

**Nom et Prénom : BA KHALIDOU MAMADOU**

**Date de soutenance : 25/06/2021**

**Directeur de Thèse : CHAHINE ABDELKRIM**

**Sujet de Thèse :**

**MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE PHOSPHATE, TITANE ET NICKEL DE TYPE (70-x)TiO<sub>2</sub>-xNiO-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

**Elaboration, structure, propriétés, durabilité chimique et application au revêtement anticorrosion**

**Résumé :**

L'objectif de ce travail était l'élaboration, l'étude des propriétés thermiques, l'approche structurale, la durabilité chimique en milieu aqueux et application au revêtement anticorrosion des matériaux composites à base de phosphate, titane et de nickel de type (70-x)TiO<sub>2</sub>-xNiO-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. L'étape préliminaire était l'élaboration et la précision de la formulation des verres étudiés. La composition la plus résistante de ces verres a été valorisée en tant que revêtement efficace contre la corrosion de l'acier en milieu alcalin.

Ainsi le nouveau revêtement vitreux performant de composition 57,5TiO<sub>2</sub>-12,5NiO-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été déposés sur un substrat en acier par voie sol-gel, en utilisant la technique de revêtement par centrifugation (spin-coating) pour application comme revêtements anticorrosion. Le comportement à la corrosion des revêtements recuits a été évalué par essai au brouillard salin dans un brouillard alcalin (ASTM B117-85 NSS) de 5% de NaCl à 35 °C pendant 300 h et confirmé par les techniques électrochimique NaCl 3%. Les revêtements et poudres obtenus ont été caractériser par diverses techniques : Analyse thermogravimétrique couplée à un Calorimétrie différentiel à balayage, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à une spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), analyse élémentaire ICP et spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS). La microstructure et l'identification élémentaire a été effectuée par SEM avec analyse EDS et XPS. L'analyse XPS a confirmé que les éléments Ti, Ni, P et O sont présents dans la surface. Les groupes fonctionnels ont été identifiés par analyse FTIR. Enfin, les plaques d'acier revêtues avec le revêtement vitreux de composition 57,5TiO<sub>2</sub>-12,5NiO-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a présenté des propriétés anticorrosion satisfaisantes dans un environnement d'eau de mer simulé. Les résultats de l'étude ont révélés que le revêtement obtenu après le dépôt de six couches du composite 57,5TiO<sub>2</sub>-12,5NiO-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et traité à 450 °C avait un grand impact sur la propriété d'anticorrosion de l'acier. L'efficacité d'inhibition obtenue avec l'acier revêtu avec le composite est de l'ordre de 97%.

Nous nous sommes, ensuite intéressés plus spécifiquement à la caractérisation physico-chimique des verres du système (70-x)TiO<sub>2</sub>-xNiO-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec (0 ≤ x ≤ 12.5) élaboré par la méthode sol-gel qui permet, grâce à ses avantages, d'obtenir un matériau pur et homogène à basses températures. Les verres destinés aux tests de la durabilité chimique ont été élaboré par la méthode classique en utilisant le di-ammonium hydrogène-phosphate, TiO<sub>2</sub> et NiO comme source de phosphate, titane et du nickel respectivement. La structure des verres préparés a été étudiée par ICP-AES, densité, spectroscopie FTIR et RAMAN, XRD, 31P MAS-NMR, DSC, qui ont confirmé la synthèse et la production réussies des verres à base de phosphate via la méthode sol-gel. Nous avons démontré par cette étude qu'un simple traitement thermique à 650°C a permis d'obtenir des verres ayant des propriétés similaires à celles des verres élaborés par fusion à 1250 °C. Ceci met en évidence les avantages de la méthode sol gel. L'étude de la durabilité chimique des verres obtenus a été effectuer dans une eau de pH= 6.11 à 90 °C pendant 30 jours, permettant ainsi de réaliser des tests d'altération accélérés La durabilité chimique des verres étudiés (70-x)TiO<sub>2</sub>-xNiO-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pour x = 0, 5 et 12,5 mol% NiO, s'est nettement améliorée avec l'ajout de NiO. Le taux de dissolution (DR) diminue avec l'ajout de 5 à 12,5 mol% de NiO.

**MOTS-CLES:**

Sol-gel, Revêtements Anti-corrosion, Verres de Phosphates, Durabilité Chimique, MEB-EDX, XPS.

**Abstract :**

The goal of this work was the elaboration, the study of thermal properties, the structural approach, the chemical durability in aqueous medium and application to the anticorrosion coating of composite materials based on phosphate, titanium and nickel type  $(70-x)\text{TiO}_2\text{-xNiO-30P}_2\text{O}_5$ . The preliminary step was the elaboration and precision of the formulation of the glasses studied. The strongest composition of these glasses has been valued as an effective coating against corrosion of steel in alkaline medium.

Thus, the new high-performance vitreous coating of composition  $57.5\text{TiO}_2\text{-12.5NiO-30P}_2\text{O}_5$  was deposited on a steel substrate by sol gel route, using the spin-coating technique for application as anticorrosion coatings. The corrosion behavior of deposited and annealed coatings was studied by salt spray testing in a neutral mist (ASTM B117-85 NSS) of 5% NaCl at 35 °C for 300 h. XPS analysis confirmed that Ti, Ni, P, and O elements are present in the surface. Finally, steel plates coated with  $\text{TiO}_2\text{-NiO-P}_2\text{O}_5$  composite displayed satisfactory anticorrosion properties under simulated seawater environment. The results of the study revealed that the coatings obtained after six layers, of  $57.5\text{TiO}_2\text{-12.5NiO-30P}_2\text{O}_5$  composite and treated at 450 °C had a great impact on the anti-corrosion property of the steel..

A new glasses from the same oxide system based on phosphate, titanium and nickel, replacing titanium with nickel with good chemical durability have been prepared.

We were then more specifically interested in the physicochemical characterization of the  $(70-x)\text{TiO}_2\text{-xNiO-30P}_2\text{O}_5$  system with  $(0 \leq x \leq 12.5)$  developed by the sol-gel method which allows, thanks to its advantages, to obtain a pure and homogeneous material at low temperatures. We have demonstrated through this study that a simple heat treatment at 650 °C has made it possible to obtain glasses with properties similar to those of glasses produced by fusion at 1250 °C. This highlights the advantages of the sol gel method. The study of the chemical durability of the glasses obtained was carried out in water of pH = 6.11 at 90 °C for 30 days, thus enabling accelerated weathering tests to be carried out. The results obtained showed that these glasses have great resistance because the dissolution rates are very low in the order of  $10^{-7}$  g /cm<sup>2</sup>\*h.

**KEY WORDS:**

Sol-gel, Anti-corrosion Coatings, Phosphate glasses, Chemical durability, MEB-EDX, XPS.