*. 1999: Marcel Dekker, Inc.

## Publications issues du travail

### Articles

1. A. Vlasa, S. Varvara, C. Bulea, L.M. Muresan, *Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings with improved corrosion resistance*, Proceedings of the International Conference on ECOMAT, Ed. PRINTECH, Bucharest, ROMANIA, ISBN 978-606-521-079-0, 102 (2008).
2. A. Vlasa, S. Varvara, L.M. Muresan, *Investigarea coroziunii acoperirilor compozite Zn-TiO<sub>2</sub> prin spectroscopie de impedanță electrochimică*. Coroziune și Protecție anticorozivă, vol. IV (3), 33 (2009).
3. A. Pop, A. Vlasa, S. Varvara, B. David, C. Bulea, L.M. Muresan, *Structural and electrochemical characterization of Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings electrodeposited on steel*. J. Optoelectron. Adv. M., 3(12), 1290 (2009).
4. A. Vlasa, S. Varvara, A. Pop, C. Bulea, L.M. Muresan, *Electrodeposited Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings and their corrosion behavior*. J. Appl. Electrochem., 40(8), 1519 (2010).

### Communications

1. A. Vlasa, S. Varvara, C. Bulea, L.M. Muresan, *Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings with improved corrosion behavior obtained by electrolytic codeposition*. 59<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Sevilla, SPAIN, 7-12 Sept. 2008 (poster).
2. A. Vlasa, S. Varvara, C. Bulea, L.M. Muresan, *Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings with improved corrosion resistance*. The first edition of the International Conference on ECOMAT, Bucuresti, ROMANIA, 25-26 sept. (2008) (poster).

3. A. Vlasa, S. Varvara, C. Bulea, L.M. Muresan, *Caracterizarea morfo-structurala si electrochimica a unor acoperiri nanocompozite Zn-TiO<sub>2</sub>*. A III-a Conferinta Nationala cu Participare Internationala. Corozioane si Protectie Anticoroziva, Tihuta, ROMANIA, 23-25 Oct. (2008) (communication orale).
4. A. Vlasa, S. Varvara, L.M. Muresan, *L'Étude de la corrosion des dépôts nanocomposites de Zn-TiO<sub>2</sub> par spectroscopie d'impédance électrochimique*. XIV<sup>ème</sup> édition des Journées d'Electrochimie, Sinaia, ROUMANIE, 6-10 Juillet (2009) (poster).
5. A. Vlasa, S. Varvara, C. Bulea, L.M. Muresan, *Investigarea coroziei acoperirilor compozite Zn-TiO<sub>2</sub> prin spectroscopie de impedanță electrochimică*. A IV-a Conferinta Nationala cu Participare Internationala. Corozioane și Protecție anticorozivă, Cluj-Napoca, ROMANIA, 24-26 Sept. (2009) (communication orale).
6. A. Vlasa, C. Filiatre, L.M. Muresan, *Effect of dispersants on the stability of TiO<sub>2</sub> suspensions used in electrodeposition of ZnTiO<sub>2</sub> nanocomposites*. 2<sup>nd</sup> Regional Symposium on Electrochemistry - South-East Europe Belgrade, SERBIA, 6-10 June (2010) (poster).
7. A. Vlasa, C. Filiatre, L.M. Muresan, *Effect of dispersants on the stability of TiO<sub>2</sub> suspensions used in electrodeposition of ZnTiO<sub>2</sub> nanocomposites*. The 5<sup>th</sup> National Conference with International Participation. Corrosion and Anticorrosive Protection, Cluj-Napoca, ROMANIA, 16-18 Sept. (2010) (communication orale).
8. R. Bostan, S. Varvara, A. Vlasa, L.M. Muresan, *Carbon paste electrode for the study of patina originating from the surface of bronze artefacts*. 9<sup>th</sup> ISE Spring Meeting, Turku, FINLAND, Mai (2011) (poster).