



Préparation par procédé sol-gel et caractérisation de revêtements composites à base de phosphate-cérium-titane pour la protection contre la corrosion

Moussa Sy¹, Khalidou Ba¹, Moustapha Moine², Johan G. Alauzun³, Aliou Barry¹

¹ Laboratoire de Chimie des Matériaux (ChiMat) Université de Nouakchott (UN) - Nouakchott – Mauritanie

² Laboratoire Génie Chimique & Génie des Procédés (GCGP) Institut Supérieur des Métiers de l'Énergie (ISME) Groupe Polytechnique Nouakchott- Mauritanie

³ UMR 5253, CNRS, UM, ENSCM, Equipe Chimie Moléculaire et Organisation du Solide, Institut Charles Gerhardt, Lieu Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France

Infos

Received: 31 January 2024
Accepted: 24 November 2024

Keywords

Sol-gel, Phosphate, Titan, Cerium, anticorrosion

Mots clés

Sol-gel, Phosphate, Titane, Cérium, anticorrosion

Corresponding authors emails:
mousssy995@gmail.com

Abstract - Résumé

Abstract: This study focuses on the synthesis of a novel TiO₂-P₂O₅-Ce₂O₃ composite material using the sol-gel method, which is then applied to a steel substrate through dip coating for anticorrosion applications. Titanium tetraisopropoxide, trimethyl phosphate, and cerium(III) chloride heptahydrate were employed as precursors. The coating was analyzed using various techniques, including FTIR, XRD, and TGA. Research findings indicated that annealing at 450 °C and the application of three, six, and nine layers had varying effects on the anticorrosive properties of the TiO₂-P₂O₅-Ce₂O₃ composite.

Résumé : Le présent travail concerne la synthèse d'un nouveau matériau composite TiO₂-P₂O₅-Ce₂O₃ par la méthode sol-gel déposée sur un substrat en acier à l'aide de la technique de revêtement par immersion (Dip coating) pour une application en revêtement anticorrosion. Le tétra-iso-propoxyde de titane, le phosphate de triméthyle et le chlorure de cérium (III) heptahydraté ont été utilisés comme précurseurs. Le revêtement a été caractérisé par diverses techniques telles que la IRTF, la DRX et l'ATG. Les résultats de l'étude ont révélé que la température de recuit à 450 °C et après trois, six et neuf couches montrent une influence différente sur les propriétés anticorrosion du composite TiO₂-P₂O₅-Ce₂O₃.

1. INTRODUCTION

Avec les avancées des technologies de pointe, les films minces d'oxyde gagnent en importance dans diverses applications (comme les semi-conducteurs, la séparation, la catalyse et la protection chimique) [1-5]. L'amélioration des revêtements pour la protection anticorrosion suscite un vif intérêt dans l'industrie. À cet égard, les matériaux composites phosphatés connaissent une forte expansion en raison de leurs caractéristiques chimiques et de leurs propriétés physicochimiques intéressantes. Les composites phosphorés ont récemment suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés complexes captivantes et ont trouvé des applications en tant qu'agents inhibiteurs de corrosion [6], revêtements résistant aux dépôts. L'adhérence au substrat en présence d'une forte humidité ou d'eau (adhérence en milieu humide) est la principale caractéristique recherchée dans tout revêtement anticorrosion. Les procédés sol-gel sont des techniques utilisées pour déposer des revêtements sur les métaux [7]. Ils offrent une large gamme d'applications et sont respectueux de l'environnement. La technologie sol-gel permet de mettre en œuvre de nombreuses procédures d'application adaptées à l'industrie, en plus des économies d'échelle qu'elle permet. L'objectif de cette étude est la création d'un nouveau composite P₂O₅-TiO₂-Ce₂O₃ en tant que revêtement anticorrosion pour l'acier R35 Q panels. Son but est de préserver l'acier en bon état et d'allonger sa durée de vie.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1. Produits chimiques

Les produits chimiques suivants ont été utilisés dans cette étude sans purification supplémentaire : Tétrahydroxyde de titane [$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, TTIP] avec une pureté de 97 %, Tri-méthyl phosphate [$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$, TMP], et Chlorure de cérium(III) heptahydraté avec une pureté de 99,9 %. Ces produits chimiques ont été achetés chez Sigma-Aldrich. L'isopropanol avec une pureté de 99,9 % et l'éthanol absolu ont été utilisés comme solvants, tandis que l'acide acétique (CH_3COOH) avec une pureté de 99,8 % a également été utilisé. Tous les matériaux utilisés dans cette étude ont été utilisés tels quels sans nécessité de purification supplémentaire.

2.2. Protocole de synthèse

Le processus sol-gel P_2O_5 - TiO_2 - Ce_2O_3 , utilisant une base inorganique, a été combiné avec la méthode de revêtement par immersion suivant la procédure décrite dans nos travaux antérieurs[8]. Le tétrahydroxyde de titane [$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$], l'hexahydrate de cérium(III) ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), et le tri-méthyl phosphate ont été utilisés comme précurseurs pour TiO_2 , Ce_2O_3 , et P_2O_5 , respectivement, pour créer trois solutions de précurseurs distinctes.

Pour synthétiser la solution de TiO_2 , le TTIP (1,5 mL) a été hydrolysé dans de l'alcool isopropylique (8 mL) en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique concentré (CH_3COOH) et en remuant continuellement pendant quelques minutes.

La solution précurseur de P_2O_5 a été préparé en dissolvant 1,2 mL de tri-méthyl phosphate dans 6 mL d'isopropanol, en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique concentré (CH_3COOH), et en remuant continuellement pendant quelques minutes.

Pour la solution précurseur de Ce_2O_3 , 1,3 g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 6 mL d'éthanol absolu comme solvant.

Les trois solutions précurseurs ont été combinées et agitées continuellement pendant 6 heures pour obtenir le sol contenant P_2O_5 - TiO_2 - Ce_2O_3 .

2.3. Préparation du film mince

Le sol obtenu, composé de P_2O_5 - TiO_2 - Ce_2O_3 , a été déposé sur des substrats en acier de type R35 Q Pannel par la méthode de revêtement par immersion. La composition de l'acier utilisé, est la suivante : C : 0,15 ; Mn : 0,60 ; P : 0,03 ; S : 0,035 ; et Fe (balance).

Avant le processus de revêtement, les substrats ont été soigneusement abrasés en utilisant des papiers abrasifs de grains 80, 240, et 1200, en utilisant de l'eau distillée pour le rinçage, et finalement nettoyés avec de l'éthanol et de l'acétone. Les films ont été obtenus sur les substrats en acier après séchage naturel, en utilisant le processus de revêtement par immersion avec un sol composé de P_2O_5 - TiO_2 - Ce_2O_3 .

Les substrats R35 Q Pannel abrasés ont été immergés dans le sol pendant 30 secondes puis retirés à une vitesse de 10 cm/min. Les plaques revêtues ont été laissées à l'air libre à température ambiante (40 °C) pendant 5 minutes. Ce processus a été répété pour former des films à trois, six, et neuf couches.

Les échantillons (substrats) ont ensuite été soumis à un traitement thermique à 450 °C pendant 2 heures pour faciliter la conversion des oxydes et éliminer le solvant et les résidus organiques. Après avoir déposé la solution restante et laissé reposer jusqu'à ce qu'elle se transforme en un gel qui a été séché à 120 °C pendant 24 heures pour obtenir un xérogel. Le xérogel a ensuite été calciné à 450 °C pendant 2 heures en utilisant le même processus que pour les films revêtus. Le produit final obtenu, contenant P_2O_5 - TiO_2 - Ce_2O_3 , apparaît de couleur noire.

2.4. Caractérisation

L'échantillon obtenu par la méthode sol-gel a été caractérisé par des analyses de spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) réalisées en mode ATR à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 1000, enregistrées dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} en mode transmission.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée à l'aide d'un analyseur ATG (sous Air) pour les échantillons synthétisés, en utilisant un NETZSCH STA 449F1. Les échantillons ont été chauffés de 40 à 1000 °C à un taux de 10°C/min.

Les spectres de diffraction des rayons X (DXR) ont été collectés pour évaluer l'état amorphe et détecter toute phase cristalline dans les échantillons, en utilisant un diffractomètre à rayons X Philips X'Pert PRO MPD (Diffractomètre à usages multiples) avec une radiation Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), balayant à un taux de 0.5°/min pour un 2θ allant de 20° à 80°.

L'étude des revêtements anticorrosion, téléphone de marque samsung A32 a été utilisé pour l'acquisition d'images. Les conditions expérimentales pour l'étude anticorrosion, une solution de 5% de NaCl et la température dans l'enceinte de l'appareil est fixé à 37°C.

2.5. Propriété anticorrosion

Les plaques d'aciers ont été recouvertes du composite à l'aide d'un revêtement ensuite le comportement anticorrosion du composite P_2O_5 - TiO_2 - Ce_2O_3 a été évalué à la suite de l'étude assai accéléré au brouillard salin (ASTM B117-85 NSS). L'acier ont été positionné à l'intérieur d'une chambre à 37 °C, et une solution

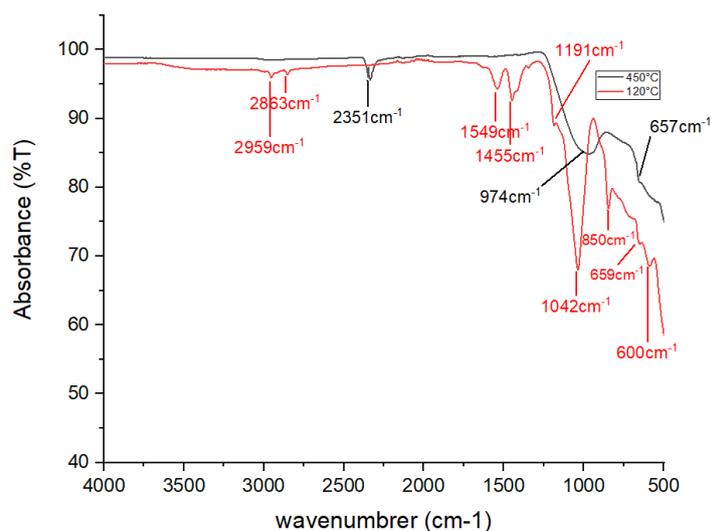


Figure 1: Spectres IRTF d'un échantillon de poudre ayant une composition $57.5\text{TiO}_2\text{-}5\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-}57.5\text{P}_2\text{O}_5$ séché à 120°C pendant 24h et traité thermiquement à 450°C pendant 2h

de chlorure de sodium NaCl 5% (concentration en masse de 50 g L^{-1}) a été pulvérisée en continu par le moyen d'air comprimé pendant une période déterminée à évaluer la résistance à la corrosion.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Analyse des spectres IRTF

Le spectre d'absorption de la poudre avant traitement thermique présente un ensemble de bandes d'absorption. La première à 2959 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations des groupes OH et la deuxième à 2883 cm^{-1} au groupement C-H [4, 9]. Elles disparaissent sous l'effet du traitement thermique à 450°C . Sur le spectre traité à 450°C il y a apparition d'une nouvelle bande à 2351 cm^{-1} qui est due à l'absorption du CO_2 atmosphérique après la décomposition des liaisons des groupements R dans les produits initiaux [10, 11].

Entre $1100 - 1700\text{ cm}^{-1}$ le spectre indique la présence des bandes attribuées à la déformation du groupe OH de l'eau, avec les pics correspondant aux vibrations du groupe COO^- qui disparaissent sous l'effet du traitement thermique à 450°C

Les bandes de fréquence entre 1042 et 850 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement à la vibration d'étirement asymétrique et symétrique de (POP) des chaînes de métaphosphate. Sous l'effet du traitement thermique [12], elle s'élargit et ne présente qu'une seule bande autour de 974 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de l'anion $(\text{PO}_4)^{3-}$ caractéristiques des groupes orthophosphates. La bande d'absorption à 659 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de Ti-O et celle à 600 cm^{-1} est liée au cérium Ce-O.

3.2. Analyse thermogravimétrique de la poudre $\text{TiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

La courbe thermogravimétrie (TG) sur l'échantillon de la poudre $\text{TiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ est présentée sur la figure 2 qui montre trois régions de perte de masse.

La perte de masse totale est égale à 25,25%. La première perte de poids et de 2,86 % comprise entre 25 et 150°C , qui est due à l'évaporation de l'eau.

La deuxième de masse est de 15,58% dans une gamme de températures 150 à 400°C due à l'évaporation et la décomposition des composés organiques.

La troisième perte est de 6,81% qui commencent à 700°C qui est due à la décomposition totale des composés organiques résiduel piégés dans les pores. [10]

3.3. Diffraction des rayons X

La figure 3 présente le spectre de diffraction des rayons X du matériau composite $\text{TiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ calciné à 450°C

3.4. Performance Anticorrosion de $\text{TiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ sur l'acier

Le comportement anticorrosion du composite $\text{TiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ a été étudié à l'aide de la technique du brouillard salin, dans des conditions accélérées simulant un environnement marin. Les résultats des tests de corrosion effectués sur la surface de l'acier nu démontrent qu'après 1 heure d'exposition au brouillard, une corrosion totale se produit, tandis que la surface revêtue de neuf couches du composite $\text{TiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, recuit à 450°C , résiste à la corrosion après 72 heures d'exposition au brouillard salin (figures ci-dessous).

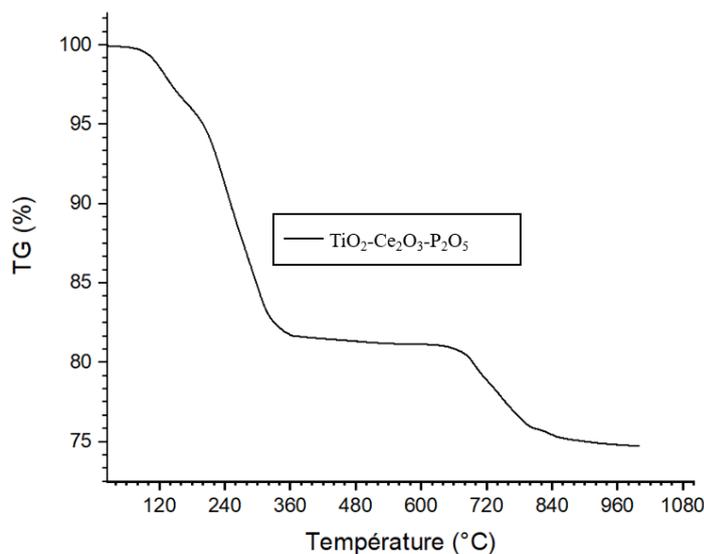


Figure 2: Analyse thermique par ATG de la poudre du composition $\text{TiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

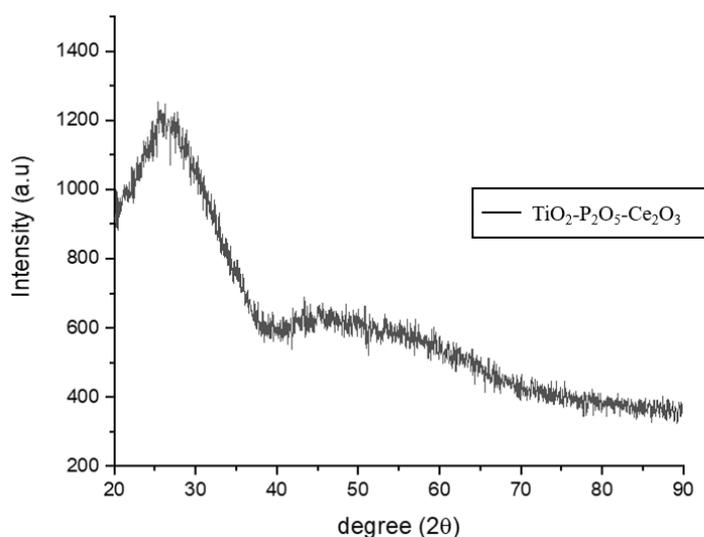


Figure 3: Spectre DXR de la poudre composite $\text{TiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

4. CONCLUSION

Nous avons préparé un matériau composite de type $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Ce}_2\text{O}_3$ puis déposé sur un substrat en acier par la méthode de sol gel en utilisant la méthode de revêtement trempage et retrait suivie d'un traitement thermique à 450 °C.

L'étude par DRX montre que le composé amorphe jusqu'à 450 °C et l'ATG confirme qu'il n'y a de perte qu'aux alentours de 720 °C.

Plusieurs couches de 3, 6 et 9 trempages ont été appliquées sur les substrats et ces revêtements déposés sur l'acier permettent d'améliorer la résistance à la corrosion du substrat dans une solution de NaCl 5% dans un brouillard salin.

Les influences de la composition du revêtement et le nombre de couches appliqué ont été examinés. Le substrat revêtu avec 9 trempages traité à 450°C a pu résister pendant 72h d'exposition lors d'un essai au brouillard salin (ASTM B117-85 NSS) de 5 % de NaCl à 37 °C, tandis que celui non revêtu est corrodé après 1h d'exposition.

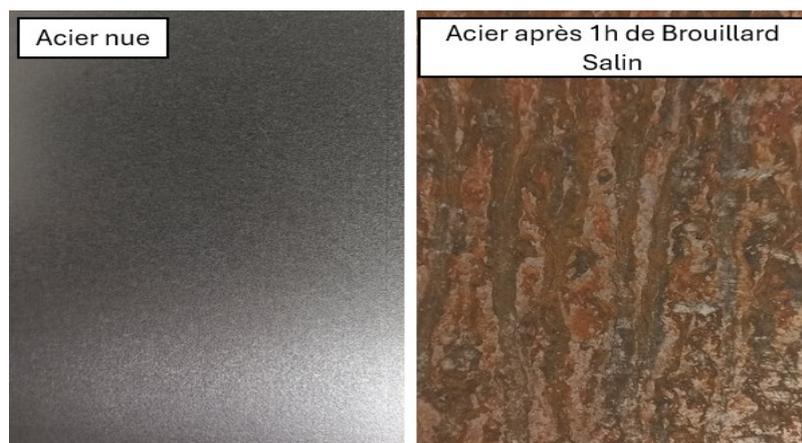


Figure 4: L'acier nu et revêtu avant traitement thermiques avant et après sous brouillard salin

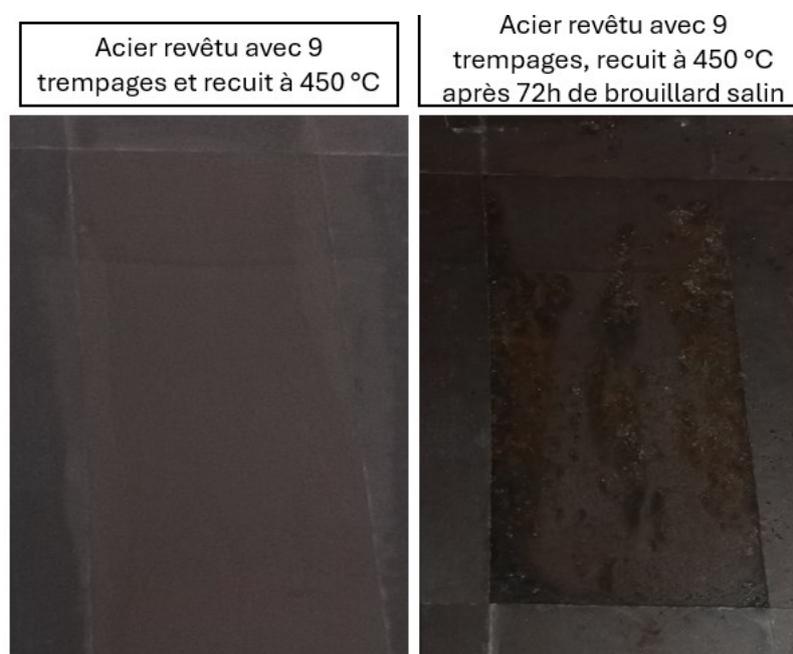


Figure 5: L'acier revêtu traité à 450 °C avant et après brouillard salin

En perspectives, le substrat revêtu sera caractérisé par EDX/MEB afin de déterminer le pourcentage des éléments présents. De plus, des analyses telles que XPS, mesure de l'angle de mouillage (WCA), la morphologie de rugosité, et la microscopie à force atomique (AFM) seront mises en œuvre pour étudier en détail les surfaces revêtues.

Les tests électrochimiques seront réalisés dans une solution de NaCl à 5% afin de compléter les tests de Bouillard salin pour l'évaluation la capacité de protection.

Remerciements

Les auteurs Pr Aliou Hamady Barry, Dr Khalidou Mamadou Ba et Sy Moussa remercient M. Johan Alauzun-ICGM (Chimie Moléculaire et Organisation du Solide, Institut Charles Gerhardt Montpellier) pour son soutien et l'ANRSI financé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et de l'innovation de la Mauritanie et la coopération Française en Mauritanie pour le séjour doctoral en France.

RÉFÉRENCES

- [1] J. Canadell, B. J. Hunt, A. G. Cook, A. Mantecón, et V. Cádiz, « Flame retardance and shrinkage reduction of polystyrene modified with acrylate-containing phosphorus and crosslinkable spiro-orthoester moieties », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, n° 8, (2007), p. 1482-1490, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.017.

- [2] M.-M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasebi, M. R. Alinejad, A. Youssefi, et M. Shokooh-Saremi, « Fe-doped SnO₂ transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: Thermoelectric and p-type conductivity properties », *Solid State Sci.*, vol. 11, n° 1, (2009), p. 233-239, doi: 10.1016/j.solid state sciences. 2008.05.005.
- [3] A. J. Choudhury *et al.*, « Effect of impinging ion energy on the substrates during deposition of SiO_x films by radiofrequency plasma enhanced chemical vapor deposition process », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 22, (2011), p. 7864-7870, doi: 10.1016/j.tsf.2011.05.079.
- [4] M. J. Holgado, V. Rives, et M. S. San Román, « Characterization of Ni-Mg-Al mixed oxides and their catalytic activity in oxidative dehydrogenation of n-butane and propene », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 214, n° 2, (2001), p. 219-228, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00496-3.
- [5] J. M. Jáquez-Muñoz *et al.*, « Corrosion of Titanium Alloys Anodized Using Electrochemical Techniques », *Metals*, vol. 13, n° 3, (2023), p. 476, doi: 10.3390/met13030476.
- [6] A.B. Niyazbekova, T.A. Shakirov, L.I. Baytlesova, N.M. Zhunusbekova, A. I. Niyazbaeva, et G.M. Gubaidullina, « Effect of phosphate nature on the inhibitory capability of phosphate compositions », *Int. J. Biol. Chem.*, vol. 17, n° 1, (2024), p. 134-141, doi: 10.26577/IJBCh2024v17i1-a16.
- [7] K. Ishikawa, E. Garskaite, et A. Kareiva, « Sol-gel synthesis of calcium phosphate-based biomaterials - A review of environmentally benign, simple, and effective synthesis routes », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 94, n° 3, (2020), p. 551-572, doi: 10.1007/s10971-020-05245-8.
- [8] K. Ba, A. Chahine, M. Ebn Touhami, J. G. Alauzun, et A. Manseri, « Preparation and characterization of phosphate-nickel-titanium composite coatings obtained by sol-gel process for corrosion protection », *SN Appl. Sci.*, vol. 2, n° 3, (2020), p. 350, doi: 10.1007/s42452-020-2173-x.
- [9] C.-F. Kao et W.-D. Yang, « Preparation and electrical characterisation of strontium titanate ceramic from titanyl acylate precursor in strong alkaline solution », *Ceram. Int.*, vol. 22, n° 1, (1996), p. 57-66, doi: 10.1016/0272-8842(95)00055-0.
- [10] H. Cheraghi, M. Shahmiri, et Z. Sadeghian, « Corrosion behavior of TiO₂-NiO nanocomposite thin films on AISI 316L stainless steel prepared by sol-gel method », *Thin Solid Films*, vol. 522, (2012), p. 289-296, doi: 10.1016/j.tsf.2012.07.125.
- [11] R. K. Suleiman, « Improved mechanical and anticorrosion properties of metal oxide-loaded hybrid sol-gel coatings for mild steel in a saline medium », *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 12, (2020), p. 1315-1330, doi: 10.1080/01694243.2019.1707583.
- [12] Z. Chu *et al.*, « 3D porous α-Ni(OH)₂ nanostructure interconnected with carbon black as a high-performance gas sensing material for NO₂ at room temperature », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 123, (2015), p. 101760-101767, doi: 10.1039/C5RA17575E.