



**HAL**  
open science

# Apport des nanotechnologies dédié à la performance des systèmes hydrodynamiques

Ali Ahmed Alshehri

► **To cite this version:**

Ali Ahmed Alshehri. Apport des nanotechnologies dédié à la performance des systèmes hydrodynamiques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Polytechnique Hauts-de-France, 2019. Français. NNT : 2019UPHF0011 . tel-03155194

**HAL Id: tel-03155194**

**<https://theses.hal.science/tel-03155194>**

Submitted on 1 Mar 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Thèse de doctorat**

**Pour obtenir le grade de Docteur de**

**l'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE**

Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'Ecole Doctorale est accréditée :  
**Micro et Nanotechnologies, acoustique et télécommunications**

**Présentée et soutenue par Ali Ahmed, ALSHEHRI.**

**Le 03/10/2019, à Valenciennes**

**Ecole doctorale :**

Sciences Pour l'Ingénieur (ED SPI 072)

**Equipe de recherche, Laboratoire :**

Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie - Département Opto-Acousto-Electronique (IEMN DOAE – UMR 8520)

**Apport des Nanotechnologies dédié à la performance des systèmes hydrodynamiques**

**JURY**

**Président du jury**

- KRELLA, Alicja. Professeur, enseignant chercheur. IMP Gdansk Poland.

**Rapporteurs**

- JOUAN, Pierre Yves. Professeur, enseignant chercheur. Université de Nantes

- ELHOUCHE, Habib. Professeur, enseignant chercheur. University of Bisha KSA.

**Examineurs**

- KRELLA, Alicja. Professeur, enseignant chercheur. IMP Gdansk Poland.

- CHAMPAGNE, Philippe. Docteur, maître de conférence. Université UPHF.

**Directeur de thèse :** DOGHECHE, El Hadj. Professeur, enseignant chercheur. Université UPHF.

**Co-directeur de thèse :** KEIRSBULCK, Laurent. Professeur, enseignant chercheur. Université UPHF.



## Table des matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Etat de l'art sur les technologies maritimes .....	5
2. Introduction .....	7
3. Un peu d'histoire marine .....	8
4. Challenges maritimes .....	10
4.1. Corrosion.....	11
4.2. Biofouling.....	12
5. Les surfaces super-hydrophobes (SSH) .....	16
6. Méthodes de préparation .....	22
6.1. Immersion : .....	24
6.2. Hydrothermale :.....	25
6.3. Sol-Gel .....	25
6.4. Revêtements nano-composites : .....	26
6.5. Gravure : .....	27
6.6. Anodisation : .....	27
6.7. Electrodéposition : .....	28
6.8. Lithographie : .....	29
7. Le choix des nanomatériaux .....	30
7.1. L'oxyde de zinc (ZnO) et l'hydrophobicité.....	33
8. Conclusion.....	37
Bibliographie.....	38
Chapitre II : Analyses de revêtements industrielles appliqués au domaine maritime .....	49
1. Introduction .....	51
2. Phase préparatoire .....	53
2.1. Configuration des solutions industrielles actuelles.....	54
3. Caractérisations des solutions technologiques commerciales.....	56



3.1. Analyses statiques par la mesure des angles de contact (WCA)	56
3.2. Analyses dynamiques par la mesure des angles de glissement (SA)	57
3.3. Mesures d'énergie de surface ( $\gamma_s$ )	58
3.4. Analyses dispersive en énergie rayons-X (EDX)	60
3.5. Mesures de rugosité de la surface (Ra)	62
3.6. Analyses de morphologie microscopique	64
3.7. Mesures de vitesse de glissement (SS)	67
3.8. Prix de peinture	75
4. Conclusion	76
Bibliographie	78
Chapitre III : Synthèse, caractérisations et optimisation des surfaces super hydrophobes à base de nanofils de ZnO	81
1. Introduction	83
2. Phase préparatoire	85
3. Préparation des substrats	85
3.1. Nettoyage des substrats	88
4. Elaboration des nanostructures de ZnO	88
4.1. Préparation et dépôt de germes d'oxydes de zinc	88
4.2. Préparation des ZnO nanorods NRs	91
4.3. Préparation de la couche Octadecyltriméthoxysilane	93
5. Caractérisations et résultats	93
5.1. Angles de contact (WCA)	94
5.2. Angles de glissement (SA)	95
5.3. Conclusion	96
5.4. Analyses microscopiques	96
5.5. Conclusion	102
5.6. Géométrie des ZnO NRs	103
5.7. Conclusion sur l'évolution de la géométrie des matériaux	105

6. Conclusion.....	107
7. Optimisation du protocole .....	107
7.1. Introduction du sol gel.....	108
7.2. Caractérisations .....	110
7.3. Conclusion.....	117
7.4. Optimisation de l'étape des germinations.....	117
8. Conclusion.....	119
Bibliographie.....	121
Chapitre IV : Adaptation de la solution ZnO NRs pour le marché, caractérisations et validation.....	123
1. Introduction .....	125
2. Phase préparatoire .....	126
3. Caractérisations .....	128
3.1. Mouillabilité de la surface.....	128
3.2. Morphologie de la surface .....	129
3.3. Microscopie et nanostructures .....	131
3.4. Vitesse de glissement .....	132
3.5. Résultats et discussions .....	134
3.6. Conclusion.....	136
4. Forces hydrodynamiques.....	137
4.1. Phase préparatoire.....	139
4.2. Morphologie de la surface .....	140
4.3. Canal hydraulique.....	142
4.4. Mesures de force de traînée sur le profil NACA .....	144
4.5. Estimation numérique.....	148
4.6. Résultats et discussions .....	149
4.7. Conclusion.....	155
5. Test biofouling .....	156
5.1. Préparation d'échantillons.....	159

5.2. Résultats et discussions .....	161
6. Conclusion.....	165
Bibliographie.....	166
Conclusion Générale et perspectives.....	169

# Introduction Générale

Dans le domaine maritime, actuellement, nous devons faire face de plus en plus à plusieurs défis technologiques et environnementaux. Les bateaux, les offshore pétroliers, les pipelines, les ponts et toutes les structures métalliques maritimes sont exposées à un environnement très sévère, due notamment à l'eau de mer. Le maintien opérationnel des systèmes marins dans cet environnement engendre des dégâts très coûteux comme la corrosion maritime et l'encrassement marin voire le 'biofouling'. D'où la nécessité de trouver des solutions durables et économiques pour faire face à ces défis. Dans notre projet, nous avons pris à bras le corps ce challenge en nous inspirant des solutions que la nature a déjà adaptées. Notamment, la feuille de lotus avec des propriétés naturelles incroyables et ses capacités superhydrophobes qui constitueront pour nous une référence à approcher dans le cas d'une optimisation des procédés de fabrication de revêtement superhydrophobes.

Au niveau de notre stratégie de recherche, nous allons commencer dans le premier chapitre par une veille bibliographique sur les technologies du domaine. Puis dans le deuxième chapitre, nous allons étudier le marché des revêtements utilisés dans le domaine maritime. Nous allons donc analyser les solutions existantes (en terme de structure, de composition, etc...) afin de proposer une solution écologique adaptable aux besoins industriels et validés par des tests en conditions réelles dans le troisième chapitre. Un des objectifs majeurs est d'évaluer les performances hydrodynamiques des systèmes marins par une réduction de la consommation propulsive du bateau. On se propose, dans le quatrième chapitre, d'améliorer la réponse hydrodynamique de la coque traitée contre les forces de traînée engendrées par le frottement fluide mais aussi la réponse bio-fouling de notre solution proposée.

Le point de départ de notre étude réside dans l'analyse de ce qui existe dans le marché, essentiellement des peintures antifouling très coûteuses et peu écologiques. Nous allons comparer trois types de peinture très répandue dans le domaine de la construction maritime : une peinture époxy de base contre la corrosion, une peinture antifouling classique et une peinture antifouling à base de silicone.

Nous proposons par ailleurs de créer des surfaces super-hydrophobes (SSH) sur un alliage d'aluminium (6061) largement utilisé dans l'industrie maritime. Pour cela, nous allons sélectionner l'oxyde de zinc (ZnO) pour ses capacités biologiques et anti-bactériennes. Il s'agit de le synthétiser sous forme de nanomatériau avec une configuration de type nanofils ou nanorods en anglais (NRs) couvrant la surface métallique traitée. L'élaboration est réalisée par la méthode hydrothermale, bien connue pour son efficacité et la facilité d'application. Une dernière couche mince de Octadecyltriméthoxysilane (ODS) est nécessaire pour garantir la création de SSH.

La solution que nous proposons pour le marché est fondée sur l'adaptation de notre protocole (ZnO NRs+ ODS) afin d'être appliquée sur une peinture industrielle anticorrosion. Elle viendra jouer le rôle de couche antifouling super-hydrophobe. On espère alors pouvoir contrôler les forces de traînées fluidiques mais aussi les forces d'accroches biologiques responsables du bio-fouling.

Après l'optimisation et la validation de ce protocole sur des échantillons de petits tailles, adaptés aux conditions du laboratoire, nous allons premièrement, travailler sur un disque cylindrique d'aluminium, peint par une peinture époxy. Nous allons conduire les caractérisations sur le substrat seul, puis le substrat recouvert par la peinture industrielle afin d'appliquer notre solution ZnO complétée par une couche de ODS. Ce test doit donner une image de gain statique et dynamique notamment la vitesse de glissement sur les surfaces avant et après traitement.

Deuxièmement, nous allons expérimenter notre solution sur des profils hydrodynamiques type (NACA-0015), pour comparer les forces de traînée avant et après l'application du revêtement. Le protocole va être validé hydro-dynamiquement sur deux familles de profils en aluminium afin de vérifier l'influence de la rugosité de surface : une famille peinte par 4 types de peintures marines et une seconde famille traitée par 4 niveaux de rugosités sans peinture. Les efforts de traînées mesurées avant le traitement doivent être comparés aux efforts mesurés après traitement sur un profil muni par une peinture antifouling classique. Ce résultat va être validé sur l'ensemble des profils et doit confirmer clairement le gain énergétique apportée par notre solution adaptée aux navires.

Enfin, des caractérisations anti-fouling en mer, dans des conditions réelles, en collaboration avec l'Université Nationale de Singapour (NUS) vont avoir lieu. Nous allons traiter des échantillons d'aluminium pour les immerger en eau de mer, pendant un mois et les comparer avec des échantillons sans traitement. Ces caractérisations vont estimer l'accumulation des couches bio-fouling avant et après l'application de notre solution proposée et solidifier sa position d'utilisations pour les systèmes marins.



# Chapitre I : Etat de l'art sur les technologies maritimes





## 2. Introduction

Le travail dans un environnement très sévère comme la mer, impose plusieurs défis à surmonter. Notamment, la corrosion, l'encrassement marin, la cavitation et la pollution. Nous nous sommes attachés à participer à cette étude scientifique afin de trouver des solutions pour une partie de ces défis.

Dans cette partie, nous avons commencé par faire le constat des avancées technologiques sur les dernières décennies, nous allons dès lors réaliser une veille technologique sur les technologies du domaine maritime avec un état de l'art détaillé sur le sujet : ceci va nous donner une bonne base pour rechercher les innovations possibles.

Nous allons débuter en listant les différents progrès liés au domaine maritime jusqu'à présent. Puis nous allons analyser les avancées technologiques retenues pour résoudre les problèmes associés aux structures dans le domaine marin.

Notre objectif majeur est de trouver une piste de recherche sur laquelle nous allons nous baser pour développer une solution économique et écologiquement fiable.

### 3. Un peu d'histoire marine

Depuis les premiers jours de l'homme sur terre, les activités humaines liées à la mer n'ont pas arrêté de s'accroître. L'homme a commencé par exploiter la mer pour se nourrir avec la pêche, il a utilisé des moyens très modestes comme les lances en pierre, suivi par l'invention des filets afin de les utiliser pour pêcher dans les ruisseaux et les rivières.

Les pirogues (Figure I-1) développées par plusieurs civilisations de l'âge de pierre [1], ont été à l'origine d'avancées majeures dans ce secteur et ont marqué les grands débuts de l'industrie maritime d'aujourd'hui. L'industrialisation marine a été marquée par le premier chantier naval mésolithique, découvert sur l'île de Wight en Grande-Bretagne [2].



Figure I-1 : Photo de pirogue très ancienne - Photo de Parc Samara, Amiens, France

Après la pêche, l'homme a utilisé la mer pour se déplacer et établir des routes maritimes de navigation pour échanger les marchandises entre les civilisations voisines. Les premiers bateaux destinés à la haute mer, ont été inventés par les peuples austronésiens, peuples provenant des terres australes, utilisant de nouvelles technologies telles que les multicoques et les voiles pour naviguer. Ces avancées ont permis la propagation rapide des Austronésiens dans les îles des Océans Indien et Pacifique : cette période est connue sous le nom d'expansion austronésienne. Ils ont tracé les bases des routes commerciales maritimes vers l'Asie du Sud et la mer d'Arabie entre environ

1000 et 600 ans avant notre ère, ce qui deviendra plus tard la route de la soie maritime [3].

Aujourd'hui, la construction navale a pris une grande ampleur dans toutes les activités humaines. Ces activités ne se limitent pas qu'au commerce mondial qui passe par la mer (soit 90% du marché selon les sources de l'Organisation Maritime Internationale (IMO) [4]. Mais aussi, les activités humaines concernent une grande partie de la richesse économique mondiale par l'industrie pétrolière maritime, ceci est vrai pour les plates-formes offshore, les tankers, les pipelines etc...

Cette opportunité économique maritime ne cesse d'inviter les grands pays industriels et les compagnies à investir. Selon les études de marché réalisées en 2006, la Corée du Sud était le premier constructeur mondial suivi par le Japon. Elle a été dépassée par la Chine en 2014, qui occupe la première place mondiale pour la construction dans la marine marchande. Le Tableau 1 classe les 10 premiers pays constructeurs de la marine marchande en 2017 [5].

*Tableau 1 : Classement mondiale des grandes pays constructeurs de la marine marchande en 2017.*

Classement	Pays	Production (M tonne jauge brut)	% mondial
1	Chine	23.68	36.07%
2	Corée du Sud	22.62	34.46%
3	Japon	13.11	19.97%
4	Philippines	1.98	3.02%
5	Norvège	0.68	1.04%
6	Roumanie	0.59	0.90%
7	Taiwan	0.55	0.84%
8	Allemagne	0.47	0.72%
9	Italie	0.47	0.72%
10	Brésil	0.38	0.57%
	Total monde	65.65	100.00%

## 4. Challenges maritimes

Avec toutes ces activités maritimes, nous sommes face à plusieurs défis technologiques et environnementaux. Les bateaux, les offshore pétroliers, les pipelines de pétrole ou d'eau de mer, les ponts et toutes les structures métalliques maritimes sont exposés à une environnement très sévère. Le maintien opérationnel des systèmes marins dans cette environnement, engendre des dégâts très coûteux. La corrosion en générale coûterait approximativement 276 milliards de dollars annuellement aux Etats Unis pour toutes les activités, l'équivalent de 3.1% du produit intérieur brut (PIB), la part pour les bateaux se lève à 2.7 milliards de dollars annuellement, Figure I-2 [6].

L'encrassement marin (ou encore dénommé biofouling en anglais), peut être défini par l'accumulation indésirable de micro-organismes, algues et animaux sur des structures immergées dans l'eau de mer, Figure I-3 [7]. Le coût annuel mondial du biofouling pour les activités de transport maritime pourrait attendre la barre de 150 milliards de dollars en 2020 [7], sans oublier les autres activités maritimes qui peut arriver à 4.4 milliards de dollars par exemple pour les activités des échangeurs de chaleur marins [8].



Figure I-2 : Corrosion sur un porte avion.  
Source : [www.motorship.com](http://www.motorship.com)



Figure I-3 : Encrassement marin (biofouling) sur un coque de bateau. Source : Reuters

La cavitation s'ajoute avec ces défis, Figure I-4. Elle peut être défini comme un phénomène dans lequel des changements rapides de pression dans un liquide entraînent la formation de petites cavités remplies de vapeur, dans des endroits où la pression est relativement basse [9]. Ceci dégrade les surfaces concernées comme les hélices et les safrans et donc engendre des écroulements de performances hydrodynamiques importantes, sans oublier les coûts très élevés de réparations nécessaires [10].

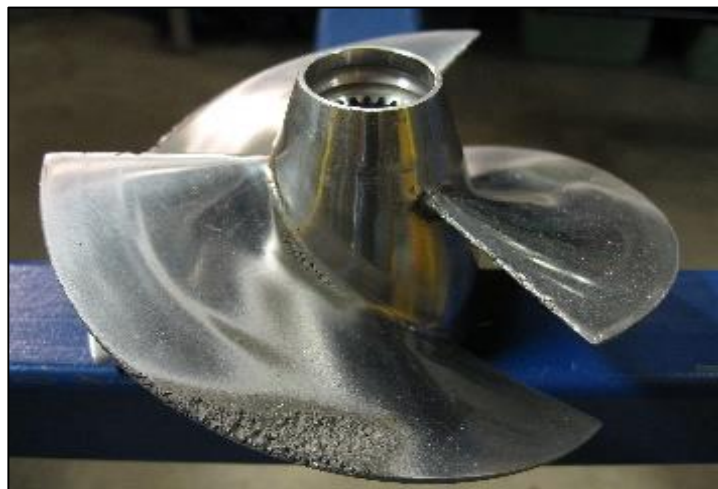


Figure I-4 : Cavitation sur un hélice marine.

Source : [www.britannica.com](http://www.britannica.com)

#### 4.1. Corrosion

Le mot corrosion vient de la racine latine *corrodere* qui signifie l'auto destructions [11]. La première fois que notion de corrosion a mentionné, a été décrite dans les travaux de Platon (427-347 av. J.-C.). Ce dernier a défini la rouille comme le composant terreux se séparant du métal. Une autre savant grec, Agricola, partageait cet avis environ 2000 ans plus tard dans son grand ouvrage minéralogique (*De natura fossilium*, Georgius) [12]. La protection anticorrosion utilisant des revêtements à base d'asphalte remonte à l'antiquité. Les dépôts d'asphalte les plus anciens se trouvaient en Mésopotamie [13]. De nombreux auteurs de l'antiquité, tels que Didon, Strabon et Vitruve, mentionnent que l'asphalte a été obtenu pendant de nombreuses années près de Babylone [13].

Puis, au fil des siècles, on a découvert les potentialités de ce matériau pour les domaines du génie civil et maritime. L'asphalte était aussi utilisé dans l'antiquité comme support adhésif pour bateaux et pour la maçonnerie [14]. Les procédés électrochimiques actifs et passifs sur lesquels la protection anticorrosion est basée, étaient déjà connus au 19<sup>ième</sup> siècle, mais la protection fiable des pipelines ne s'est développée qu'au début du 20<sup>ième</sup> siècle [13].

Plus récemment, la nécessité de protéger l'acier et le fer contre la corrosion, a été employée plus généralement à partir du 18<sup>ième</sup> siècle [15]. Les premiers

rapports modernes sur les peintures dites antirouille sont apparus en 1822 dans *Dinglers Polytechnischem Journal*. Les auteurs ont proposé d'utiliser des huiles de vernis, de résine ou végétales pour peindre les surfaces en acier. L'essentiel d'une bonne technique de peinture, à savoir le nettoyage en profondeur des surfaces métalliques avant de peindre, semble avoir été reconnu dès 1847. Le plomb rouge a été recommandé comme revêtement primaire en 1885 [15]. Après 1860, les peintures et les vernis à base de goudron de houille étaient utilisés en Amérique pour protéger le fer et l'acier dans la construction navale, mais à l'origine ils n'étaient utilisés que pour recouvrir les surfaces métalliques intérieures des navires. La peinture au goudron de houille a été utilisée pour la première fois en 1892 pour peindre un grand quai flottant. Les écluses, les vannes et les barrages du canal de Panama ont été aspergés de peinture au goudron en 1912 [13].

Dans le domaine maritime, il est très recommandé d'associer la protection métallique anti-corrosion par l'association d'une peinture adaptée et une protection cathodique. Il s'agit d'une technique utilisée pour contrôler la corrosion d'une surface métallique en faisant la cathode d'une cellule électrochimique. Une méthode simple de protection relie le métal à protéger à un "métal sacrificiel" plus facilement corrodé pour servir d'anode. Le *Samarang* est le premier navire à avoir effectué un voyage en mer en Nouvelle-Écosse à 1824 avec une protection cathodique de cuivre [13].

## 4.2. Biofouling

L'encrassement marin (encore appelé biofouling en anglais) reste toujours parmi les principaux problèmes pour toutes structures maritimes. Cette accumulation sur le coque d'un bateau se traduit par une dégradation de la performance hydrodynamique lors de la navigation. Pour cette raison, une consommation élevée de carburant est indispensable pour maintenir la vitesse et le réglage de navigation requis : en conséquence, les coûts sont augmentés et des composés nocifs sont émis dans l'environnement, notamment dans la mer. Ceci se traduit par une résistance d'avancement plus forte et donc une augmentation de la facture énergétique propulsive qui peut atteindre jusqu'à plus de 70% [16].

Les conséquences liées au biofouling sont nombreuses, cela nécessite également des ressources en temps et en personnel mais aussi des machines spécifiques pour y remédier lors de la maintenance des navires et génère des déchets qui ont des effets nocifs sur la santé et l'environnement [17]. Cette perte énergétique à l'échelle mondiale coûterait annuellement plus de 150 milliards de dollars en 2020 [7]. C'est pourquoi, le contrôle de l'encrassement par des solutions de peinture écologiques et des solutions économiques, prend une grande importance, car la consommation totale de peintures pour les applications maritimes se lève à 80 000 tonnes par an [18]. Pour faire face à ce problème, il faudrait investir beaucoup d'efforts et moyens financiers et humains afin d'éliminer ou du moins, réduire l'impact écologique et économique par les moyens scientifiques d'aujourd'hui tels que ceux induits par les nanotechnologies notamment.

Nous pouvons définir le biofouling comme étant l'accumulation indésirable de micro-organismes, algues et animaux sur des structures immergées dans l'eau de mer [7]. Nous pouvons le catégoriser généralement en deux types ;

- Micro biofouling comme les biofilms bactériens et diatomiques,
- Macro biofouling comme les macro-algues, balanes, moules, vers à tube, bryozoaires, etc....

Toutes structures immergées en eau de mer sont l'objet d'attaque par des organismes biologiques. Les premières colonisations apparaissent dans les premières 24 heures sous forme de bactéries. Ces accumulations se développent en forme macro biofouling dans la première semaine d'immersion, bien que les larves d'invertébrés se présentent comme une étape avancée de l'attaque dans les deux à trois semaines qui suivent [19]. Les organismes à l'origine de l'encrassement subissent les cinq principales étapes de la transmission bien connus dans le domaine maritime, à savoir l'adsorption, l'immobilisation, la consolidation, la micro biofouling et le macro biofouling [20]. Historiquement, l'émergence de solutions permettant de lutter contre cet effet néfaste a commencé au 8<sup>ème</sup> siècle et se poursuit jusqu'à nos jours. On va voir dans ce qui suit, que les progrès ont été constants au cours des siècles mais que des limitations dans leur utilisation ont été obligatoires afin de respecter l'environnement.



Le combat contre l'encrassement marin a commencé au 7<sup>ième</sup> siècle avant notre ère, Les premiers témoignages écrits sur les premières tentatives de ce combat ont été fournis par des Phéniciens, Carthaginois, Grecs et Romains, toutes, anciennes civilisations maritimes en méditerranée. Le plomb a été utilisé à cet époque pour protéger les bateaux contre ce problème, puis des revêtements d'arsenic et de mélanges de soufre et d'huile ont été utilisés au 5<sup>ième</sup> siècle avant notre ère. Plus tard, le goudron a été utilisé entre les 13 et 15<sup>ième</sup> siècles [21].

L'introduction du cuivre comme composé anti-encrassement a vu le jour au 17<sup>ième</sup> siècle. Il a été mélangé avec le fer dans du goudron ou de la graisse afin d'être appliqué aux bateaux en bois. Cette étape très importante, a été remarquée par le premier brevet publié en 1625 par William Beale, un inventeur britannique qui a fondé sa formule sur un mélange de ciment comprenant du fer et du cuivre, les composés du cuivre ont été utilisés comme agents contre l'encrassement [22].

Après l'apparition des navires en acier au milieu des années 1800 et l'émergence du problème lié à la corrosion, William John Hay a réussi à isoler la coque de fer en utilisant un vernis non conducteur et un oxyde de cuivre, un oxyde de mercure et de l'arsenic dispersé dans de grandes quantités de résine [23].

En 1860, la peinture plastique chaude a été développée en utilisant des composés de cuivre incorporés dans un mélange de colophane comme deuxième couche après qu'une couche anticorrosion ait été appliquée. Néanmoins, ces revêtements entraînaient des coûts élevés, donnaient une performance comparativement inefficace, et pour une durée de vie courte [22].

En 1908, de nombreux fabricants de peintures en Amérique du Nord, ont réussi à développer une peinture de type vernis, celle-ci reposait sur de l'oxyde de mercure dispersé dans de l'alcool de grain essence de térébenthine. En conséquence, la durée de vie de la peinture fabriquée était d'environ 9 mois [24]. Par contre, les peintures contenant des substances toxiques comme le mercure ou le cuivre peuvent améliorer certaines performances mécaniques de la peinture, mais là encore, elles posent des problèmes graves pour la santé et l'environnement [25].

L'apparition de la peinture au Biocide Tributylétain (TBT) est intervenue au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle par l'équipe de Van Der Kerk [26]. Elle a présenté d'excellentes propriétés pour l'anti-encrassement. Cette peinture TBT va procurer une nouvelle avancée dans le domaine des peintures maritimes. Les peintures TBT offrent de nombreux avantages, tels qu'un profil hydrodynamique lisse pendant la navigation, une consommation de carburant réduite et des taux de libération de biocides constant dans le temps. Les coques de plus de 70% de la flotte de navires au niveau mondial ont été peints avec la peinture TBT, vu le succès de cette technologie dans les années 1990 [24] .

L'Organisation Maritime Internationale (OMI) a signalé que les composés biocides des TBT s'accumulaient chez les mammifères marins et affaiblissaient les défenses immunologiques des poissons [27] . Dans son assemblée du 22 Novembre 2001, L'OMI a interdit toute utilisation des peintures TBT sur tous les vaisseaux à partir du 1er janvier 2003 [28]. Après l'interdiction de la peinture TBT, des peintures antifouling à base de cuivre ont commencé à les remplacer. Ces peintures contiennent souvent des herbicides, ce qui ralentit le taux de croissance d'organismes photosynthétiques. C'est ainsi que la législation de certains pays a été mise en œuvre pour réglementer l'application de ces produits toxiques même à de faibles pourcentages [29].

Les revêtements anti-adhésifs, qui comprennent des polymères fluorés et des composés de silicium, offrent une alternative écologique qui peut être utilisée pendant de longues périodes [30]. La technologie de ces revêtements agit en empêchant l'encrassement et en fournissant des surfaces autonettoyantes extrêmement lisses [31].

Les polymères organo-silicones, en particulier l'olydiméthylsiloxane (PDMS), sont plus efficaces que les polymères fluorés et sont donc considérés comme les systèmes de revêtement antifouling les plus prometteurs [32]. Leur avantage présente, un caractère hydrophobe, une structure moléculaire mobile, une tension superficielle faible ainsi qu'une porosité limitée [33]. De plus, les peintures à base de silicone présente d'excellentes propriétés pour leur résistance à la chaleur, l'anti-oxydation et l'anti-ozone et de durabilité contre l'irradiation ultraviolette (UV) [34]. Bien que les peintures à base de silicone présentent des attributs de résistance intrinsèque supérieurs par nature, sa

combinaison avec des nano-additifs inorganiques est devenue nécessaire [35]. Cette combinaison pourrait amener des améliorations physiques tel que la réduction de la tension superficielle et l'augmentation des caractères hydrophobes de la surface traitée [36].

Parmi ces nanomatériaux, on trouve les nanoparticules à base de cuivre, de zinc, de titane, d'argent tels que le  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ag}$ . Ils sont faciles à élaborer à partir de sources naturelles à faible coût, disponibles en quantité importante sur la planète et éco-compatibles : ils sont donc applicables aux études de faisabilité et propices aux potentielles avancées [37].

Plusieurs études portant sur les nanomatériaux ont réussi à proposer des solutions pour améliorer les peintures anti-fouling. Parmi les méthodes employées, économiquement viables et respectueuses de l'environnement, on peut citer celle basée sur le sol-gel [17] : le premier exemple réussi est un hybride obtenu par polycondensation hydrolytique de n-octyltriéthoxysilane et de tétraéthoxysilane (TEOS). Il a permis de réduire l'encrassement des algues et des balanes appliqués à plusieurs bateaux de plaisance [38].

Il y a aussi les revêtements photo-catalytiques, Morris et Walsh [39] aux États-Unis ont découvert que les particules de  $\text{ZnO}$  sont capables d'absorber la lumière visible et catalyser efficacement la production de peroxydes au contact de l'eau et de l'oxygène dissous. En 1999 aux États-Unis, Morris et al. [40] ont breveté la première utilisation de particules d'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) comme revêtements photo-catalytiques anti-fouling.

Le peroxyde d'hydrogène est un anti-fouling très propre qui a longtemps été étudié comme une alternative aux produits toxiques communs à base de biocides [41]. Nous allons nous servir de ce critère dans le cadre de notre projet afin d'améliorer aussi les performances hydrodynamiques.

## 5. Les surfaces super-hydrophobes (SSH)

La nature est toujours une grande source d'inspiration pour l'homme, qui ne s'arrête jamais de l'observer pour trouver des solutions à ces besoins. Dans cet esprit, la feuille de lotus Figure I-5 a toujours attirer l'attention du monde scientifique pour sa réaction vis-à-vis des gouttes d'eau en surface.

Elles se forment en sphères de perles en glissant très facilement sur ces feuilles. Ce phénomène est appelé hydrophobie ou de plus, super-hydrophobie dans les cas avancés, contraire à l'hydrophile.

La feuille de Lotus n'est pas le seul exemple super-hydrophobe dans la nature. Mais c'est l'exemple le plus connu avec plus de deux cents milles citations dans des articles scientifiques sur les 2 dernières décennies. Il y a, également, l'aile de cigale [42], les yeux de moustiques [43] et les pétales de rose [44].

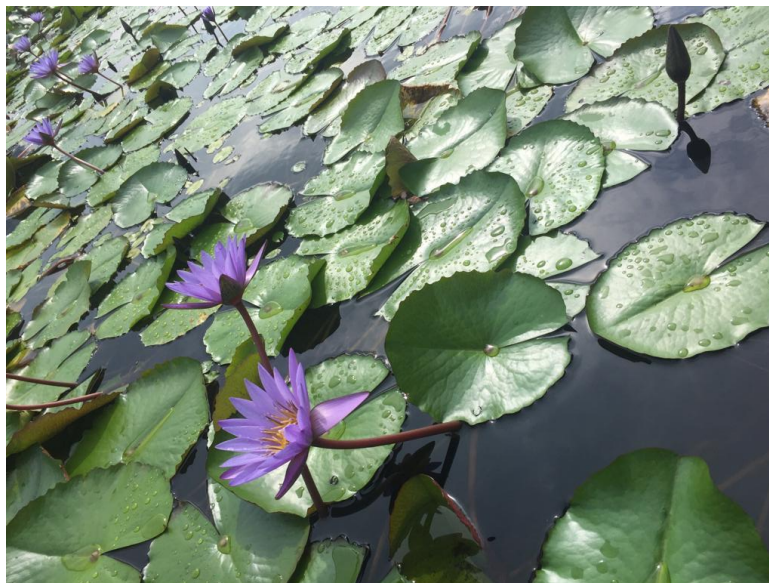


Figure I-5 : Feuilles de Lotus

Nous allons essayer d'imiter la nature en réalisant des revêtements de surface, en milieu marin pour les rendre super-hydrophobes. Si l'on se projette très loin, ceci pourrait améliorer les performances opérationnelles, réduire le coût énergétique et celui de la maintenance et ouvrir une grande porte pour d'autres applications industrielles [45].

L'adaptation de cette notion dans le milieu marin conduit à l'étude d'une gamme des matériaux utilisées très vastes (métalliques et composites) sans ignorer les difficultés liées à cet environnement très sévère. La corrosion, le fouling et les variations de températures d'eau et vitesse et pression, entre autres [21].

La création des revêtements super-hydrophobes nous conduit à tester le degré de la super-hydrophobicité de notre surface traitée. Ceci n'est pas possible que par l'emploi d'un moyen de mesure relativement simple et utilisé depuis la première connaissance de cet événement. Pour bien comprendre ce mécanisme, il est important de rappeler les règles importantes qui donnent naissance à cet effet. Dans un premier temps, nous plaçons une goutte d'eau sur la surface plane et nous mesurons l'angle de contact ( $\theta$ ) bien connue en anglais par le terme de 'Water Contact Angle' (WCA). Cet angle peut être défini comme l'angle qui sépare les trois milieux ; solide, liquide et gaz. Puis très délicatement, nous inclinons la surface jusqu'au glissement de notre goutte d'eau. Cet angle d'inclinaison est donc appelé l'angle de glissement ( $\alpha$ ) ou bien en anglais 'Sliding Angle' (SA). Figure I-6 illustre ces angles.

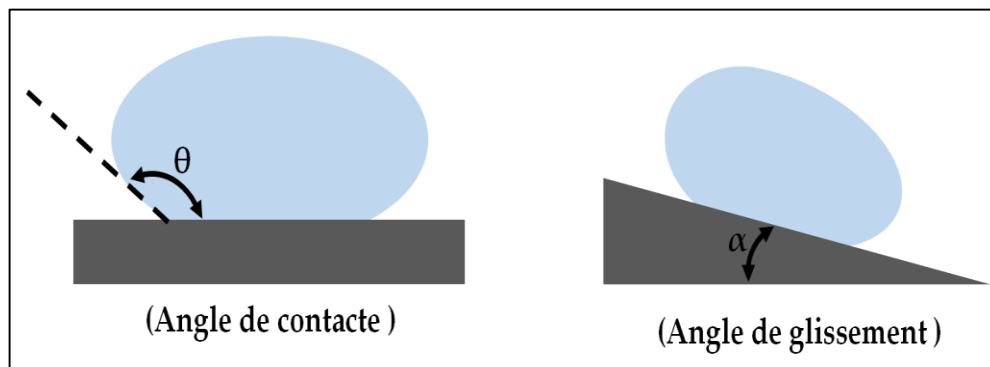


Figure I-6 : L'angle de contact et l'angle de glissement d'une goutte d'eau sur une surface plane et inclinée.

Une surface est considérée hydrophile, si elle forme un angle de contact ( $\theta$ ) inférieur à  $90^\circ$ , hydrophobe avec ( $\theta$ ) entre  $90^\circ$  et  $150^\circ$  et super-hydrophobe avec ( $\theta$ ) supérieur à  $150^\circ$  [46]. Nous cherchons à avoir le maximum d'angle de contact et minimum d'angle de glissement. Ce dernier est généralement inférieur à  $10^\circ$ .

En appliquant l'équation de Young sur une goutte d'eau posée, il est possible de déterminer la valeur de cet angle de contact ( $\theta$ ) en connaissant les tensions de surfaces solide-liquides-gaz [47]. L'équation (1) et la Figure I-7 illustrent cette relation.

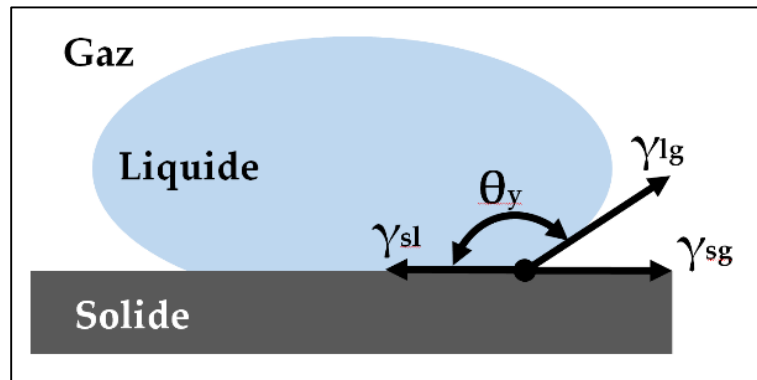


Figure I-7 : Détermination de la valeur de l'angle de contact ( $\theta$ ) par l'équation de Young.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (1)$$

Avec ;

$\theta$  : l'angle de contact. ( $^\circ$ )

$\gamma_{sg}$  : Tension de la surface solide-gaz. ( $\text{Nm}^{-1}$ )

$\gamma_{sl}$  : Tension de la surface solide-liquide. ( $\text{Nm}^{-1}$ )

$\gamma_{lg}$  : Tension de la surface liquide-gaz. ( $\text{Nm}^{-1}$ )

Cet angle de contact ( $\theta$ ) peut s'écrire ( $\theta_0$ ) ou ( $\theta_y$ ) en se référant à Young.

Wenzel en 1936 [48] a introduit la notion de la rugosité de la surface. Il a observé l'angle de contact en comparant deux surfaces ; plane et rugueuse. Cette observation lui a permis de trouver une relation entre cet angle et la rugosité de la surface. L'équation (2) et la Figure I-8 illustrent le régime de Wenzel.

$$\cos \theta_W = r \cos (\theta_y) \quad (2)$$

$$r = \frac{\text{Surface rugueuse}}{\text{Surface plane}} \quad r \geq 1$$

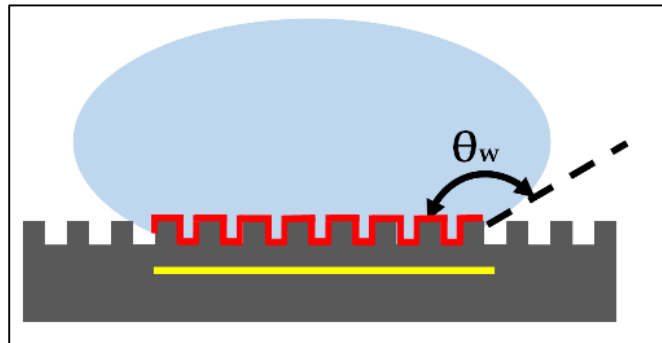


Figure I-8 : Régime de Wenzel avec l'angle de contact ( $\theta_w$ ) d'une goutte d'eau sur une surface rugueuse.

L'effet de cette augmentation de rugosité dans ce régime de Wenzel nous amène à exagérer l'hydrophobicité et l'hydrophilicité de notre surface. L'explication de ce régime de Wenzel est illustrée par la Figure I-9 qui démontre que la surface hydrophile (A) devient plus hydrophile (B) en augmentant la rugosité. Et une surface hydrophobe (C) devient aussi plus hydrophobe (D) après l'augmentation de sa rugosité.

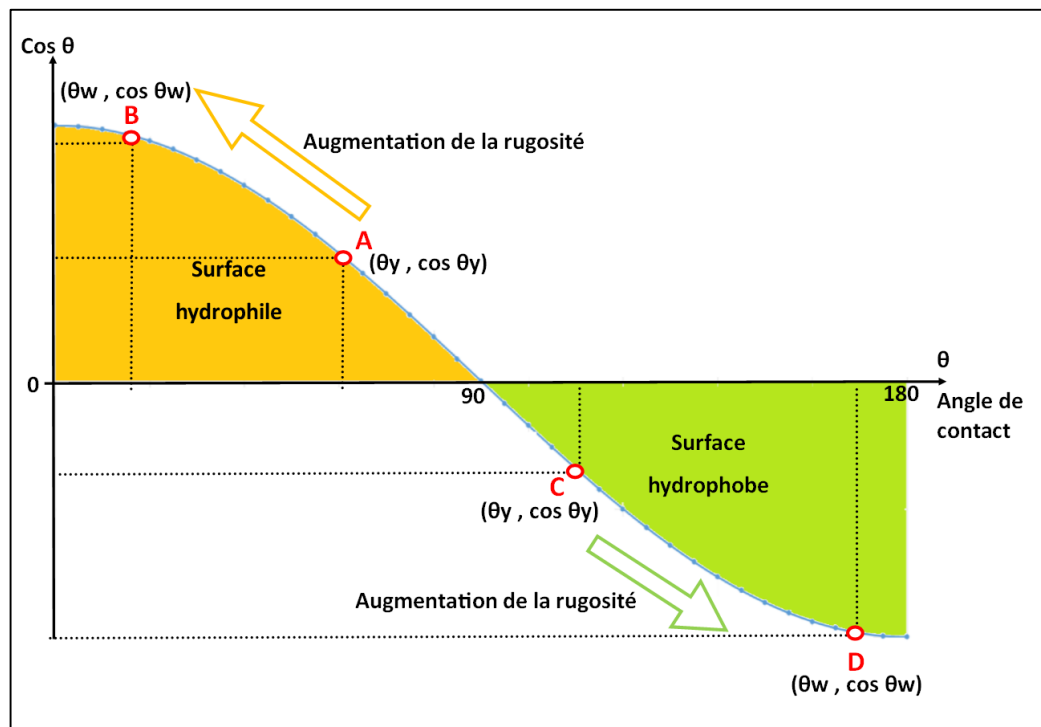


Figure I-9 : Evolution de l'angle de contact ( $\theta$ ) dans le régime Wenzel.

En 1944, Cassie et Baxter [49] ont approché d'un pas de plus vers la nature de la feuille de lotus. Ils ont développé l'analyse de Wenzel par l'étude de surface rugueuse en contact partiel avec une goutte d'eau. Des poches d'air séparent une fraction de la goutte d'eau de la surface. Ils trouvent donc un nouveau régime décrit par l'équation (3) et illustré par la Figure I-10.

$$\cos \theta_{CB} = f(\cos \theta_y + 1) - 1 \quad (3)$$

Avec  $f$  : fraction de surface en contact avec la goutte d'eau.

Contraire au régime de Wenzel. Dans ce régime de Cassie-Baxter, une surface hydrophile devient moins hydrophile et une surface hydrophobe devient plus hydrophobe. C'est là maintenant que on s'approche de notre but ; amélioration de l'hydrophobicité de la surface. Ce régime de Cassie-Baxter sera la base de notre recherche.

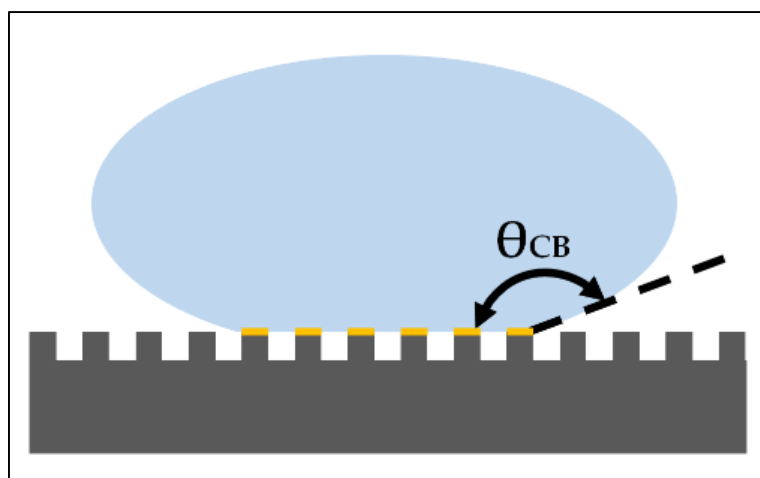


Figure I-10 : Régime de Cassie-Baxter avec l'angle de contact ( $\theta_{CB}$ ) d'une goutte d'eau sur une surface rugueuse.

La notion de super-hydrophobicité est toujours l'un des sujets les plus étudiés par la communauté scientifique. Le terme général « Superhydrophobic » a été cité plus de soixante mille fois et le terme « Superhydrophobic coating » plus de quarante mille fois les deux dernières décennies, Figure I-11. Cela démontre que notre approche va dans le bon sens pour l'innovation marine.



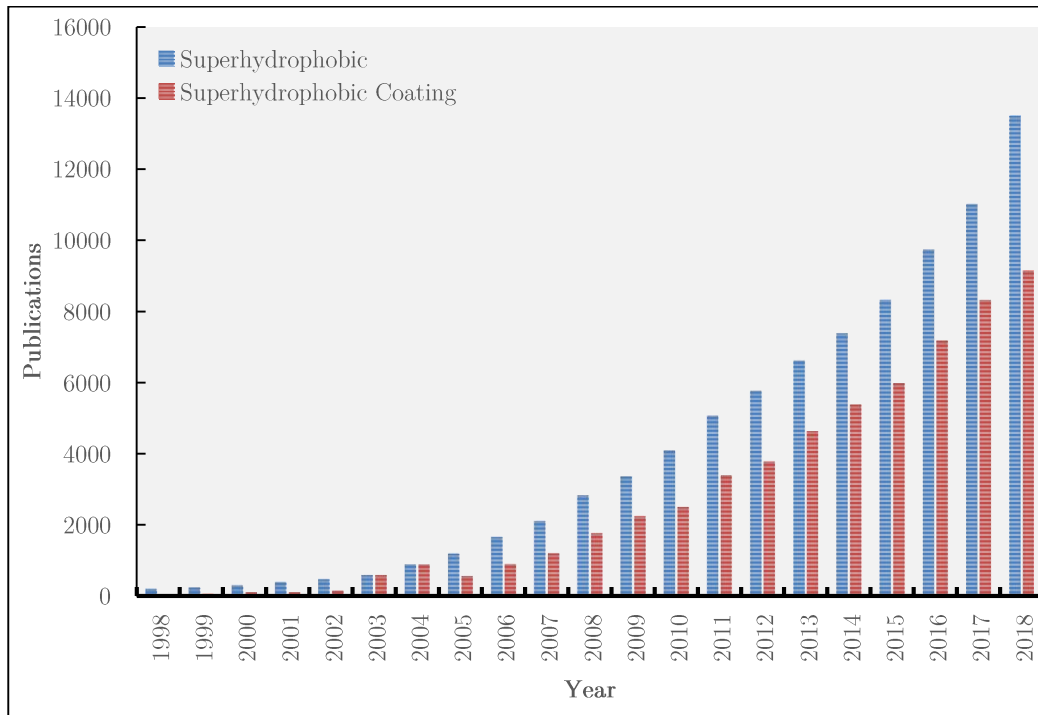


Figure I-11 : Nombre de citations des termes « supehydrophobic » et « superhydrophobic coating » dans les revues scientifiques pendant les deux dernières décennies.

## 6. Méthodes de préparation

La création d'une surface super-hydrophobe se base principalement sur deux conditions : une augmentation de la rugosité de la surface et une réduction de son énergie ou sa tension. En ce qui concerne la rugosité, nous avons trouvé à travers des articles scientifiques, qu'en milieu marin comme le nôtre, les gouttes d'eau salée peuvent glisser sur une surface d'une rugosité de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ . Par contre, ces gouttes pénètrent dans les petites cavités d'aire si la rugosité atteint une valeur de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$  [50].

L'énergie de surface ( $\gamma$ ) peut être définie comme l'énergie excédentaire à la surface d'un matériau par rapport à la masse, ou constitue le travail nécessaire pour construire une zone d'une surface particulière. Une autre façon de visualiser l'énergie de surface consiste à la relier au travail requis pour couper un échantillon en vrac, créant ainsi deux surfaces [51].

Pour expliquer cette notion, il est nécessaire de voir ce qui se passe au niveau des molécules. Nous allons prendre une goutte d'eau comme exemple. Figure I-12.

À l'intérieur du 'Bulk' de gouttelettes d'eau, chaque molécule est à l'état d'équilibre, attachée à sa voisine par la même force d'attraction. Mais à la périphérie, les molécules d'eau combrent l'absence du côté gaz. Elles récompensent donc en attirant davantage de force sur ses voisins, appelée 'tension superficielle' ou 'tension de surface'. L'énergie nécessaire à couper cette tension n'est que 'l'énergie de la surface'.

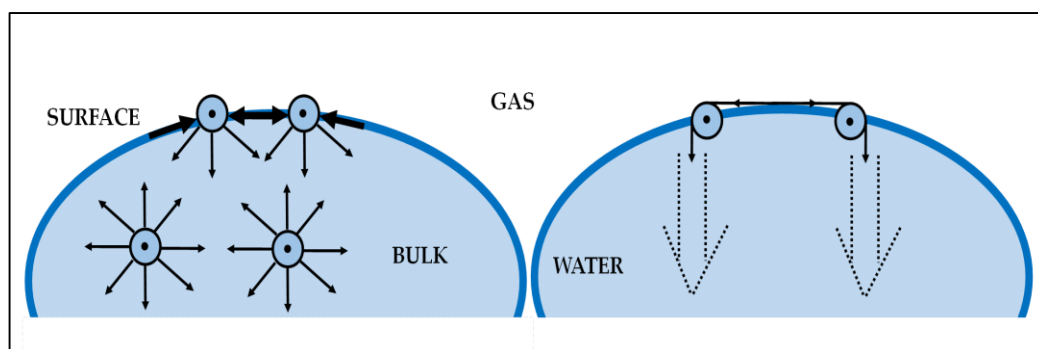


Figure I-12 : Illustration de forces entre-moléculaires dans une goutte d'eau.

On comprend bien le lien qui peut exister avec l'énergie ou la tension d'une surface, ces deux grandeurs variant d'une matière à une autre. Dans notre projet, nous allons chercher à adapter les matières qui possèdent le moins d'énergie possible.

Les ouvrages scientifiques nous guident vers l'emploi de matériaux comme la fluorine (F), Silane ( $\text{SiH}_4$ ), Silicone (Si), Nickel (Ni) et le Polytetrafluoroéthylène (PTFE). Pour titre d'exemple, l'énergie d'une résine de silicone et de l'ordre de 22 mN/m et de 10 mN/m pour une autre contient de la fluorine [52] et [53]. Le traitement d'une surface hydrophile avec de la silicone ou la fluorine pourrait augmenter l'angle de contact (WCA) à  $120^\circ$ . Cet angle peut atteindre la valeur de  $150^\circ$  en augmentant sa rugosité. La surface devient donc super-hydrophobe dans cette condition [51].

Pour approcher ces valeurs limites, les techniques d'élaboration vont jouer un rôle crucial du point de vue de la qualité du revêtement final. Les méthodes de fabrication de surface super-hydrophobe sont généralement réparties sur deux catégories : de haut-en-bas (Top - Down) ou bien de bas-en-haut (Bottom - Up). Chaque méthode a ses avantages et inconvénients [50].

Voici un balayage des méthodes les plus utilisées dans le domaine. Elles sont généralement divisées en deux catégories :

- 1) Chimique tel que la technique par immersion, par voie hydrothermale et sol-gel.
- 2) Physiques comme par gravure, par anodisation, par électrodéposition, par lithographie etc...

### 6.1. Immersion :

Les surfaces super-hydrophobes (SSH) peuvent être réalisées par une méthode simple et flexible tel que l'immersion. Elle ne demande que l'immersion de notre surface dans une solution adaptée. Les composants hydrophobes peuvent être introduits lors de la synthèse. Les avantages de cette méthode sont essentiellement liés à sa simplicité, sa flexibilité et l'applicabilité sur des substrats de formes et de tailles différents [54]. Cette méthode peut être idéale pour des surfaces structurée 'non plane', mais reste chère avec les autres techniques qui demandent une couche additionnelle pour réduire l'énergie de surface [55].

Par cette méthode, Tao Liu et al. [56] ont réussi de traité une surface de cuivre avec une solution d'acide tétradécanoïque pour produire des microstructures en forme de fleurs. En augmentant la concentration de la solution, la surface est passée d'hydrophile à hydrophobe et finalement à super-hydrophobe, et sa capacité anti-corrosive contre l'eau de mer a été augmentée en conséquence. Par l'immersion dans une solution d'hexahydrate de nitrate de cérium Ishizaki et al. [57] ont généré un film d'oxyde de cérium nanostructuré à la surface d'un alliage de magnésium, puis à l'aide du fluoroalkyl silane (FAS), une surface super-hydrophobe a été créée avec un angle de contact de plus de 153°.

## 6.2. Hydrothermale :

C'est une méthode chimique assez semblable à la précédente. Elle utilise un milieu aqueux sous une température souvent très élevée et peut-être une haute pression. Elle peut apparaître comme une solution très environnementale [58]. Mais elle nécessite une deuxième intervention pour réduire l'énergie de la surface par l'application d'une couche de protection.

Lingjie Li et al. [59] ont rapporté une méthode hydrothermal pour produire une surface de zinc super-hydrophobe en utilisant une approche en deux étapes:

- (a) autoclavage de zinc dans de l'eau pure à  $120^{\circ}\text{C}$  pour augmenter la rugosité de la surface ;
- (b) immersion dans une solution d'éthanol contenant le perfluoro-octyltriéthoxysilane (PFOTES) pour l'hydrophobisation de surface.

La surface obtenue est une SSH avec des angles de contact  $\text{WCA} = 156^{\circ}$  et des angles de glissement  $\text{SA} = 5^{\circ}$ .

## 6.3. Sol-Gel

La technique sol-gel peut également être employée pour créer des surfaces super-hydrophobes. Cette technique ne nécessite généralement pas de température ni de pression très élevées. Elle peut être appliquée facilement sur une grande variété de substrats [60].

Un revêtement de silice super-hydrophobe a été préparé par A. Rao et al. [61], sur un substrat de cuivre dans une solution sol-gel contenant du méthyltriéthoxysilane, du méthanol, de l'eau et de l'ammoniac. La SSH obtenue est d'un  $\text{WCA} = 155^{\circ}$  et  $\text{SA} = 7^{\circ}$ .

Les revêtements sol-gel peuvent démontrer une meilleure stabilité thermique ainsi qu'aux rayonnements UV. Ceci est en raison des fortes liaisons Si – O.

Y. Xiu et al. [62] ont obtenu une SSH sur un substrat en verre avec  $\text{WCA} = 172^{\circ}$  et  $\text{SA} = 2^{\circ}$ . Les revêtements sol-gel appliqués sont à base de tétraéthoxysilane (TEOS) et de précurseurs de trifluoropropylmé-

thoxysilane (TFPS). Les revêtements ont pu conserver un excellent pouvoir super-hydrophobe, même après 1,000 h de test d'exposition accélérée aux rayonnements UV avec  $WCA = 162^\circ$  et  $SA = 4^\circ$ .

#### 6.4. Revêtements nano-composites :

Les surfaces super-hydrophobes peuvent également être obtenues avec une approche croissant au moyen de revêtements nano-composites [65] et [66]. Les nanoparticules créent une rugosité superficielle nécessaire à la super-hydrophobicité, les nanoparticules et les résines organiques peuvent conférer un caractère hydrophobe à la surface, qui servent également de liants pour connecter les nanoparticules [50]. De nombreux revêtements nano-composites, super-hydrophobes pulvérisables sont présents sur le marché et partagent donc un avantage unique en termes d'adaptabilité pour la fabrication à grande échelle.

Y. Qing et al. [72] ont préparé un revêtement super-hydrophobe des nanoparticules de ZnO, modifiées par l'acide stéarique hydrophobe, mélangées avec du polysiloxane fluoré (FPHS) et pulvérisées sur un substrat en acier. La SSH obtenue est de  $WCA = 166^\circ$  et  $SA = 4^\circ$ .

X. Xu et al. [73] ont obtenu un revêtement super-hydrophobe avec  $WCA = 150^\circ$ . La solution est réalisée à base des nanoparticules d'Ag-TiO<sub>2</sub> et mélangée à une solution d'éthanol contenant du polyméthacrylate de méthyle afin d'être pulvérisée sur le substrat de cuivre.

L'avantage majeur de cette méthode réside dans son application très facile aux surfaces de grandes tailles. Un autre avantage des revêtements nano-composites provient de la diversité des nanoparticules à travers lesquelles les propriétés mécaniques, électriques, optiques et autres des revêtements peuvent être facilement réglées [74].

## 6.5. Gravure :

Les surfaces super-hydrophobes peuvent être créées par graver des nanostructures adaptées sur les substrats. Elle est souvent suivie d'une application de matériaux à faible énergie de surface (comme le la fluorine et le silane) pour obtenir un super-hydrophobicité plus forte [63].

Le fait de graver les nanostructures adaptées sur les substrats, donne à cette méthode une meilleure durabilité pour la surface traitée, mais emploie des substances dangereuses et exige une deuxième étape pour protéger la surface après gravure [64].

K. Liu et al [63] ont réussi de créer une surface super-hydrophobe sur un alliage de Mg – Li. La surface a été gravée par une concentration d'acide chlorhydrique de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Puis, une étape finale est nécessaire par immersion dans une solution d'éthanol à 1% en poids de fluoroalkyl silane (FAS) pendant 12 h, afin d'avoir des angles de contact de l'ordre de 160° et des angles de glissement de 5°.

D. Lv et al. [65], par attaque chimique dans l'hypochlorite de sodium et par une hydrophobisation ultérieure avec de l'hexadécyltriméthoxysilane, une surface d'aluminium super-hydrophobe a également été fabriquée avec WCA = 165° et SA = 4.5°.

Nan Wang et al. [66] ont aussi obtenu une surface super-hydrophobe sur acier par gravure dans l'hypochlorite de sodium et une hydrophobisation ultérieure avec de l'hexadécyltriméthoxysilane, les angles obtenues sont WCA = 160° et SA = 1°.

## 6.6. Anodisation :

Par anodisation, il est également possible de générer efficacement une rugosité de surface micro ou nanométrique afin de préparer des surfaces super-hydrophobes. L'un des principaux avantages des techniques d'anodisation est sa grande efficacité dans la production de microstructure de surface.

F. Zang et al. [67] ont préparé des films SSH stables avec  $WCA = 160^\circ$ , par anodisation du titane puis immersion dans une solution de méthanol de PFOTES hydrolysés. F. Xiao et al. [68] ont réussi d'obtenir une SSH sur un substrat de cuivre par anodisation avec  $WCA = 169^\circ$  et  $SA = 5^\circ$ . La surface de cuivre a été anodisée dans une solution de KOH pour générer des matrices de nano aiguilles de  $Cu(OH)_2$ . Après la déshydratation, des matrices de nano-aiguilles de  $CuO$  se sont formées et ont été greffées avec du FAS pour obtenir la SSH.

Par anodisation aussi, pendant seulement 40 secondes dans de l'acide oxalique à  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $1^\circ\text{C}$  et à  $130 \text{ V}$ , C. Jeong et al. [69] ont obtenu les microstructures nécessaires pour les surfaces d'aluminium super-hydrophobes avec  $WCA = 172^\circ$  et  $SA = 3^\circ$ .

## 6.7. Electrodeposition :

Une méthode simple où la surface est présentée comme une cathode, liée à la source négative d'un générateur de courant électrique continu. Le revêtement joue le rôle d'anode dans une solution aqueuse. Cette méthode est parmi les méthodes les plus utilisées dans notre domaine. Ce succès est dû à son efficacité, sa bonne résistance contre la corrosion, sa flexibilité sur les larges structures et elle ne demande pas d'autre étape de traitement par la suite.

Q. Liu et al. [70] ont développé une surface super-hydrophobe sur un alliage de magnésium par électrodeposition dans une solution d'éthanol contenant nitrate de cérium hexahydraté et acide myristique. La SSH obtenue est d'une  $WCA = 160^\circ$  et  $SA = 2^\circ$ .

Y. Liu et al. [71] ont rapporté une approche similaire dans laquelle une surface super-hydrophobe a été préparée sur du cuivre par dépôt électrochimique dans une solution d'éthanol contenant du chlorure de cérium et de l'acide myristique. La SSH obtenue est d'une  $WCA = 161.5^\circ$  et sans donner une valeur pour SA.

## 6.8. Lithographie :

La modélisation des surfaces super-hydrophobes par lithographie est une technique économique présentant l'avantage de permettre un contrôle des micro et nanostructures [75]. Elle peut être appliquée sur divers types de polymères et permet de réaliser des microstructures de surface très fines ne dépassant pas quelques nanomètres [76]. Cependant, les tailles limitées des modèles limitent l'utilisation de cette méthode pour les applications à grande échelle. De plus, elle peut ne pas être en mesure de produire des microstructures de surface très complexes. Des dommages pouvant être causés à la fois aux échantillons et aux modèles pendant la procédure de détachement s'ajoute à ces inconvénients [77].

C. Weng et al. [78] et [79] ont moulé et durci du polydiméthylsiloxane (PDMS) sur des feuilles super-hydrophobes et transféré les nanostructures pour produire une série de revêtements à base de polymères super-hydrophobes sur des aciers doux. La SSH résultantes est de plus de  $150^\circ$  pour les angles de contact.

Parmi les méthodes de fabrication rapportées, la plupart sont mises à l'échelle de laboratoire et ne sont pas encore prêtes pour la production de grandes surfaces super-hydrophobes qui pourraient être potentiellement intéressantes pour de nombreuses applications industrielles. Ceci peut être attribué à la complexité des micro et nanostructures ainsi qu'aux coûteux matériaux à faible énergie de surface qu'il faudrait utiliser [50].

Le choix d'une méthode pour créer une surface super-hydrophobe est déterminé par quelques facteurs ; Elle ne doit pas employer des moyens d'une potentielle nuisible ni pour l'utilisateur ou l'environnement, elle doit également être atteignable financièrement et surtout simple à appliquer à l'échelle laboratoire premièrement. Il est demandé par la suite de satisfaire le cahier de charge de l'industriel qui peut avoir d'autres obligations.



Dans notre application, la méthode hydrothermale peut satisfaire la plupart de nos obligations. Elle est simple, écologique, sans danger et donne des très bons résultats.

## 7. Le choix des nanomatériaux

Le domaine des nanotechnologies est un secteur de recherche émergent doté d'une théorie novatrice et d'approches multidisciplinaires. Ce secteur a amené de nombreuses préoccupations depuis sa découverte. Au début des années 90, les progrès de la physique ont apporté des progrès révolutionnaires en matière de caractérisation à petite échelle, ainsi qu'une nouvelle compréhension des matériaux de taille nanométrique [80]. Au cours des décennies suivantes, elle est progressivement développée pour devenir le sujet interdisciplinaire de pointe le plus populaire. Ces recherches portent sur la physique, la chimie, la science des matériaux, la mécanique, la microélectronique, la biologie, les sciences médicales et de nombreux autres domaines équivalentes [81].

Ces études approfondies des propriétés des nanomatériaux, telle que le ZnO, ont considérablement influencé le développement de l'économie mondiale, ainsi que notre vie de tous les jours. La Figure I-13 montre le progrès scientifique sur les études publiées au sujet du ZnO et les nanomatériaux à base de ZnO particulièrement, au cours des deux dernières décennies.

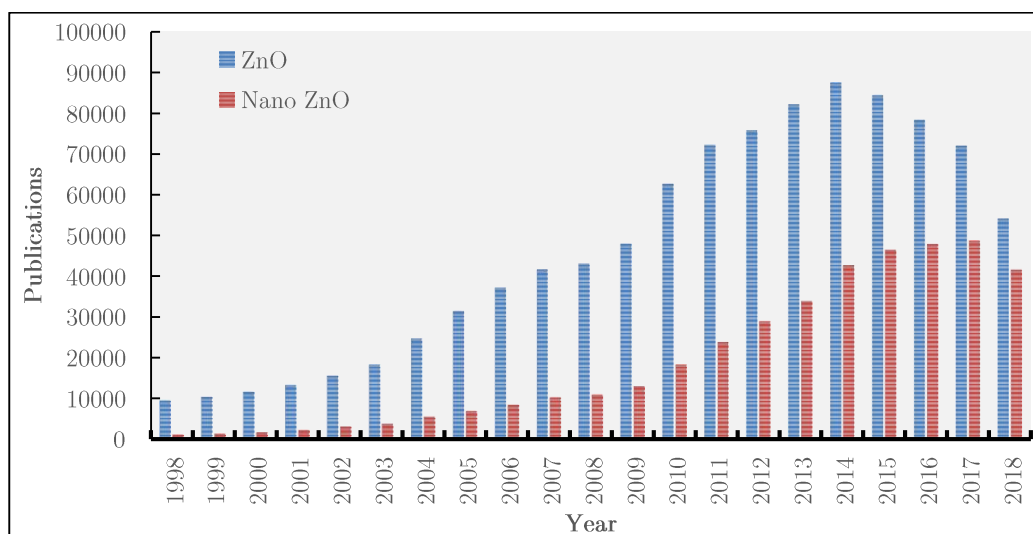


Figure I-13 : Nombre de publications sur les « ZnO » et « Nano ZnO » dans les revues scientifiques pendant les deux dernières décennies.

Nous allons essayer d'utiliser ces progrès scientifiques pour aider à convertir des surfaces hydrophiles en super-hydrophobes. Pour cette finalité, nous allons introduire des particules de ZnO pour créer la rugosité nécessaire sur la surface métallique.

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule ZnO. Le ZnO est une poudre blanche insoluble dans l'eau. Bien qu'il soit présent naturellement, la plupart des oxydes de zinc sont produits par synthèse [82].

En termes de morphologie et de taille, les nanomatériaux en ZnO peuvent être divisés en trois types : les matériaux de dimension zéro (nanoparticules de ZnO), les matériaux unidimensionnels (nanofils de ZnO, nanofils, nanobilles, nanocables) et les matériaux en deux dimensions (nanofilm de ZnO). En termes de composition, il existe des nanomatériaux de ZnO et des ZnO dopés tels que le ZnO semi-conducteur de type n dopé par des éléments tels que In, Ga, Sn, Mn et Co, et des matériaux de ZnO semi-conducteurs de type p dopés par des éléments tels que P, N, Li, ainsi que des nanomatériaux au ZnO dopés à plusieurs éléments [80].

Les paramètres des propriétés physiques de ZnO sont les suivants : la masse moléculaire est de  $81.37 \text{ g.mol}^{-1}$ , la densité est de  $5.67 \text{ g.cm}^{-3}$ , le travail de surface fonctionnel est de  $5,3 \text{ eV}$ , le point de fusion du matériau en vrac en ZnO est de  $1975^\circ\text{C}$  et le point d'ébullition est à  $2360^\circ\text{C}$  [83].

La structure cristallographique de ZnO se présente sous la forme wurtzite, avec une structure cristalline hexagonale, et le groupe d'espaces est le P63mc. Les constantes cristallines de ZnO sont  $a = 3.24 - 3.26 \text{ \AA}$  et  $c = 5.13 - 5.43 \text{ \AA}$  [84]–[86]. La structure de la wurtzite est la plus stable dans les conditions ambiantes et donc la plus commune. Elle est formée par l'empilement de plans d'atomes d'oxygène chargés négativement et de plans d'atomes de zinc chargés positivement. Plus précisément, elle est composée de deux sous-réseaux interpénétrés de type hexagonal compact translétés l'un par rapport à l'autre le long de l'axe c. Le coefficient de translation est noté u et vaut 0.375 dans le cas idéal [87], Figure I-14.

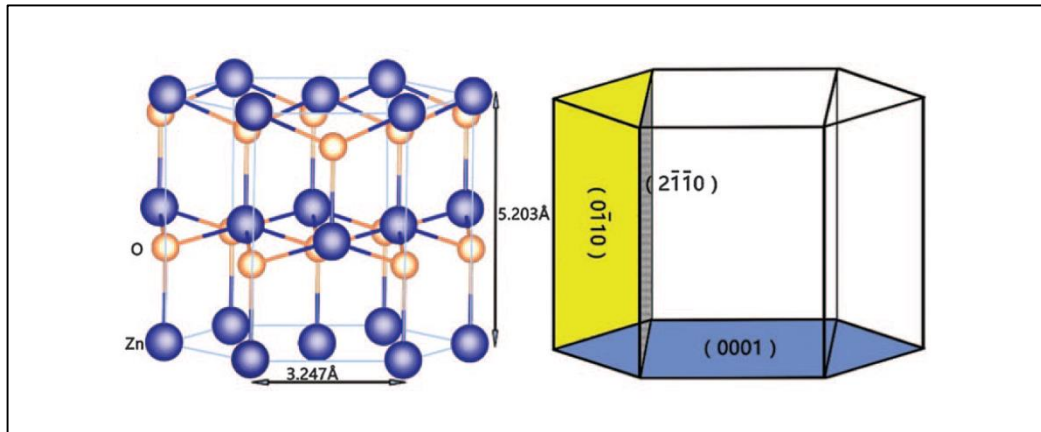


Figure I-14 : Structure de ZnO.

Le ZnO est un matériau semi-conducteur à large bande direct (3,37 eV à la température ambiante) présentant des caractéristiques piézoélectriques et photoélectriques, il est similaire au nitrure de gallium (GaN) [88].

Autrement, le ZnO possède une grande énergie de liaison excitante de 60 meV, beaucoup plus grande que celle du séléniure de zinc (ZnSe) (22 meV) et du GaN (25 meV), ce qui est prometteur pour diverses applications [89].

Le ZnO possède des propriétés électriques et thermiques uniques, ainsi qu'une stabilité chimique. En tant que matériau émettant de la lumière à ondes courtes, sa grande stabilité démontre une valeur d'utilité énorme tel que l'enregistrement optique et de la vitesse d'accès aux informations optiques. On s'attend également à ce que des résultats novateurs soient obtenus pour des aspects d'application tels que les ondes acoustiques de surface, les électrodes transparentes, les dispositifs optoélectroniques et les dispositifs émettant de la lumière bleue [80].

Diverses caractéristiques physiques supérieures du ZnO le rendent largement adopté dans le domaine des caoutchoucs, des céramiques, des revêtements et de l'optoélectronique. À l'heure actuelle, la recherche sur les performances photo-catalytiques pour la dégradation des déchets organiques et la désinfection a été appliquée dans le traitement pratique des eaux usées [90] ; la recherche sur les performances d'absorption UV a été appliquée aux agents anti-UV dans les textiles et les cosmétiques [91], [89] et [90].

En outre, les vastes perspectives d'application dans les domaines de la conversion photoélectrique, capteurs, systèmes nano-électromécaniques, les dispositifs à émission de champ et les lasers nanométriques ont également été mis en évidence. Le nano-générateur a notamment été inventé en exploitant le potentiel piézoélectrique effet de ZnO [94],[95] et [96].

De nos jours, dans la recherche sur les nanomatériaux au ZnO, l'accent est mis principalement sur :

- Les synthèse contrôlable et à haut rendement [97] - [98],
- La modulation de structure et de propriété [88] - [99],
- La construction à nano-dispositifs fonctionnels [100] - [101],
- L'évaluation de la performance des dispositifs et effet de couplage multi-champs [99] et [102],
- Les calculs et simulations théoriques, les dommages matériels et matériels ainsi que leurs comportements [103].

## 7.1. L'oxyde de zinc (ZnO) et l'hydrophobicité

Le ZnO est très largement employé dans des applications basées sur ses propriétés optiques, électroniques et acoustiques [104]. Néanmoins, dans cette partie de notre étude, nous allons chercher ses applications dans d'autre domaine, celui de l'hydrophobicité.

Dans cette direction, Mei Li et al. [105] ont réussi de déposé une couche mince de ZnO par une méthode électrochimique sur verre. La surface résultante était une hydrophobe avec une WCA = 128.3°. L'application de fluoroalkylsilane en deuxième position l'a converti en surface super-hydrophobe (SSH) avec WCA = 152°.

H. Liu et al. [106] ont obtenu aussi une surface hydrophobe avec des WCA = 110°, par une méthode de dépôt chimique d'une couche mince de ZnO sur un substrat de saphir. La rugosité obtenue est entre [86 - 244 nm]. En outre, le fait d'utilisé de l'or comme catalyseur, la rugosité est évoluée entre [600 - 1191 nm] et la surface obtenue est une SSH avec WCA = 164.3°.

X. Wu et al. [107] ont aussi utilisé la voie chimique pour faire croitre des nanofils de ZnO sur verre. Les nanofils ont des diamètres entre [400 - 600

nm]. La surface a ensuite été modifiée avec une variété d'acides alcaïques pour créer la SSH avec  $WCA > 150^\circ$ .

L. Huang et al. [108] ont préparé des nanotubes de carbone alignés par dépôt chimique en phase vapeur sur des substrats de silicium. La SSH est obtenue après le dépôt d'une couche de ZnO, et la valeur de WCA est de  $159^\circ$ . Cependant, la surface est devenue hydrophile après une exposition prolongée à une illumination UV. L'hydrophobicité de la surface a pu être restaurée après le stockage dans l'obscurité [109]. Cette mouillabilité ajustable est très intéressante dans les dispositifs micro-fluidiques [76]. M. Tay et al. [110] ont aussi prouvé cette hypothèse par le basculement entre les deux états (hydrophile / hydrophobe). Ils ont utilisé des techniques simples d'ensemencement pour faire pousser des micro-fils de ZnO sur des substrats de verre, suivies d'un processus de croissance hydrothermale pour fabriquer des matrices de micro-fils de différentes surfaces. Ils ont démontré que l'exposition de micro-fils de ZnO à 3 h de rayons ultraviolets entraînait la création de surfaces hydrophiles, qui pourraient retrouver leur état hydrophobe d'origine en les chauffant à  $120^\circ\text{C}$  et à  $200^\circ\text{C}$  pendant 1 h. Sur la base de ces résultats, il est possible de mettre en œuvre de simples surfaces de commutation UV / IR hydrophobes / hydrophiles utilisant des micro-fils de ZnO [110].

Ding et al. [111] ont rapporté des surfaces super-hydrophobes sur verre, avec des nanostructures de ZnO obtenues par électro-filage. Des films nanofibreux composites de poly (alcool vinylique) (PVA) / ZnO, formés par électro-filage de la solution de PVA / acétate de zinc, ont été calcinés à l'air pour obtenir des films fibreux de ZnO. Avec cette configuration, la surface est toujours hydrophile. Ensuite, la surface rugueuse telle que préparée a été modifiée par un revêtement de fluoroalkylsilane (FAS) afin d'induire une faible énergie de surface pour la rendre SSH. Les mesures des WCA maintenant donnent des angles de l'ordre de  $165^\circ$ .

M. Gong et al. [112] ont employé une méthode hydrothermale pour créer des nanofils de ZnO en forme de nœuds papillaires sur un substrat de silicium. Des longs composés organiques fluorés à longue chaîne sont utilisés ensuite pour réduire l'énergie de la surface et obtenir la SSH avec  $WCA = 170^\circ$  et les angles de glissement SA sont de l'ordre de  $2^\circ$ .

D. Tian et al. [90] proposent une méthode pour séparer l'huile de l'eau par le contrôle de la mouillabilité de surface d'un substrat solide. Ils rapportent un film de maille d'acier inoxydable revêtu de ZnO super-hydrophobe et super-hydrophile stable avec des micro / nanostructures hiérarchiques spéciales qui peuvent être utilisées pour séparer efficacement un mélange d'eau et d'huile. Il est possible de réaliser à la fois une super-hydrophobicité et une super-hydrophilicité sur un film [90], ce qui est nécessaire pour la séparation de l'eau et de l'huile. Le film est super-hydrophobe et l'eau ne peut pas pénétrer dans le film maillé en raison de l'effet capillaire négatif important, tandis que le film est super-hydrophile et que l'huile de paraffine liquide peut se répandre rapidement et imprégner le film maillé de manière spontanée en raison de l'effet capillaire. Le film présente une bonne perméabilité à l'huile, alors qu'il est imperméable à l'eau. Les angles de contact d'eau dans le cas SSH est de  $154^\circ$  tandis qu'ils ne dépassent pas les  $10^\circ$  dans le cas contraire.

J. Zeng et al. [113] dans une première étape, ont revêtu des fils d'acier inoxydable par des nanofils de ZnO par la voie hydrothermale. Suivie par une deuxième étape de silanisation. Elle est faite par l'application d'une couche de octadecyltriméthoxysilane (ODS), toluène et n-butylamine afin de réduire l'énergie de la surface et obtenir une surface hydrophobe sans mentionné les mesures des angles de contact obtenues.

Le Tableau 2 résume les méthodes trouvées dans les bibliographies spécialisées pour créer des surfaces hydrophobes ou super-hydrophobes par l'utilisation des nano matériaux de ZnO.

Tableau 2 : Résumé des méthodes de préparations des surfaces hydrophobes ou super-hydrophobes par l'utilisation des nano matériaux de ZnO.

Substrat	Méthode d'application	WCA	SA	Ref
Verre	Electrochimique + fluoroalkylsilane	152°	-	[105]
Saphir	Chimique + Catalysassions par or	164.3°	-	[106]
Verre	Chimique + Acides alcaïques	150°	-	[107]
Silicium	Chimique	159°	-	[108]
Verre	Electro-filage + fluoroalkylsilane	165°	-	[111]
Silicium	Hydrothermale	170°	2°	[112]
Acier inoxydable	Sol-gel	154°		[90]
Acier inoxydable	Hydrothermale + Silanisation (ODS)	-	-	[113]

## 8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons suivi les pas qui ont nous précédées dans notre domaine de recherche. Nous avons commencé par retracer un peu d'histoire maritime. Une histoire qui a laissé apparaitre beaucoup de défis et de solutions. Les marins ont pu adapter des solutions pour faire vivre leurs bateaux beaucoup plus de temps et naviguer au maximum de leurs capacités sans avoir besoin de passer au carénage, ce dernier qui a un cout financier et opérationnel très cher. Ces solutions ont appuyé sur les produits que la nature ouvre aux marins, comme l'asphalte, les huiles de vernis, le résine ou végétales, Le plomb rouge, le soufre, le goudron, le cuivre, la graisse et le ciment. D'autre solutions plus élaborées comme les peinture, les polymères fluorés et les composés de silicium ont poussé les capacités marines de nos jours.

Aujourd'hui, la science ouvre plus de choix écologiques et économiques par les recherches de micro et nanomatériaux.

Ensuite, nous avons orienté notre recherche sur les surfaces super-hydrophobes. Il est possible de tirer profit de ce phénomène et l'introduire sur les surfaces marines pour participer à surmonter ses défis. Dans cette direction, nous avons aussi suivi les avancées scientifiques pour créer ce type de surface par les moyens et techniques disponibles.

Plus spécialement, nous avons approfondi notre recherche bibliographique sur le ZnO et ses applications dans le domaine de la création des surfaces super-hydrophobes (SSH).

A travers ce travail de recherche bibliographique, nous avons remarqué que les nano particules de ZnO servent à augmenter la rugosité de la surface traitée, il est nécessaire par la suite d'appliquer une couche d'une faible énergie pour arriver à la convertir en SSH. Nous allons nous servir de ces résultats pour les appliquer aux surfaces maritimes afin de présenter des meilleures performances anti-corrosion, anti-fouling et hydrodynamiques.



## Bibliographie

- [1] A. Hamilton, "Fishing and sea-foods of the ancient Maori," *Nature*, p. 582, 1908.
- [2] Q. Schiermeier, "Ancient DNA reveals how wheat came to prehistoric Britain," *Nature*, 2015.
- [3] B. Bellina, "Development of maritime Trade Polities and diffusion of the ' South China Sea Sphere of Interaction pan-regional culture,'" *Yale Univ. Press*, pp. 22–25, 2014.
- [4] I. M. Organization, "IMO." [Online]. Available: <http://www.imo.org>.
- [5] Unctad.org, "United Nations Conference on Trade and Development," 2017. [Online]. Available: <https://unctadstat.unctad.org/CountryProfile/MaritimeProfile/fr-FR/004/index.html>.
- [6] J. H. P. Gerhardus H. Koch, Michiel P.H. Brongers, Neil G. Thompson, Y. Paul Virmani, "Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States," *NACE Int.*, pp. 3–11, 2002.
- [7] C. Hellio and D. Yebra, *Advances in marine antifouling coatings and technologies*. Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [8] K. J. Bell and A. C. Mueller, "1.6. Fouling in heat exchangers," *Wolver. Heat Transf. Data B. II*, pp. 46–57, 2001.
- [9] C. E. Brennen, *Cavitation and Bubble Dynamics*. Oxford Univ. Press, 2003.
- [10] J. S. Carlton, *Marine Propellers and Propulsion, 2nd edition*, 3rd ed., vol. 163. Elsevier, 2010.
- [11] H. Leierzapf, "Werkstoffe und Korrosion," pp. 36–88, 1985.
- [12] L. Beck, *Geschichte des Eisens*, 5th ed. Braunschweig, 1903.
- [13] W. Von Baeckman, W. Schwenk, and W. Prinz, *Handbook of Cathodic Corrosion Protection*, 3rd ed. Elsevier Science USA, 1997.
- [14] R. J. Forbes, "Bitumen and petroleum in antiquity," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 55, no. 44, p. 1, 1936.
- [15] G. Seelmeyer, *Werkstoffe u. Korrosion*, 4th ed. 1953.
- [16] M. P. Schultz, "Impact of diatomaceous biofilms on the frictional drag of fouling-release Biofouling Impact of diatomaceous biofilms on the frictional drag of fouling-release coatings," no. February 2016, 2015.
- [17] F. V Bright and M. Pagliaro, "Environmentally Benign Sol-Gel

- Antifouling and Foul-Releasing Coatings,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 2, pp. 678–687, 2014.
- [18] S. Krishnan, C. J. Weinman, and C. K. Ober, “Advances in polymers for anti-biofouling surfaces,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 29, pp. 3405–3413, 2008.
- [19] A. I. Railkin, *MARINE BIOFOULING Colonization Processes and Defenses*, CRC Press. 2005.
- [20] E. Korkut and M. Atlar, “An experimental investigation of the effect of foul release coating application on performance, noise and cavitation characteristics of marine propellers,” *Ocean Eng.*, vol. 41, no. 782, pp. 1–12, 2012.
- [21] S. Kiil and C. Weinell, “Marine biofouling protection: design of controlled release antifouling paints,” *Chem. Prod. Des.*, pp. 181–238, 2007.
- [22] C. D. Anderson, “Tin vs. tin-free antifouling,” *Prot. Sh. while Safeguarding Environ. London*, 1995.
- [23] K. A. Dafforn, J. A. Lewis, and E. L. Johnston, “Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 62, no. 3, pp. 453–465, 2011.
- [24] S. B. Sjollem et al., “Hazard and risk of herbicides for marine microalgae,” *Environ. Pollut.*, vol. 187, pp. 106–111, 2014.
- [25] D. M. Yebra, S. Kiil, and K. Dam-johansen, “Antifouling technology — past , present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings,” vol. 50, pp. 75–104, 2004.
- [26] “Analysis of self-polishing antifouling paints using rotary experiments and mathematical modeling,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 18, pp. 3906–3920, 2001.
- [27] C. Michael A., “A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits,” *Sci. Total Environ.*, vol. 258, no. 1–2, pp. 21–71, 2000.
- [28] IMO, “International convention on the control of harmful antifouling systems on ships. International Maritime Organization,” *Int. Marit. Organ.*, no. October, 2001.
- [29] Y. Sapozhnikova, E. Wirth, K. Schiff, and M. Fulton, “Antifouling biocides in water and sediments from California marinas,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 69, no. 1–2, pp. 189–194, 2013.

- [30] F. Wan, X. Pei, B. Yu, Q. Ye, F. Zhou, and Q. Xue, "Grafting polymer brushes on biomimetic structural surfaces for anti-algae fouling and foul release," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 9, pp. 4557–4565, 2012.
- [31] J. E. Gittens, T. J. Smith, R. Suleiman, and R. Akid, "Current and emerging environmentally-friendly systems for fouling control in the marine environment," *Biotechnol. Adv.*, vol. 31, no. 8, pp. 1738–1753, 2013.
- [32] M. S. Selim *et al.*, "Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 87, pp. 1–32, 2017.
- [33] G. Gomathi Sankar *et al.*, "Polydimethyl siloxane nanocomposites: Their antifouling efficacy invitro and in marine conditions," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 104, pp. 307–314, 2015.
- [34] E. Yilgör and I. Yilgör, "Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 6, pp. 1165–1195, 2014.
- [35] C. M. Magin, S. P. Cooper, and A. B. Brennan, "Non-toxic antifouling strategies," *Mater. Today*, vol. 13, no. 4, pp. 36–44, 2010.
- [36] A. G. Nurioglu, A. C. C. Esteves, and G. De With, "Non-toxic, non-biocide-release antifouling coatings based on molecular structure design for marine applications," *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 32, pp. 6547–6570, 2015.
- [37] A. Quigg *et al.*, "Direct and indirect toxic effects of engineered nanoparticles on algae: Role of natural organic matter," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 7, pp. 686–702, 2013.
- [38] P. Taylor *et al.*, "Access details: Access Details: [ subscription number 917270869 ] Hybrid xerogel films as novel coatings for antifouling and fouling release Hybrid xerogel films as novel coatings for antifouling and fouling release," no. 917270869, 2005.
- [39] R. Ciriminna, F. V. Bright, and M. Pagliaro, "Ecofriendly antifouling marine coatings," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 4, pp. 559–565, 2015.
- [40] M. A. Morris, R. S.; Walsh, "Znc Oxde Photoactive Antifoulant Material," 1999.
- [41] S. M. Olsen, J. B. Kristensen, B. S. Laursen, L. T. Pedersen, K. Dam-Johansen, and S. Kiil, "Antifouling effect of hydrogen peroxide release from enzymatic marine coatings: Exposure testing under equatorial

- and Mediterranean conditions,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 68, no. 3, pp. 248–257, 2010.
- [42] † Taolei Sun, ‡ Lin Feng, § and Xuefeng Gao, and † Lei Jiang\*, “Bioinspired Surfaces with Special Wettability,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 38, no. 8, pp. 644–652, 2005.
- [43] X. Gao *et al.*, “The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 17, pp. 2213–2217, 2007.
- [44] L. Feng *et al.*, “Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force,” *Langmuir*, vol. 24, no. 8, pp. 4114–4119, 2008.
- [45] M. U. M. Junaidi, N. N. R. Ahmad, C. P. Leo, and H. M. Yee, “Near superhydrophobic coating synthesized from rice husk ash: Anti-fouling evaluation,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 99, pp. 140–146, 2016.
- [46] S. Wang and L. Jiang, “Definition of superhydrophobic states,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 21, pp. 3423–3424, 2007.
- [47] Y. Thomas, “Young T. 1805. An essay on the cohesion of fluids. *Philos. Trans. R. Soc. A* 95:65–87,” *Philos. Trans. R. Soc.*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [48] R. N. Wenzel, “Resistance of solid surfaces to wetting by water.,” *J. Ind. Eng. Chem. (Washington, D. C.)*, vol. 28, pp. 988–994, 1936.
- [49] B. D. Cassie and S. Baxter, “Wettability Of porous surfaces,” *Trans. Faraday Soc.*, no. 40, pp. 546–551, 1944.
- [50] D. Zhang, L. Wang, H. Qian, and X. Li, “Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 13, no. 1, pp. 11–29, 2016.
- [51] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kollár, “The surface energy of metals,” *Surf. Sci.*, vol. 411, no. 1–2, pp. 186–202, 1998.
- [52] O. Hutzinger, D. Barceló, and A. Kostianoy, *The handbook of environmental chemistry*, vol. 5, no. 2. Springer, 2009.
- [53] A. Tuteja, W. Choi, J. M. Mabry, G. H. McKinley, and R. E. Cohen, “Robust omniphobic surfaces,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 105, no. 47, pp. 18200–18205, 2008.
- [54] V. A. Ganesh, H. K. Raut, A. S. Nair, and S. Ramakrishna, “A review on self-cleaning coatings,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 41, pp. 16304–16322, 2011.
- [55] S. Lu *et al.*, “Large-scale fabrication of superhydrophobic polyurethane/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by suspension flame spraying for

- anti-corrosion applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 311, pp. 864–869, 2014.
- [56] T. Liu, Y. Yin, S. Chen, X. Chang, and S. Cheng, “Super-hydrophobic surfaces improve corrosion resistance of copper in seawater,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 11, pp. 3709–3713, 2007.
- [57] T. Ishizaki, Y. Masuda, and M. Sakamoto, “Corrosion resistance and durability of superhydrophobic surface formed on magnesium alloy coated with nanostructured cerium oxide film and fluoroalkylsilane molecules in corrosive NaCl aqueous solution,” *Langmuir*, vol. 27, no. 8, pp. 4780–4788, 2011.
- [58] J. Ou, W. Hu, M. Xue, F. Wang, and W. Li, “Superhydrophobic surfaces on light alloy substrates fabricated by a versatile process and their corrosion protection,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 8, pp. 3101–3107, 2013.
- [59] L. Li *et al.*, “A facile approach to fabricate superhydrophobic Zn surface and its effect on corrosion resistance,” *Corros. Sci.*, vol. 85, pp. 174–182, 2014.
- [60] Z. Guo, Z. Search author for Guo, and B.-L. , Liu, Weimin, Su, “Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 353, no. 2, pp. 335–355, 2011.
- [61] A. V. Rao, S. S. Latthe, S. A. Mahadik, and C. Kappenstein, “Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 13, pp. 5772–5776, 2011.
- [62] Y. Xiu, D. W. Hess, and C. P. Wong, “UV-resistant and superhydrophobic self-cleaning surfaces using sol-gel processes,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 15, pp. 1907–1917, 2008.
- [63] K. Liu, M. Zhang, J. Zhai, J. Wang, and L. Jiang, “Bioinspired construction of Mg-Li alloys surfaces with stable superhydrophobicity and improved corrosion resistance,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 18, pp. 10–13, 2008.
- [64] L. Liu, F. Xu, and L. Ma, “Facile fabrication of a superhydrophobic Cu surface via a selective etching of high-energy facets,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 35, pp. 18722–18727, 2012.
- [65] D. Lv, J. Ou, M. Xue, and F. Wang, “Stability and corrosion resistance of superhydrophobic surface on oxidized aluminum in NaCl aqueous solution,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 333, pp. 163–169, 2015.

- [66] N. Wang, D. Xiong, Y. Deng, Y. Shi, and K. Wang, "Mechanically robust superhydrophobic steel surface with anti-icing, UV-durability, and corrosion resistance properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 11, pp. 6260–6272, 2015.
- [67] F. Zhang, S. Chen, L. Dong, Y. Lei, T. Liu, and Y. Yin, "Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 7, pp. 2587–2591, 2011.
- [68] F. Xiao, S. Yuan, B. Liang, G. Li, S. O. Pehkoen, and T. Zhang, "Superhydrophobic CuO nanoneedle-covered copper surfaces for anticorrosion," *J. Mater. Chem. A*, pp. 3971–3978, 2019.
- [69] C. Jeong and C. H. Choi, "Single-step direct fabrication of pillar-on-pore hybrid nanostructures in anodizing aluminum for superior superhydrophobic efficiency," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 2, pp. 842–848, 2012.
- [70] Q. Liu, D. Chen, and Z. Kang, "One-Step electrodeposition process to fabricate corrosion-resistant superhydrophobic surface on magnesium alloy," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 3, pp. 1859–1867, 2015.
- [71] Y. Liu, S. Li, J. Zhang, J. Liu, Z. Han, and L. Ren, "Corrosion inhibition of biomimetic super-hydrophobic electrodeposition coatings on copper substrate," *Corros. Sci.*, vol. 94, pp. 190–196, 2015.
- [72] Y. Qing, C. Yang, C. Hu, Y. Zheng, and C. Liu, "A facile method to prepare superhydrophobic fluorinated polysiloxane/ZnO nanocomposite coatings with corrosion resistance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 326, pp. 48–54, 2015.
- [73] X. Xu, Z. Zhang, F. Guo, J. Yang, and X. Zhu, "Fabrication of superhydrophobic binary nanoparticles/PMMA composite coating with reversible switching of adhesion and anticorrosive property," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 16, pp. 7054–7060, 2011.
- [74] J. Wang, X. Chen, Y. Kang, G. Yang, L. Yu, and P. Zhang, "Preparation of superhydrophobic poly(methyl methacrylate)-silicon dioxide nanocomposite films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 5, pp. 1473–1477, 2010.
- [75] D. Qin, Y. Xia, and G. M. Whitesides, "Soft lithography for micro- and nanoscale patterning," *Nat. Protoc.*, vol. 5, no. 3, pp. 491–502, 2010.
- [76] X. M. Li, D. Reinhoudt, and M. Crego-Calama, "What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in

- the preparation of superhydrophobic surfaces,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 8, pp. 1350–1368, 2007.
- [77] Y. Y. Yan, N. Gao, and W. Barthlott, “Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 169, no. 2, pp. 80–105, 2011.
- [78] C. Weng, C. Chang, C. Peng, S. Chen, and J. Yeh, “Advanced Anticorrosive Coatings Prepared from the Mimicked *Xanthosoma Sagittifolium*- leaf-like Electroactive Epoxy with ... Advanced Anticorrosive Coatings Prepared from the Mimicked *Xanthosoma Sagittifolium*-leaf-like Electroactive Epoxy with Synergistic ,” no. January 2015, pp. 2075–2083, 2011.
- [79] C. W. Peng *et al.*, “Nano-casting technique to prepare polyaniline surface with biomimetic superhydrophobic structures for anticorrosion application,” *Electrochim. Acta*, vol. 95, pp. 192–199, 2013.
- [80] Y. Zhang, *ZnO Nanostructures Fabrication and Applications*. Royal Society of Chemistry, 2017.
- [81] H. Morkos and U. Ozgur, *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*. Richmond, VA: Wiley-VCH, 2007.
- [82] A. Hernández Battez *et al.*, “CuO, ZrO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants,” *Wear*, vol. 265, no. 3–4, pp. 422–428, 2008.
- [83] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C. M. Lieber, “Single-nanowire electrically driven lasers. Supplementary materials,” *Nature*, vol. 421, no. 6920, pp. 241–5, 2003.
- [84] Y. Dai, Y. Zhang, and Z. L. Wang, “The octa-twin tetraleg ZnO nanostructures,” *Solid State Commun.*, vol. 126, no. 11, pp. 629–633, 2003.
- [85] H. J. Yuan *et al.*, “Characterization of zinc oxide crystal nanowires grown by thermal evaporation of ZnS powders,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 371, no. 3–4, pp. 337–341, 2003.
- [86] C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, and H. J. Lee, “Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 19, pp. 3648–3650, 2002.
- [87] G. Sophie, “Mécanismes de croissance de nanostructures de ZnO par voie chimie liquide et caractérisation avancée,” L’institut national des sciences appliquées de Lyon, 2004.

- [88] C. F. Klingshirn, “ZnO: Material, physics and applications,” *ChemPhysChem*, vol. 8, no. 6, pp. 782–803, 2007.
- [89] L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, “ZnO - nanostructures, defects, and devices,” *Mater. Today*, vol. 10, no. 5, pp. 40–48, 2007.
- [90] D. Tian, X. Zhang, X. Wang, J. Zhai, and L. Jiang, “Micro/nanoscale hierarchical structured ZnO mesh film for separation of water and oil,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 32, pp. 14606–14610, 2011.
- [91] C. Xue, W. Yin, P. Zhang, J. Zhang, P. Ji, and S. Jia, “Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects UV-durable superhydrophobic textiles with UV-shielding properties by introduction of ZnO / SiO<sub>2</sub> core / shell nanorods on PET fibers and hydrophobization,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 427, pp. 7–12, 2013.
- [92] M. Ashraf, C. Campagne, A. Perwuelz, P. Champagne, A. Leriche, and C. Courtois, “Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing Zinc Oxide nanorods,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 394, no. 1, pp. 545–553, 2013.
- [93] M. Ashraf, P. Champagne, A. Perwuelz, C. Campagne, and A. Leriche, “Photocatalytic solution discoloration and self-cleaning by polyester fabric functionalized with ZnO nanorods,” *J. Ind. Text.*, vol. 44, no. 6, pp. 884–898, 2015.
- [94] Y. Qin, X. Wang, and Z. L. Wang, “Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging,” *Nature*, vol. 451, no. 7180, pp. 809–813, 2008.
- [95] X. Wang, J. Song, J. Liu, and L. W. Zhong, “Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves,” *Science (80-. )*, vol. 316, no. 5821, pp. 102–105, 2007.
- [96] W. Z.L. and S. J., “Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays,” *Science (80-. )*, vol. 312, no. 5771, pp. 242–246, 2006.
- [97] S. Baruah and J. Dutta, “Hydrothermal growth of ZnO nanostructures,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, no. 1, 2009.
- [98] Z. L. Wang, “ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 64, no. 3–4, pp. 33–71, 2009.
- [99] Y. Zhang, X. Yan, Y. Yang, Y. Huang, Q. Liao, and J. Qi, “Scanning



- probe study on the piezotronic effect in ZnO nanomaterials and nanodevices,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 34, pp. 4647–4655, 2012.
- [100] Y. Zhang, Z. Kang, X. Yan, and Q. Liao, “ZnO nanostructures in enzyme biosensors,” vol. 58, no. 1, pp. 60–76, 2015.
- [101] L. J. Brillson and Y. Lu, “ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 12, 2011.
- [102] “Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 16, no. 9, pp. 555–597, 2005.
- [103] Y. Zhang *et al.*, “Performance and service behavior in 1-D nanostructured energy conversion devices,” *Nano Energy*, vol. 14, pp. 30–48, 2014.
- [104] L. Jiang, J. Zhai, M. Jin, L. Feng, D. Zhu, and X. Feng, “Reversible Super-hydrophobicity to Super-hydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 1, pp. 62–63, 2007.
- [105] M. Li, J. Zhai, H. Liu, Y. Song, L. Jiang, and D. Zhu, “Electrochemical Deposition of Conductive Superhydrophobic Zinc Oxide Thin Films,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 37, pp. 9954–9957, 2003.
- [106] Huan Liu, Lin Feng, Jin Zhai, L. Jiang, and Daoben Zhu, “Reversible Wettability of a Chemical Vapor Deposition Prepared ZnO Film between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity,” *Langmuir*, vol. 20, no. 14, pp. 5659–5661, 2004.
- [107] X. Wu, L. Zheng, and D. Wu, “Fabrication of superhydrophobic surfaces from microstructured ZnO-based surfaces via a wet-chemical route,” *Langmuir*, vol. 21, no. 7, pp. 2665–2667, 2005.
- [108] “Stable superhydrophobic surface via carbon nanotubes coated with a ZnO thin film,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 16, pp. 7746–7748, 2005.
- [109] R.-D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, “Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO<sub>2</sub> Thin Films,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 10, pp. 1984–1990, 2002.
- [110] M. Tay, Z. Myint, N. Senthur, G. Louis, and J. Dutta, “Hydrophobic / hydrophilic switching on zinc oxide micro-textured surface,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 264, pp. 344–348, 2013.
- [111] B. Ding, T. Ogawa, J. Kim, K. Fujimoto, and S. Shiratori, “Fabrication of a super-hydrophobic nanofibrous zinc oxide film

- surface by electrospinning,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 9, pp. 2495–2501, 2008.
- [112] M. Gong, X. Xu, Z. Yang, Y. Liu, H. Lv, and L. Lv, “A reticulate superhydrophobic self-assembly structure prepared by ZnO nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 16, 2009.
- [113] J. Zeng *et al.*, “Octadecyltrimethoxysilane functionalized ZnO nanorods as a novel coating for solid-phase microextraction with strong hydrophobic surface,” *Analyst*, vol. 137, no. 18, pp. 4295–4301, 2012.



## Chapitre II : Analyses de revêtements industrielles appliqués au domaine maritime



## 1. Introduction

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'étude de marché concernant les revêtements appliqués aux coques métalliques pour le transport maritime. Nous nous sommes approchés de deux grands constructeurs dans le domaine maritime, à savoir Naval Group à Nantes et DAMEN Shipyards à Dunkerque. Nous avons sollicité ces deux partenaires industriels pour connaître l'ensemble des prérequis, de nous faire connaître le métier et le savoir-faire dans le domaine du traitement de coques de bateaux, les solutions employées et les améliorations possibles, les défis à surmonter, les opportunités pour la prochaine décennie, etc...

D'après les conseils prodigués par les différents experts industriels de DAMEN et Naval Group, nous allons être amenés à travailler sur quatre types de substrats couramment utilisés dans le domaine maritime : à savoir l'aluminium, le cuivre, l'acier et les matériaux composites. Ce sont des matériaux de base avec lesquels les constructeurs marins sont amenés à travailler traditionnellement. D'autre part, ils nous ont proposé de travailler avec trois types de peinture bien connues aussi dans le domaine : une peinture époxy, une peinture antifouling classique et une peinture antifouling à base de silicone. Nous pourrions ainsi croiser les différentes combinaisons substrat / peinture.

Un total de 16 combinaisons d'échantillons (à savoir quatre types de substrats avec et sans peinture) seront l'objet d'analyse et d'une évaluation minutieuse. Nous allons conduire plusieurs-types d'analyse statiques et dynamiques à travers trois laboratoires : LMCPA pour la partie matériaux à Maubeuge, le LAMIH pour la partie tests hydromécaniques à Valenciennes et l'IEMN pour les analyses matériaux à Lille et Valenciennes.

Les analyses porteront sur les aspects morphologiques, la rugosité de surface, l'énergie, les analyses dispersives en énergie rayons-X, la vitesse des glissements, les mesures des angles de contact et des angles de glissement.

Les résultats issus de ces analyses permettront de se positionner sur la solution à développer, ils donneront une vision claire du marché et du traitement de surface marine. Ils mettront en évidence les avantages et les in-

convénients des techniques utilisées : Les conclusions vont donc nous orienter vers la solution permettant de régler une partie des problèmes du marché. Notre tâche sera de proposer une solution basée sur les nanotechnologies, écologique, économique et facile à intégrer dans les pratiques industrielles d'aujourd'hui.

## 2. Phase préparatoire

Pour étudier le marché concernant le traitement de surface maritime, nous nous sommes rapprochés de DAMEN Shipyards, une société de construction et réparation maritime basée à Dunkerque. Nous leur avons demandé de nous préparer les produits utilisés dans le marché, c'est-à-dire les quatre types de surfaces (substrats) fréquemment utilisées pour la construction maritime, à savoir Aluminium, cuivre, acier et composites.

Associés à ces différents types de substrats, trois types de peintures seront considérés : une peinture époxy de base efficace contre la corrosion uniquement, une peinture antifouling classique et une dernière peinture antifouling à base de silicone très bien réputée dans le marché. Les trois types de peintures ont été appliquées sur des disques de dix centimètres de diamètre. Nous avons concentré nos efforts sur les solutions commerciales les plus efficaces actuellement afin d'en tirer un maximum d'informations sur la transposition à faire au niveau de nos recherches académiques.

La Figure II-1 ci-après est une photo pour les 4 types de substrat sélectionnées tout d'abord vierges puis peintes par les trois types de peinture du marché.



Figure II-1 : Les 4 types de substrats, Aluminium, cuivre, acier et composite couverts par les 3 types de peintures, époxy, antifouling classique et antifouling à base de silicone.



## 2.1. Configuration des solutions industrielles actuelles

Les trois types de peintures ont été appliqués par les professionnels du domaine selon les traditions maritimes [1]–[8]. Il s'agit d'employer une procédure de préparation de la surface métallique par un sablage pour créer une rugosité sur laquelle la peinture s'accroche, suivi par une application d'une couche première de peinture afin d'ajouter une couche d'anticorrosion. Ces étapes sont suffisantes pour la peinture époxy comme le montre la Figure II-2. Cependant, Il est nécessaire d'ajouter une couche de liaison dite 'tie coat' afin d'appliquer la couche d'antifouling classique (Figure II-3) ou bien antifouling à base de silicone (Figure II-4).

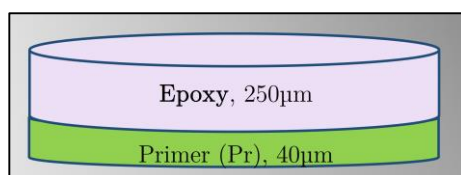


Figure II-2 : Configuration d'application pour la peinture époxy.

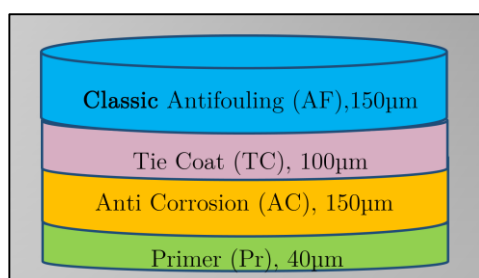


Figure II-3 : Configuration d'application pour la peinture antifouling classique.

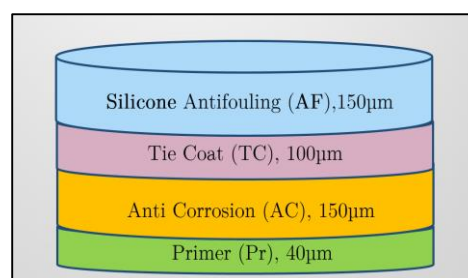


Figure II-4 : Configuration d'application pour la peinture antifouling à base de silicone.

Nous avons attribué une identité pour chaque pièce peinte par le chantier DAMEN. Un système de référence de 1 à 12 a été employé pour cette finalité. Nous commençons par le système antifouling classique sur lequel DAMEN a sélectionné les meilleurs produits du marché des peintures maritimes. Les peintures commerciales appliquées pour les différentes surfaces suivant les différents systèmes antifouling classique, silicone et époxy sont détaillées dans le Tableau 3, Tableau 4 et Tableau 5.

- La configuration des couches appliquées pour la peinture antifouling **classique** sur les différents substrats est illustrée sur le Tableau 3,
- Le système antifouling à base de **silicone** est présenté dans le Tableau 4,

- le Tableau 5 décrit la configuration des couches appliquées pour la peinture **époxy** sur les différents substrats.

Tableau 3 : Configuration des couches appliquées pour la peinture antifouling **classique** sur les différents substrats.

N°	Substrat	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	4 <sup>ème</sup> couche
1	Aluminium	International Intergard 263	International Trilux 33	-	-
2	Cuivre	International Intergard 269	Jotun Jotamastic 87	International Intergard 263	Sigma Ecoleet 530
3	Acier	International Intergard 269	Jotun Jotamastic 87	International Intergard 263	Sigma Ecoleet 530
4	Composite	International Intergard 269	Jotun Jotamastic 87	International Intergard 263	Sigma Ecoleet 530

Tableau 4 : Configuration des couches appliquées pour la peinture antifouling à base de **silicone** sur les différents substrats.

N°	Substrat	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	4 <sup>ème</sup> couche
5	Aluminium	International Intergard 269	Jotun Jotamastic 87	International Intersleek 737	International Intersleek 1100SR
6	Cuivre	International Intergard 269	Jotun Jotamastic 87	International Intersleek 737	International Intersleek 1100SR
7	Acier	International Intergard 269	Jotun Jotamastic 87	International Intersleek 737	International Intersleek 1100SR
8	Composite	International Intergard 269	Jotun Jotamastic 87	International Intersleek 737	International Intersleek 1100SR

Tableau 5 : Configuration des couches appliquées pour la peinture **époxy** sur les différents substrats.

N°	Substrat	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	4 <sup>ème</sup> couche
9	Aluminium	International Intergard 269	International Interzone 954	-	-
10	Cuivre	International Intergard 269	International Interzone 954	-	-
11	Acier	International Intergard 269	International Interzone 954	-	-
12	Composite	International Intergard 269	International Interzone 954	-	-

### **3. Caractérisations des solutions technologiques commerciales**

Dans cette partie de notre étude du marché, nous allons mener quelques analyses scientifiques à la fois statiques et dynamiques sur les différentes surfaces dont nous disposons. Ces analyses nous ont conduits à :

- Rechercher la composition chimique de chaque configuration,
- Mesurer les angles des gouttes statiques et les angles des gouttes dynamique,
- Définir l'énergie de surface ainsi que la rugosité de surface,
- Effectuer les caractérisations hydrodynamiques par la mesure de la vitesse de glissement fluide sur les surfaces.

Cette recherche d'informations a pour but d'avoir une idée claire des différents types de peinture, de les évaluer et essayer de proposer les améliorations possibles par notre solution à base de nanomatériaux.

#### **3.1. Analyses statiques par la mesure des angles de contact (WCA)**

Les mesures des angles de contact sur les différentes surfaces vierges et peintes ont été réalisées par le système d'analyse micro-fluidique proposé par la société Kruss (Drop shape analyzer, DSA25S). Nous avons conçu un programme de mesures automatisés par le logiciel associé (Logiciel ADVANCE DropShap). Le but de cette opération est de balayer une grande zone de la surface pour avoir un maximum de points de mesure. Dix mesures ont été enregistrées sur chaque échantillon afin d'homogénéiser les valeurs des angles de contact (WCA).

La Figure II-5 montre le résultat de ces mesures : elles ont toutes en moyenne, des angles de contact inférieures à  $90^\circ$ . Nous pouvons conclure que toutes les surfaces (à la fois vierges et celles traitées par les peintures époxy et antifouling classique) sont hydrophiles. Par contre, les surfaces traitées par la peinture antifouling à base de silicone, présente un angle de contact  $WCA > 90^\circ$  : on peut la considérer comme une surface hydrophobe avec un angle WCA proche de  $100^\circ$ .

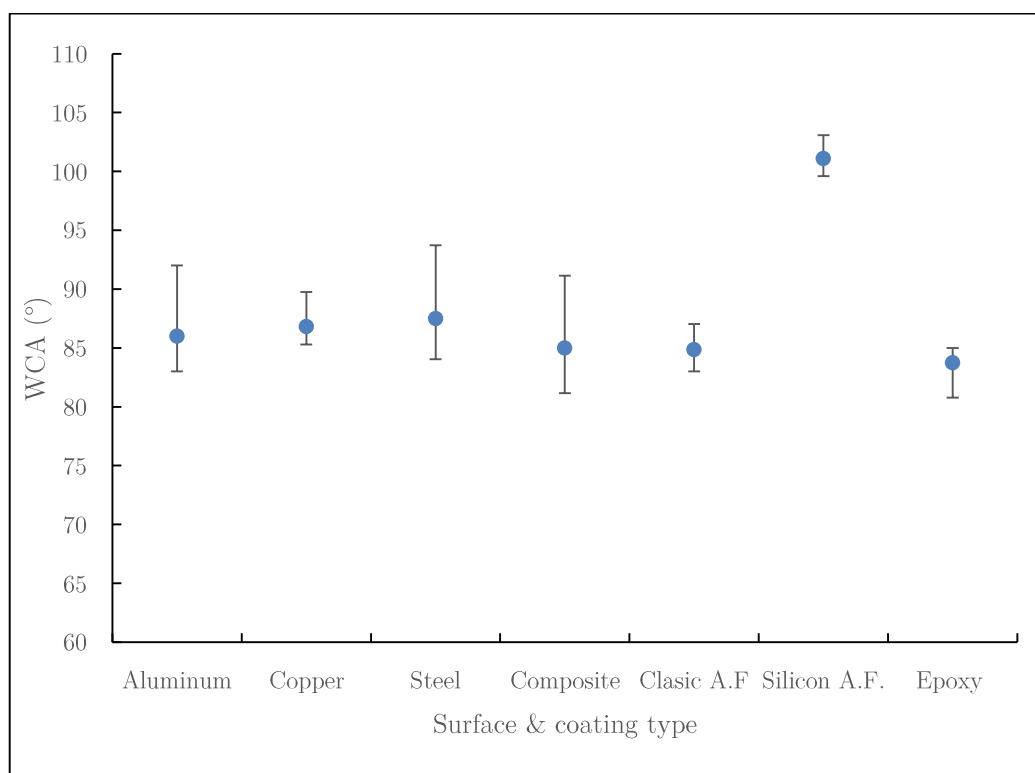


Figure II-5 : Mesures des angles de contact (WCA°) sur les différents types de surfaces avec et sans peintures.

### 3.2. Analyses dynamiques par la mesure des angles de glissement (SA)

Après avoir étudié le caractère hydrophile ou non des différentes analyses statiques, une partie de notre analyse va maintenant concerner les mesures dynamiques sur les échantillons. Pour cela, notre protocole consiste à mesurer les angles de glissement des gouttes d'eau distillé mises sur différentes surfaces.

La Figure II-6 illustre ces mesures et donne l'avantage encore en fois à la configuration peinture antifouling à base de silicone, la plus petite valeur pour l'angle de glissement est obtenue autour de  $SA = 16^\circ$  seulement.

En comparaison, les autres configurations donnent des valeurs supérieures, comme dans le cas de la peinture époxy par exemple où un angle de glissement peut atteindre  $SA = 36^\circ$ . Ceci explique qu'il y a plus de difficulté pour

faire glisser le fluide sur la surface en question dans les cas non traités par la peinture antifouling à base de silicone.

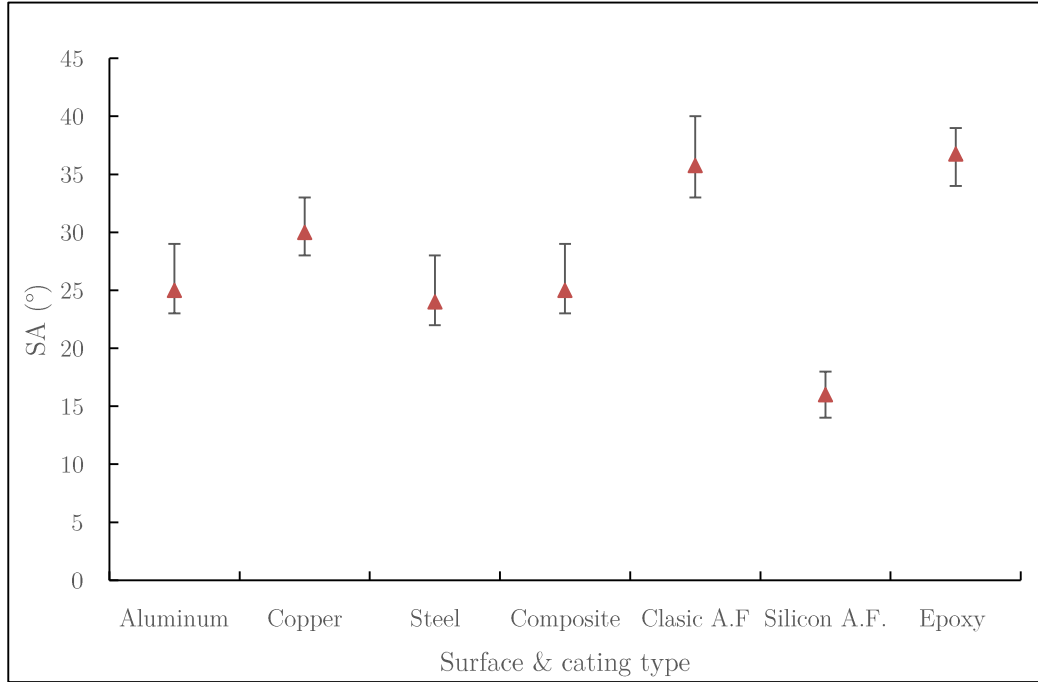


Figure II-6 : Mesures des angles de glissement ( $SA^\circ$ ) sur les différents types de surfaces avec et sans peintures.

Dans le cas d'un bateau navigant, le fait de mesurer un angle de glissement fort ( $SA > 10^\circ$ ) a pour conséquence une demande d'énergie propulsive plus importante et donc un bilan économique négatif. C'est le cas des configurations données avec les peintures époxy et antifouling classique.

### 3.3. Mesures d'énergie de surface ( $\gamma_s$ )

Nous allons maintenant nous intéresser à analyser l'énergie de la surface pour les différents cas, Pour cette finalité, nous allons utiliser la méthode décrite par Good Van Oss [9] où l'énergie de la surface s'écrit :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + 2 \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (4)$$

Avec  $\gamma_s^d$  comme la composante dispersive (interaction dipôle-dipôle) et  $\gamma_s^+$  et  $\gamma_s^-$  sont les composantes polaires.

La relation entre les composantes de l'énergie de surface du solide, celles du liquide et l'angle de contact de la goutte s'écrit alors :

$$\gamma_l \mathbf{1} + \cos\theta = 2 \left( \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} \right) \quad (5)$$

Nous pouvons obtenir l'énergie de surface du solide étudié en déposant une goutte de 3 liquides différents dont les composantes dispersives et polaires sont connues. Nous utilisons l'eau distillée, l'éthylène glycol (Fisher BioReagents) et le Diiodométhane (99%, stab., Alfa Aesar) avec leurs valeurs des composantes dispersives et polaires du Tableau 6.

Tableau 6 : Les différentes composantes dispersives et polaires pour les 3 liquides utilisées.

Liquides	$\gamma_l$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_l^d$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_l^p$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_l^{p+}$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_l^{p-}$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
Eau	72.8	21.8	51	25.5	25.5
Ethylène glycol	48.0	29	19	1.92	47
Diiodométhane	50.8	50.8	0	0	0

Nous commençons par les mesures des angles de contact (WCA) ( $\theta$ ) sur les différentes surfaces avec les trois liquides.

Pour chaque cas, nous avons trois inconnues ;  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s^+$  et  $\gamma_s^-$  de l'équation (5). L'utilisation de trois liquides donne un système de trois équations et permet de trouver les composantes dispersives et polaires pour le solide. L'équation (4) permet ensuite de trouver l'énergie de surface en (mJ.m<sup>-2</sup>).

La Figure II-7 ci-après montre l'énergie de surface ( $\gamma_s$ ) calculée pour les différents types de surfaces avec et sans peinture.

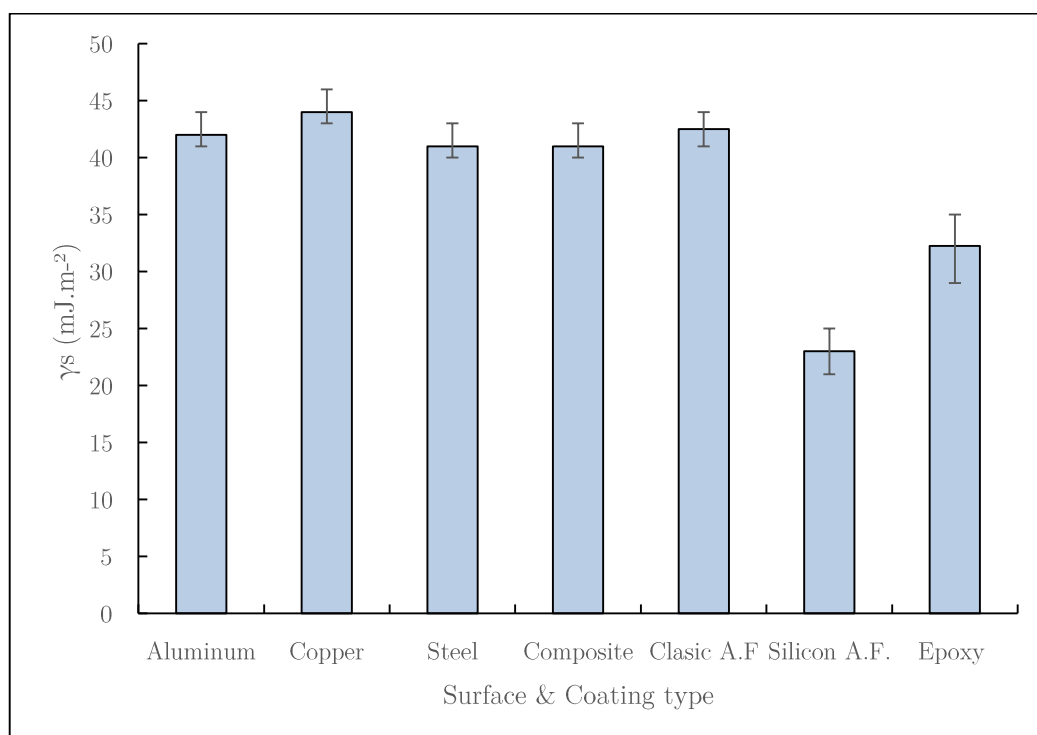


Figure II-7 : Mesures de l'énergie de surface ( $\gamma_s$ ) sur les différents types de surfaces avec et sans peintures.

Ces résultats confirment une fois de plus l'avantage de la peinture anti-fouling à base de silicone vis-à-vis toutes les autres peintures étudiées avec une valeur moyenne  $\gamma_s = 23 \text{ mJ.m}^{-2}$ . Ceci représente le meilleur résultat qui pourra nous servir d'étalon pour la suite des travaux.

Cela signifie que le fait de peindre une surface avec une peinture AF silicone divise par deux son énergie de surface alors que cette énergie de surface  $\gamma_s$  ne varie pratiquement pas dans le cas de la peinture antifouling classique ou même avec la peinture époxy.

Cette réalité physique explique la supériorité constatée pour cette peinture antifouling à base de silicone au travers de la mesure des angles de contact WCA et des angles de glissement SA : cela traduit au final un meilleur état de mouillabilité en comparaison des autres types de peinture étudiées.

### 3.4. Analyses dispersive en énergie rayons-X (EDX)

Nous nous intéressons ici à analyser les éléments chimiques qui composent la dernière couche de chaque type de peinture utilisée. Les différents types de peinture ont été l'objet de ce test et le Tableau 7 montre le pourcentage des composants chimiques.

Tableau 7 : Résultats d'analyses EDX pour déterminer les pourcentages des éléments chimiques composants les différents type de peintures étudiés.

	<b>Classic</b> Anti fouling	<b>Silicon</b> Anti fouling	<b>Epoxy</b>
Element	Weight %	Weight %	Weight %
Al	-	-	0.28
Ca	0.70	-	-
Cl	1.69	-	8.91
Cu	-	-	36.37
Fe	6.55	2.43	10.68
S	7.73	-	1.12
Mg	10.15	-	2.03
Si	19.86	64.35	3.40
Ba	22.09	-	-
O	31.23	33.22	13.00
Zn	-	-	24.21
Total	100.00	100.00	100.00

Les analyses de ces éléments illustrés Figure II-8 nous conduisent à constater que la peinture antifouling classique est constituée à plus de 70% par le silicium, le baryum et l'oxygène. Par contre, le silicium compose à lui seul 65% de la peinture antifouling à base de silicone. Le cuivre et le zinc constituent 60% de la peinture époxy.



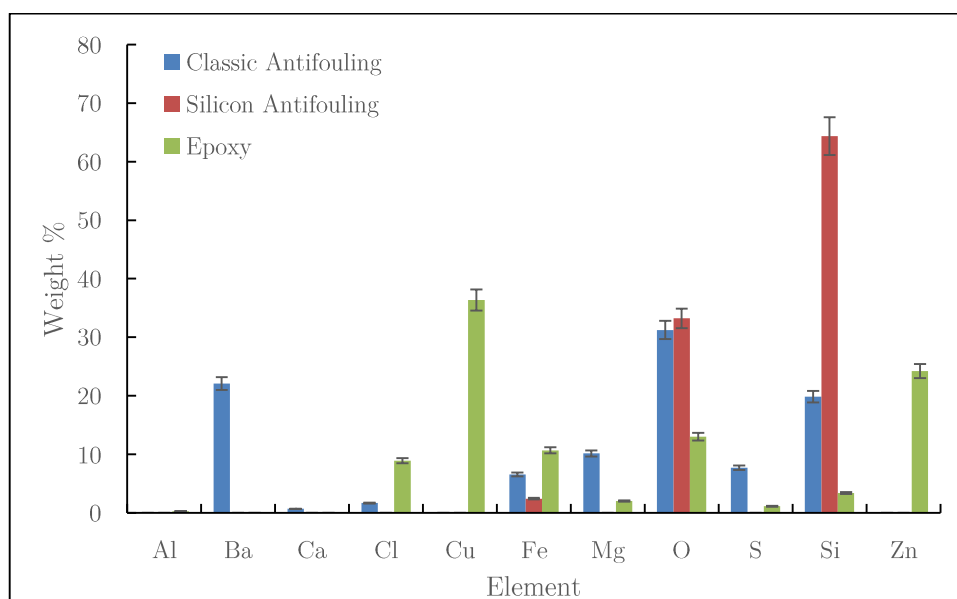


Figure II-8 : Pourcentages des éléments chimiques composants les différents type de peintures étudiés.

Ces constatations peuvent nous rajouter un élément explicatif de l'avancé relatif remarquée dans le cas de la peinture antifouling à base de silicone. La forte présence de silicium avec sa faible énergie de surface [10], [11] doit avoir un effet positif sur l'énergie de surface. Ceci impacte sa mouillabilité, ses angles de contact WCA et ses angles de glissement SA sans oublier la vitesse de glissement SS que nous allons aborder plus tard dans ce chapitre.

### 3.5. Mesures de rugosité de la surface (Ra)

Pour mesurer la rugosité des différentes surfaces, nous avons utilisé le rugosimètre (Taylor Hobson Precision, Formtalysurf Course 50 mm). Trois mesures au moins sont réalisées sur chaque surface et pour différentes zones. La Figure II-9 illustre ces mesures avec un plage relativement large pour les substrats avant traitement et un convergence autour d'une valeur moyenne pour les surfaces peintes.

Ceci est justifié par la différence d'état constatée sur chaque substrat vierge et la grande différence du point de vue morphologie avant l'application des peintures. La valeur de la rugosité apparaît comme la plus faible dans le cas du substrat composite ( $Ra = 120$  nm). Elle augmente ensuite fortement avec une valeur  $Ra = 540$  nm pour l'acier,  $Ra = 710$  nm pour l'aluminium et  $Ra = 810$  nm pour le cuivre.

Cet écart de rugosité est pratiquement annihilé après avoir appliqué les peintures. Nous pouvons alors dire que l'état de la surface d'origine est beaucoup moins prépondérant quand on se situe au plus près de la dernière couche 'top layer'.

Ces mesures montrent aussi que l'état origine du substrat n'a plus beaucoup d'influence d'après l'application de centaines de micromètres de peinture. Cette constatation est observée dans le cas de mesures statiques que nous avons mené jusqu'à présent, mais aussi dans les mesures dynamiques faites en partie avec les angles de glissement précédemment et les mesures de vitesse de glissement à venir plus loin dans ce chapitre.

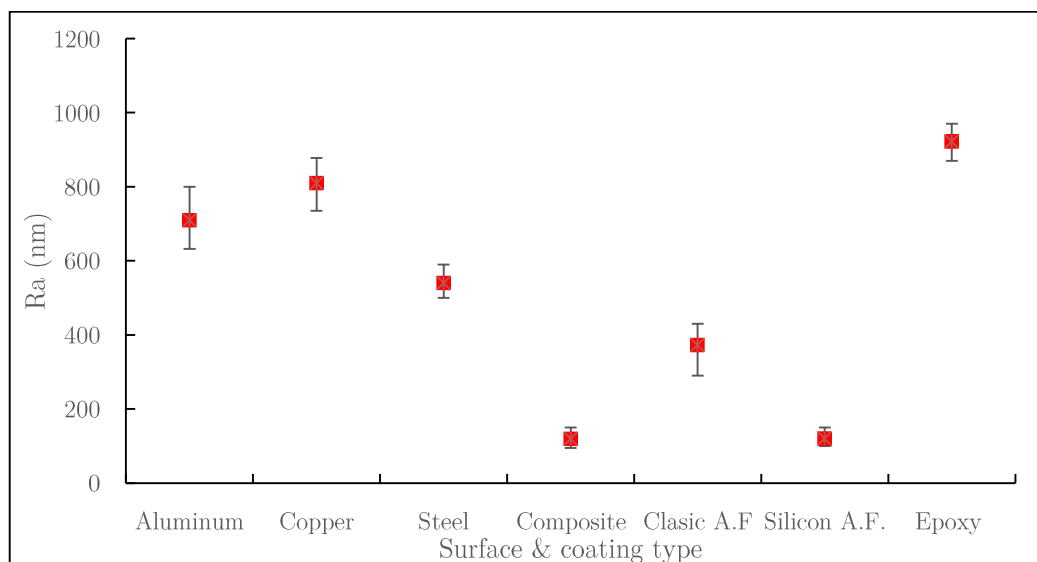


Figure II-9 : Mesures de rugosité de surface ( $R_a$ ) sur les différents types de surfaces avec et sans peintures.

L'observation des résultats Figure II-9 donne l'avantage à nouveau à la configuration peinture antifouling à base de silicone, en accord avec les analyses précédentes. C'est la peinture qui donne la surface la moins rugueuse parmi toutes les autres et c'est celle qui permettrait d'avoir moins de fouling et peut-être une meilleure réponse hydrodynamique. Nous nous proposons d'investiguer davantage ce paramètre dans les futures analyses.

Il est très important de rappeler que la rugosité de la coque de bateau impacte fortement la consommation de fuel [12]. Pour titre d'exemple, il suffit d'augmenter la rugosité de coque de 25  $\mu\text{m}$  pour augmenter la résistance d'avancement de 2.5% [13]. Ceci se traduit par une montée réciproque

de la facture énergétique sans ignorer la pénalité écologique et la pollution induite.

### 3.6. Analyses de morphologie microscopique

Dans le but d'avoir une vision plus claire de la morphologie des différents substrats avec et sans peinture, nous avons conduit des analyses de morphologie optiques grâce au microscope confocal (Leica DCM 3D). La Figure II-10 montre la morphologie de la surface en aluminium, la Figure II-11 celle pour le cuivre, la Figure II-12 celle pour la surface en acier et la Figure II-13 pour la morphologie de surface composite.

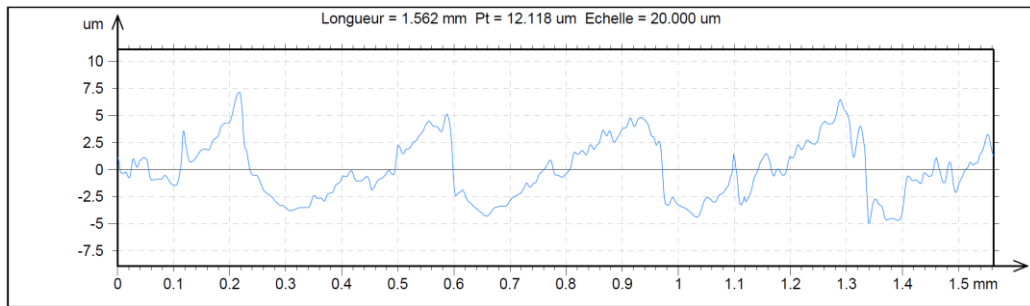


Figure II-10 : Morphologie de la surface aluminium vierge, sans peinture.

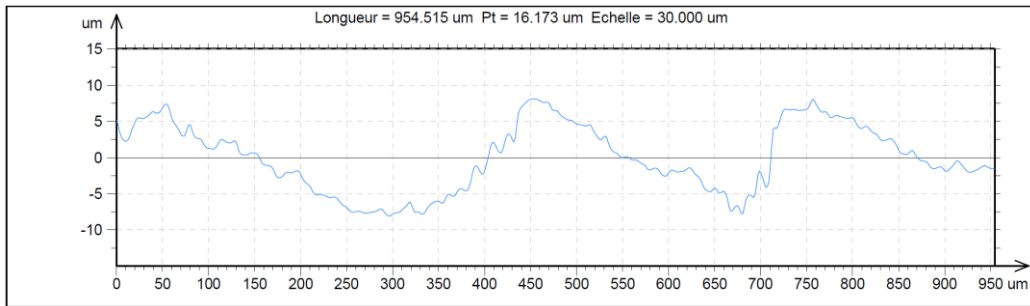


Figure II-11 : Morphologie de la surface cuivre vierge, sans peinture.

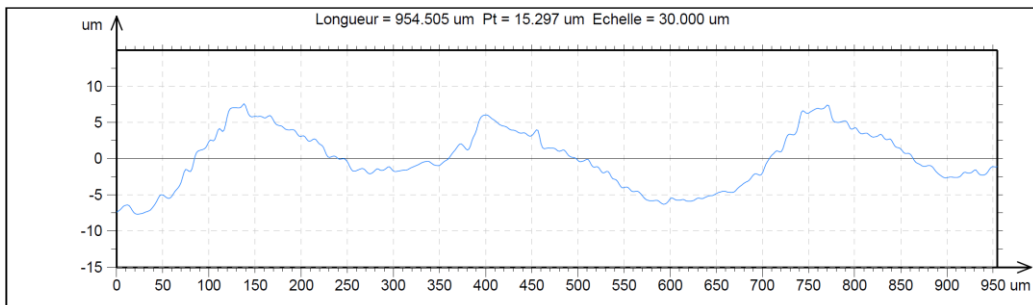


Figure II-12 : Morphologie de la surface acier vierge, sans peinture.

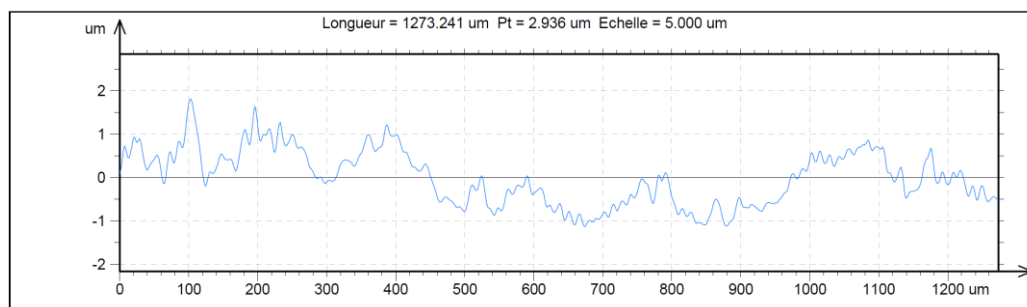


Figure II-13 : Morphologie de la surface composite vierge sans peinture.

Il est clair que dans le cas du composite, la surface est plus lisse avec des pics maximums de 2  $\mu\text{m}$  pour un cycle de 100  $\mu\text{m}$ , en comparaison des autres surfaces métalliques qui peuvent avoir des pics de plus de 7  $\mu\text{m}$  avec un cycle moyen de 350  $\mu\text{m}$ . Cette différence d'état de surface est liée à l'usinage des pièces avant de les traiter avec les différentes couches de peinture.

Nous allons maintenant passer aux analyses des surfaces après les traitements suivant les différents types de peinture. la Figure II-14 montre la morphologie de la surface d'aluminium avec la peinture antifouling classique. La Figure II-15 illustre le cas avec une peinture antifouling à base de silicone, la Figure II-16 pour le cas d'une peinture époxy.

Nous avons retrouvé pratiquement les mêmes allures morphologiques pour chaque type de peinture appliquée sur les différents types de substrats. Pour cela, nous allons étudier les images morphologiques des différents types de peinture appliquées sur le substrat d'aluminium par exemple. Nous constatons qu'il y a très peu de différences pour la même peinture appliquée sur les trois autres substrats. Il y a un effet de *lissage naturel* exercée par la peinture appliquée. Ceci peut être expliqué par l'élimination de l'effet de la surface d'origine par l'application des différentes couches de peinture épaisses de centaines de micromètres. Il y a une couche d'amortissement de 300  $\mu\text{m}$  à 400  $\mu\text{m}$  entre le substrat nue et la dernière couche de peinture.

Cette constatation va nous permettre d'étudier les peintures sur le substrat en aluminium et translater les résultats pour les autres substrats.

La morphologie de la peinture antifouling classique, illustrée par la Figure II-14, montre une surface plus lisse que l'aluminium d'origine avec des pics de  $2\mu\text{m}$ . Cette amortissement des pics se montre moins importantes dans le cas de la peinture époxy avec des pics à  $5\mu\text{m}$  illustrés par la Figure II-16.

On constate un effet surprenant dans le cas de peinture antifouling à base de silicone, avec une surface très lisse et des rares pics très lointains, séparés de centaines de micromètres (voir Figure II-15). C'est la bonne nouvelle de cette étude de morphologie.

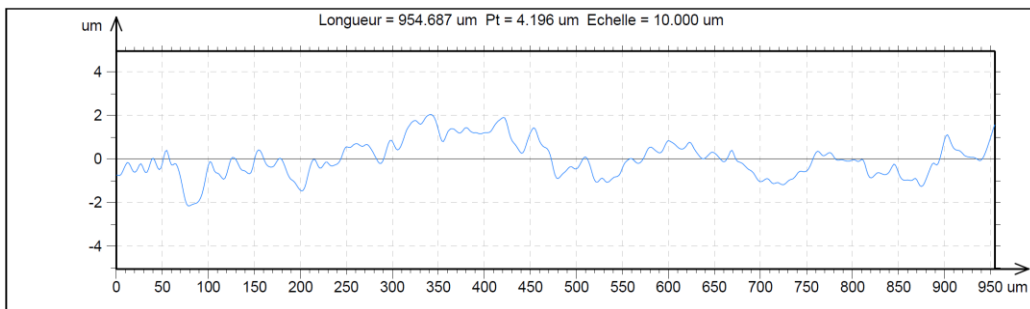


Figure II-14 : Morphologie de la surface en aluminium avec la peinture antifouling classique.

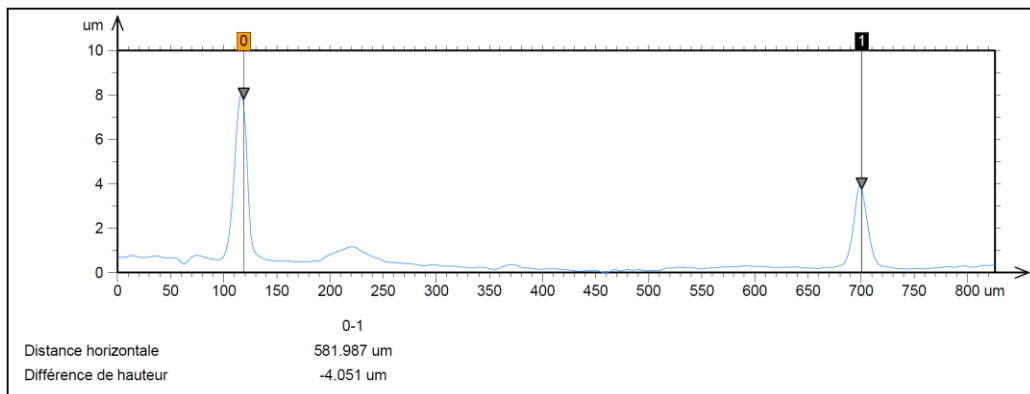


Figure II-15 : Morphologie de la surface en aluminium avec la peinture antifouling à base de silicone.

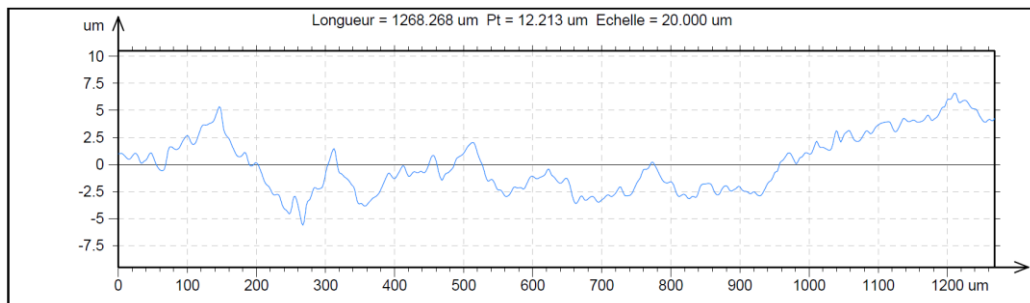


Figure II-16 : Morphologie de la surface en aluminium avec la peinture époxy.

### 3.6.1. Conclusion

Les analyses morphologiques des différentes surfaces métalliques et non métalliques, avec et sans peinture donnent lieu à deux grandes constatations :

- L'application d'une peinture marine sur un substrat vierge nécessite l'application de plusieurs couches d'épaisseur quelques centaines de micromètres ( $\approx 300 - 450\mu\text{m}$ ). Ceci réduit l'influence des caractéristiques physiques du substrat sur la dernière couche 'top layer' pour la peinture appliquée. Nous allons donc finalement consacrer plus d'attention aux différents types de peinture qu'aux substrats vierges.
- Une morphologie remarquable est observée pour la surface traitée par une peinture antifouling à base de silicone. Elle se présente comme une surface très lisse ( $R_a = 120 \text{ nm}$ ) alors que des surfaces rugueuses ( $R_a = 922 \text{ nm}$ ) sont observée respectivement dans le cas de la peinture époxy et ( $R_a = 372 \text{ nm}$ ) pour peinture antifouling classique. L'autre spécificité du point de vue morphologie pour la peinture antifouling à base de silicone, concerne les pics séparés de quelques centaines de micromètres et peuvent atteindre jusqu'à  $8\mu\text{m}$  de longueur. Cette morphologie unique pour ce type de peinture peut expliquer sa supériorité par rapport les autres peintures étudiées.

### 3.7. Mesures de vitesse de glissement (SS)

Nous allons davantage analyser nos différentes surfaces du point de vue dynamique. Ces mesures dynamiques se présentent dans la caractérisation de la vitesse de glissements d'eau sur la surface. Dans ce but, nous allons adopter un protocole d'essai afin d'obtenir la vitesse de glissement fluide sur les différentes surfaces par type de substrat et par type de peinture.

### 3.7.2. Protocole d'essai

La méthode la plus simple pour mesurer la vitesse de glissement d'une goutte d'eau sur une surface est d'observer la trajectoire puis analyser son mouvement. Ce principe résume le protocole que nous avons adopté pour accomplir nos essais Figure II-17.

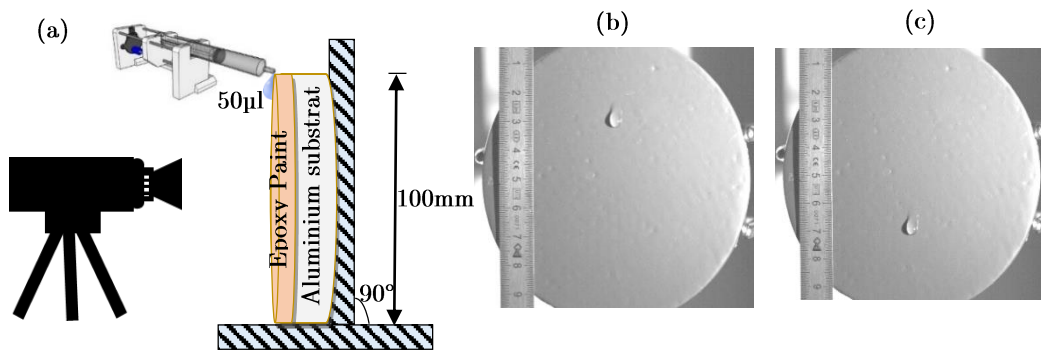


Figure II-17 :

- (a) Configuration expérimentale pour la mesure de la vitesse de glissement sur un disque de 100mm de diamètre traité par une peinture époxy ;
- (b) Goutte d'eau observée à l'instant  $t$  ;
- (c) L'observation de la même goutte à instant  $(t + \Delta t)$

Nous avons tenu la surface verticalement face à une caméra rapide (Phantom, M310) équipée d'un objectif de 105 mm type (AF-S VR Micro-Nikkor). Nous laissons une goutte d'eau distillée glisser librement à partir de l'extrémité verticale haute du disque. Le volume de la goutte glissée est bien contrôlé par un système composé d'une seringue en verre, aiguille et pompe à seringue (Legato 100 Syringe Pump). Ce système garantit la reproduction des conditions expérimentales et produit la même goutte d'eau pour chaque essai de l'expérience. Le système délivre une goutte de 50  $\mu\text{l}$  ( $\pm 0.0028 \mu\text{l}$ ) avec une vitesse de 1  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Pour chaque essai, dix mesures sont réalisées sur chaque surface afin de calculer la vitesse de glissement.

Le mouvement de la goutte est enregistré par la caméra avec une fréquence de 1000 images par seconde. Les images sont traitées par le logiciel (Phantom MultiCam Application software).

Pour calculer la vitesse de glissement, nous avons besoin de connaître le temps que la goutte d'eau met pour de se déplacer entre deux points. Pour cela, nous avons fixé une distance de 10mm entre chaque deux points de mesures et observé les fréquences des images entre les deux points également. Le temps de déplacement est conclu à partir de la conversion de la fréquence en temps des image de deux points successifs par la relation (6) suivante:

$$t(s) = \frac{1}{1000} * \left[ \frac{1}{fq(t)} - \frac{1}{fq(t + \Delta t)} \right] \quad (6)$$

Enfin, la vitesse de glissement en millimètre par seconde est obtenue par une simple division de la distance sur le temps que la goutte a mis à traverser ce trajet.

La Figure II-17 (a) illustre le protocole d'essai employé sue un disque d'aluminium peint par une peinture époxy et maintenu verticalement et la caméra en face pour enregistrer le déplacement de la goutte d'eau glissante ; (b) l'image d'une goutte qui se déplace à un instant (t) ; (b) présente la même goutte après un certain déplacement et un certain écart de temps (t+Δt).

A l'aide de ce protocole, nous avons obtenu la vitesse de glissements pour les différentes surfaces avec et sans les peintures.

### 3.7.3. Vitesse de glissement sur le disque en aluminium

L'application de notre protocole sur les quatre disques d'aluminium avec et sans peinture, a montré une grande différence de vitesse mesurée sur chaque cas. La Figure II-18 montre l'évolution de la vitesse de glissement d'une goutte d'eau de 50 µl sur le substrat en aluminium seul et les autres cas de peinture.



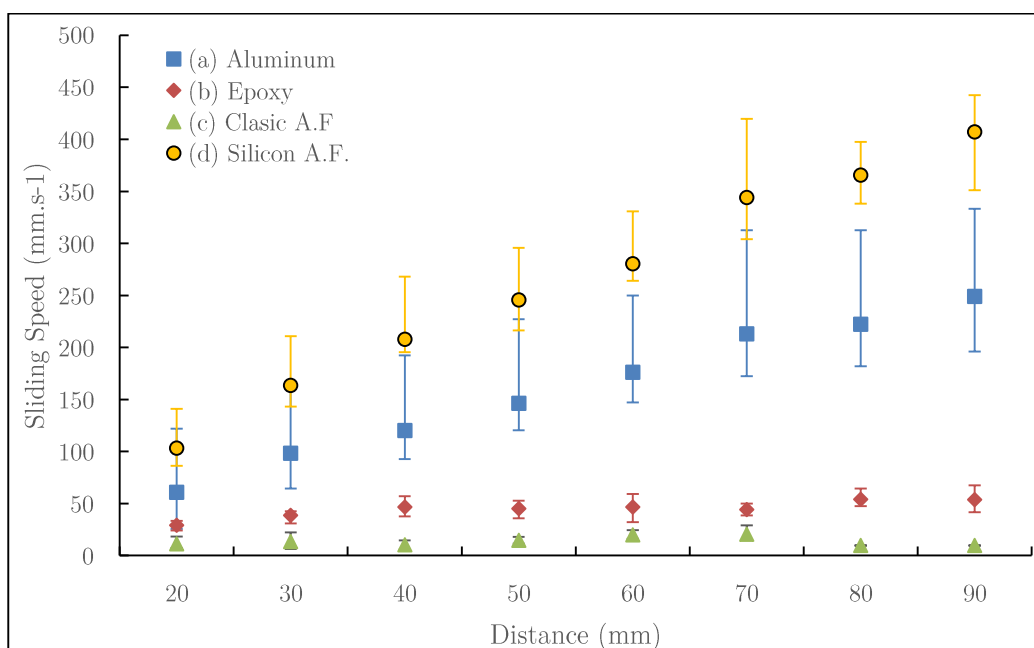


Figure II-18 : (a) Vitesse de glissement mesurée sur le disque d'aluminium sans peinture ; (b) avec la peinture époxy ; (c) avec la peinture antifouling classique et (d) antifouling à base de silicone.

Nous pouvons remarquer que la vitesse de glissement est généralement linéaire et croissante tout au long de sa trajectoire. Elle est très faible dans le cas de la peinture antifouling classique ( $SS_{\text{Classic A.F.}} = 20 \text{ mm.s}^{-1}$ ), elle s'améliore avec la peinture époxy mais reste toujours faible ( $SS_{\text{Epoxy}} = 54 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

Nous remarquons une augmentation de la vitesse, assez remarquable dans le cas de peinture antifouling à base de silicone ( $SS_{\text{Silicon A.F.}} = 407 \text{ mm.s}^{-1}$ ). Et dans le cas d'aluminium vierge sans peinture ( $SS_{\text{Alu.}} = 249 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

Ce résultat confirme une fois de plus l'avantage de l'utilisation de la peinture antifouling à base de silicone avec une vitesse de glissement ( $SS_{\text{Silicon A.F.}} = 407 \text{ mm.s}^{-1}$ ). Cette valeur dépasse largement la vitesse de glissement de référence, celle mesurée sur une feuille de Lotus ( $SS_{\text{LL}} = 319 \text{ mm.s}^{-1}$ ) [14]. Là encore, le gain en vitesse de glissement améliorera forcément le dynamisme des bateaux dans la mer et impactera positivement le bilan énergétique.

### 3.7.4. Vitesse de glissement sur le disque en cuivre

Nous allons maintenant effectuer les mêmes tests dynamiques sur les quatre disques en cuivre. La Figure II-19 montre les vitesses de glissement mesurées sur le disque de cuivre seul sans peinture, puis suivant les trois types de peinture.

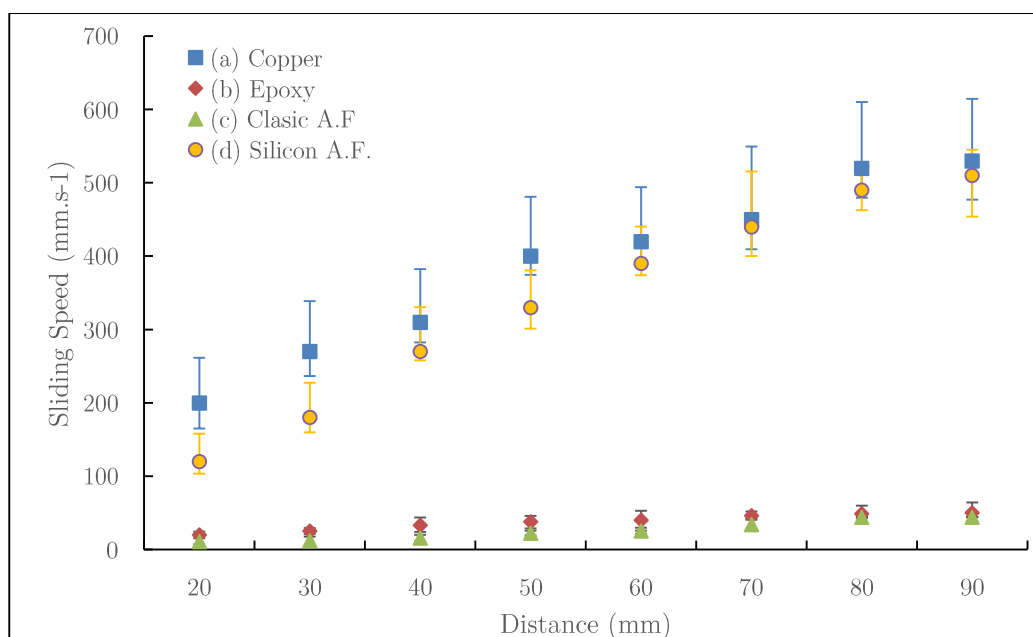


Figure II-19 : (a) Vitesse de glissement mesurée sur le disque de cuivre sans peinture ; (b) avec la peinture époxy ; (c) avec la peinture antifouling classique et (d) antifouling à base de silicone.

Nous allons pratiquement retrouver les mêmes allures des vitesses de glissement que le cas en aluminium discuté précédemment. On note de très faibles vitesses de glissements dans le cas de la peinture époxy ( $SS_{\text{Epoxy}} = 50 \text{ mm.s}^{-1}$ ) et la peinture antifouling classiques ( $SS_{\text{Classic A.F.}} = 44 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

Une grande vitesse de glissement est observée dans le cas de la peinture antifouling à base de silicone ( $SS_{\text{SiliconA.F.}} = 510 \text{ mm.s}^{-1}$ ) mais aussi une grande vitesse sur le disque de cuivre sans peinture ( $SS_{\text{Copper}} = 530 \text{ mm.s}^{-1}$ ), ceci est à mettre en corrélation avec l'état de la surface du cuivre dont la rugosité reste forte ( $Ra = 810 \text{ nm}$ ). La rugosité de la surface est un facteur d'influence important sur les caractérisations physiques telles que la super-hydrophobicité de la surface et la vitesse de glissement [15]–[20].

Malheureusement, on ne peut pas se servir de cette grande vitesse de glissement sans peinture. Il n'est pas de tout judicieux de laisser une structure métallique immergée dans l'eau de mer salée, très corrosive sans protection anticorrosion par une peinture adaptée.

Une fois de plus, nous pouvons confirmer la supériorité de la peinture antifouling à base de silicone avec une vitesse de glissement bien supérieure aux autres types de peinture étudiées.

### 3.7.5. Vitesse de glissement sur le disque en acier

Le même test est réalisé sur les substrats en acier sans et avec peinture. la Figure II-20 montre la vitesse de glissement pour les quatre cas mesurés.

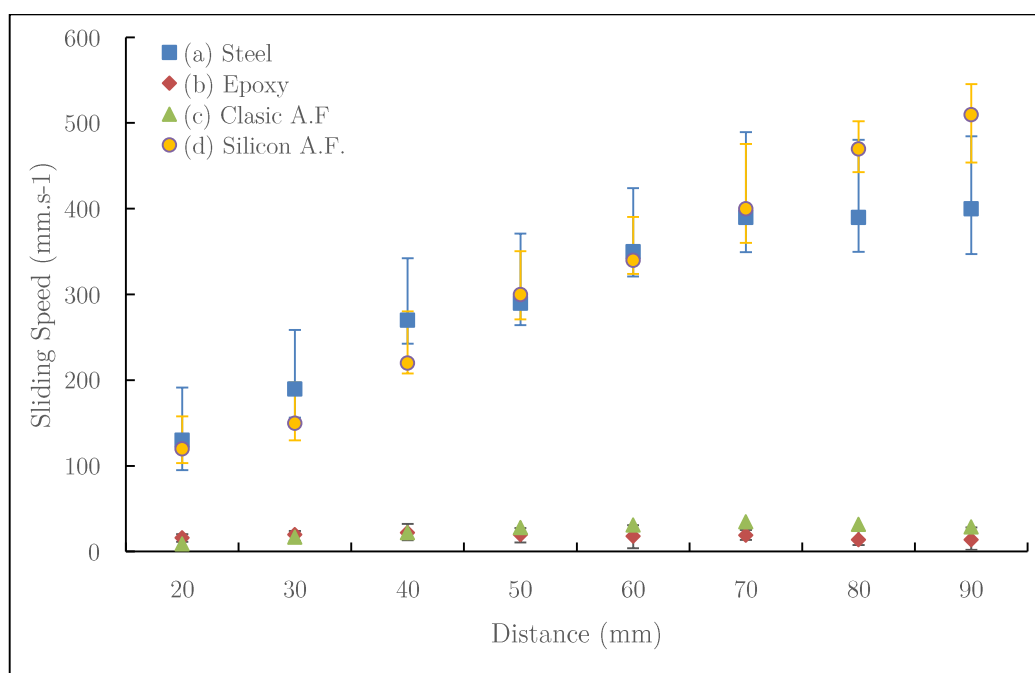


Figure II-20 : (a) Vitesse de glissement mesurée sur le disque d'acier sans peinture ; (b) avec la peinture époxy ; (c) avec la peinture antifouling classique et (d) antifouling à base de silicone.

Nous allons retrouver des faibles vitesses pour le cas de la peinture époxy ( $SS_{\text{Epoxy}} = 22 \text{ mm.s}^{-1}$ ) et la peinture antifouling classique ( $SS_{\text{Classic A.F.}} = 35 \text{ mm.s}^{-1}$ ). La grande vitesse est toujours observée avec la peinture antifouling à base de silicone ( $SS_{\text{Silicon A.F.}} = 510 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

### 3.7.6. Vitesse de glissement sur le disque en matériau composite

Les vitesses de glissement mesurées sur les différents disques en composite sont montrées Figure II-21.

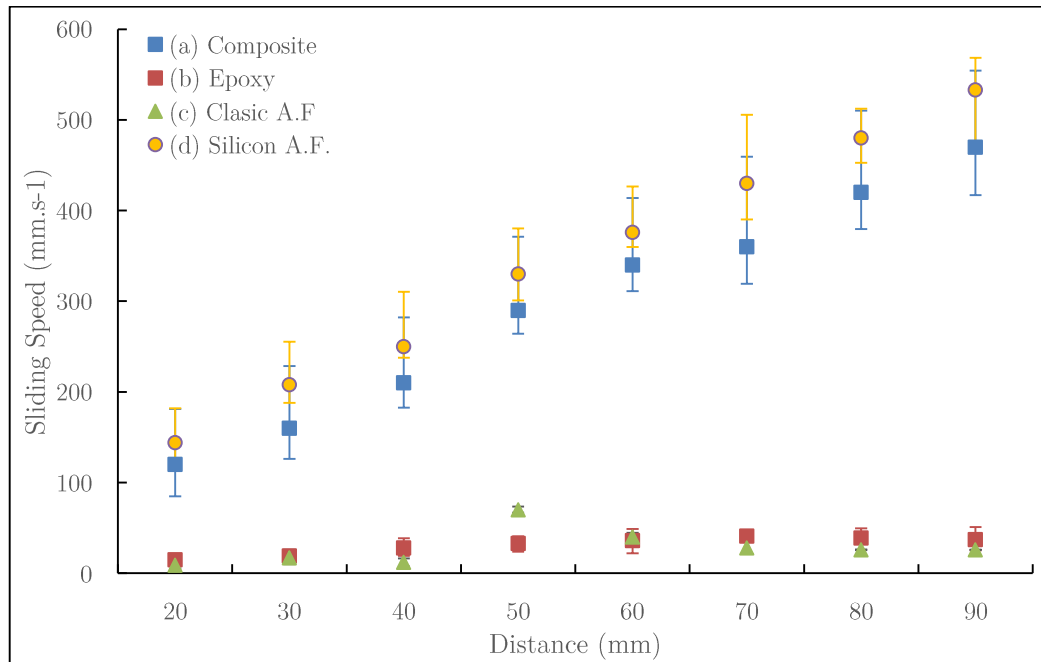


Figure II-21 : (a) Vitesse de glissement mesurée sur le disque de composite sans peinture ; (b) avec la peinture époxy ; (c) avec la peinture antifouling classique et (d) antifouling à base de silicone.

L'observation des faibles vitesses est bien présente dans le cas de la peinture époxy ( $SS_{\text{Epoxy}} = 41 \text{ mm.s}^{-1}$ ) et la peinture antifouling classique ( $SS_{\text{Classic A.F.}} = 70 \text{ mm.s}^{-1}$ ). La grande vitesse observée pour la peinture antifouling à base de silicone est confirmée là aussi avec ( $SS_{\text{Silicon A.F.}} = 533 \text{ mm.s}^{-1}$ ). Nous remarquons une grande vitesse avec le substrat composite sans peinture ( $SS_{\text{Composite}} = 470 \text{ mm.s}^{-1}$ ). Cette grande vitesse est dû à la nature de substrat non métallique cette fois-ci, mais aussi à cause de la rugosité ( $Ra = 120 \mu\text{m}$ ). Il est remarquable que cette valeur de rugosité est commune avec la peinture antifouling à base de silicone qui a manifesté des grandes vitesses de glissements.

### 3.7.7. Conclusions sur les vitesses de glissement

L'analyse des vitesses de glissement mesurées sur les différents échantillons illustrés Figure II-22, donne l'avantage à la peinture antifouling à base de silicone avec une moyenne de vitesse de glissement de l'ordre de ( $SS_{\text{Silicon A.F.}} = 490 \text{ mm.s}^{-1}$ ). Elle est beaucoup plus importante que pour ses concurrents à savoir l'époxy et antifouling classique pour lesquels les vitesses de glissement sont inférieure à  $42 \text{ mm.s}^{-1}$ .

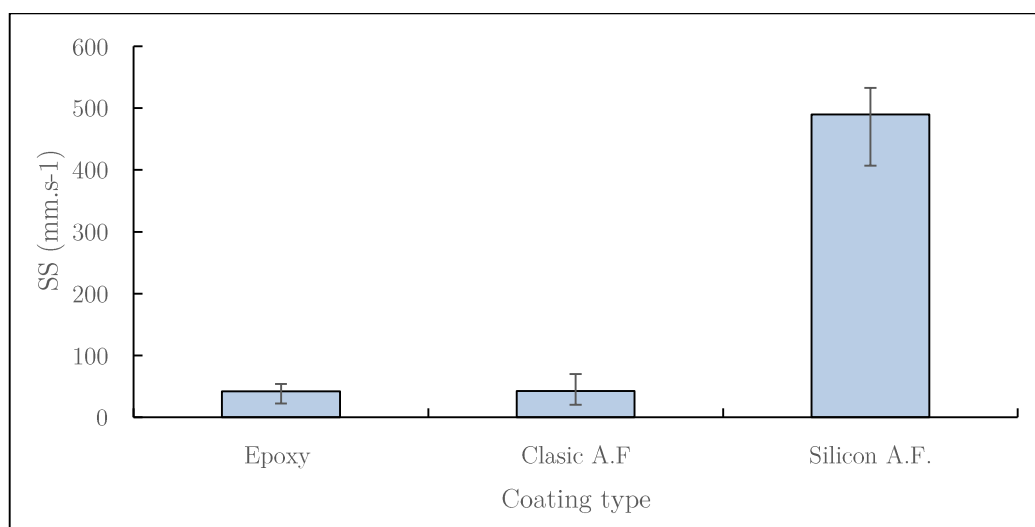


Figure II-22 : Mesure de la vitesse de glissement moyenne par type de peinture.

Selon les estimations publiée par l'Organisation Maritime Internationale (OMI), la flotte commerciale mondiale utilisera environ un demi-milliard de tonnes de carburant chaque année d'ici à 2020 [21]. Elle est également responsable d'émettre annuellement plus de 170 Millions de Tonnes Métriques (MTM) de  $\text{CO}_2$ , (5 MTM) de  $\text{NO}_x$ , (4.7 MTM) de  $\text{SO}_x$  et (1.2 MTM) des particules fines [22].

Le monde scientifique doit coopérer avec l'industrie pour employer des peintures et moyen techniques plus adaptées pour réduire cette consommation de carburant. Cette coopération impactera positivement l'économie et l'écologie mondial.

Pour cette finalité, nous allons mettre plus de crédits pour la peinture antifouling à base de silicone par rapport à les autres peintures étudiées.

### 3.8. Prix de peinture

Le prix de peinture a été aussi un élément de notre étude. Selon l'estimation de marché, nous avons trouvé que le prix d'un litre de peinture époxy peut atteindre le 25€, 40€ par litre de peinture antifouling classique et 75€ par litre de peinture antifouling à base de silicone. Dans cette estimation, on ne compte que le prix brut d'achat de la peinture chez les fournisseurs. Il reste évidemment à compter la main-d'œuvre, la préparation de surface, les moyens d'application de peinture et les coûts de chantier et le temps perdu pour l'armateur.

Le prix de peinture ne va pas avantager la peinture antifouling à base de silicone. Néanmoins, le gain en vitesse de glissement que nous avons constaté peut justifier cette différence de prix. Il sera compensé par l'économie de carburant et la réduction de la pollution. Une bonne peinture antifouling gardera le coque lisse et sans encrassement biologiques marins beaucoup plus de temps. Elle pourrait améliorer la vitesse d'avancement d'un navire jusqu'à 86% [23]. De cette effet, le navire passera plus de temps à naviguer et moins en maintenance pour nettoyer les encrassements accumulés. Ceci est forcément traduit par un gain économique important qui joue en faveur de la peinture antifouling à base de silicone.

## 4. Conclusion

Les différents types d'analyses statiques et dynamiques, que nous avons été amené à effectuer sur les substrats, sans et avec peinture, donnent un grand avantage à la peinture antifouling à base de silicone.

Le Tableau 8 résume les résultats des différentes caractérisations menées sur les trois types de peintures: époxy, peinture antifouling classique et peinture antifouling à base de silicone. Nous avons aussi pu comparer avec les résultats trouvés dans les littératures pour la feuille de Lotus et référence naturelle très connue pour ses capacités super hydrophobes.

Tableau 8 : Résumé de résultats de mesure sur les trois types de peinture : époxy, antifouling classique et antifouling à base de silicone comparée avec les résultats de la feuille de Lotus trouvés dans la littérature.

	Epoxy	Clasic A.F.	Silicon A.F.	Lotus * [14] † [24]
WCA (°)	83.7	84.8	101	153.4 *
SA (°)	36.7	35.7	16	26.2 *
$\gamma_s$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	32.25	42.5	23	-
Ra (nm)	922	372	120	20 †
SS (mm.s <sup>-1</sup> )	41.7	42.3	490	319.4 *

Il est remarquable que la peinture antifouling à base de silicone donne de meilleurs résultats par rapport les deux autres types de peinture : époxy et antifouling classique. Ses meilleurs résultats sont montrés par la grande valeur des angles de contact (WCA = 101°), les petits angles de glissement (SA = 16°), et l'énergie de surface relativement faible ( $\gamma_s = 23$  mJ.m<sup>-2</sup>), une rugosité faible aussi (Ra = 120 nm) et une grande vitesse de glissement (SS = 490 mm.s<sup>-1</sup>) qui dépasse cette fois-ci pas seulement les autres peintures mais aussi la feuille de Lotus (SS 319.4 mm.s<sup>-1</sup>).

Avec ses résultats, la peinture antifouling à base de silicone donne des surfaces hydrophiles.

Nous pouvons considérer l'utilisation de la peinture antifouling à base de silicone pour ses capacités et cette solution va constituer un socle pour la recherche de structures basées sur les nanotechnologies. Nous allons proposer dans le prochain chapitre une solution super-hydrophobe pour les applications marines.



## Bibliographie

- [1] AkzoNobel, “Intergard 263, International.” pp. 1–4, 2017.
- [2] AkzoNobel, “Intergard 269, International.” pp. 1–4, 2016.
- [3] AkzoNobel, “Intersleek 737, International.” pp. 1–4, 2016.
- [4] AkzoNobel, “Intersleek 1100SR, International,” pp. 1–4, 2015.
- [5] AkzoNobel, “Interzone 954, International.” pp. 1–2, 2016.
- [6] Joton, “Jotamastic 87, Joton,” pp. 1–5, 2016.
- [7] P. P. & M. Coatings, “Sigma Ecofleet 530.” pp. 1–4, 2014.
- [8] AkzoNobel, “Trilux 33 Trilux 33 Antifouling, International.” pp. 1–2, 2016.
- [9] C. J. Van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, no. 2. 2006.
- [10] C. Messmer and J. C. Bilello, “The surface energy of Si, GaAs, and GaP,” *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 7, pp. 4623–4629, 1981.
- [11] R. J. Jaccodine, “Surface Energy of Germanium and Silicon,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, no. 6, p. 524, 2007.
- [12] A. M. Berendsen, *Marine Painting Manual*. Springer Science+Business Media Dordrecht, 2001.
- [13] A. I. Railkin, *MARINE BIOFOULING Colonization Processes and Defenses*, CRC Press. 2005.
- [14] E. Lepore and N. Pugno, “Superhydrophobic Polystyrene by Direct Copy of a Lotus Leaf,” pp. 136–143, 2011.
- [15] M. Nosonovsky and B. Bhushan, “Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces,” *Microsyst. Technol.*, vol. 11, no. 7, pp. 535–549, 2005.
- [16] C. Yang, U. Tartaglino, and B. N. J. Persson, “Influence of surface roughness on superhydrophobicity,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 11, 2006.
- [17] C. Te Hsieh, J. M. Chen, R. R. Kuo, T. Sen Lin, and C. F. Wu, “Influence of surface roughness on water- And oil-repellent surfaces coated with nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 240, no. 1–4, pp. 318–326, 2005.
- [18] N. M, “Multiscale roughness and stability of superhydrophobic biomimetic interfaces,” *Langmuir*, vol. 23, no. 22, p. 3157, 2007.
- [19] Q. Zheng and C. Lü, “Size effects of surface roughness to superhydrophobicity,” *Procedia IUTAM*, vol. 10, pp. 462–475, 2013.
- [20] D. Quéré, “Wetting and Roughness,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 38,

no. 1, pp. 71–99, 2008.

- [21] G. Kordas and E. K. Efthimiadou, “Self-Healing Coatings for Corrosion Protection of Metals,” no. 2007, 2015.
- [22] J. J. Corbett, C. Wang, J. J. Winebrake, and E. Green, “Allocation and forecasting of global ship emissions,” no. August 2015, p. 26, 2007.
- [23] M. P. Schultz, “Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering,” *Biofouling*, vol. 23, no. 5, pp. 331–341, 2007.
- [24] B. Anczykowski, R. Bennewitz, B. Bhushan, D. W. B. Brenner, H. Fuchs, and F. J. Giessibl, *Nanotribology and Nanomechanics An Introduction*, 2nd ed. 2008.



# Chapitre III : Synthèse, caractérisations et optimisation des surfaces super hydrophobes à base de nanofils de ZnO



## 1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux les plus marquants obtenus lors de la mise en place du protocole d'élaboration visant à développer des revêtements nanostructurés sur substrat d'aluminium maritime. Partant d'une stratégie bio-inspirée (effet Lotus visé), l'objectif est d'atteindre des propriétés super hydrophobes en créant chimiquement une couche de nanobâtonnets (ou nano-fils) à orientation privilégiée. Le choix de cristallites de ZnO en tant que constituant principal du revêtement recherché se justifie par plusieurs avantages spécifiques :

Croissance sous forme d'aiguilles : disposés en tapis de Fakir, elles apportent une contribution physique à la propriété hydrophobe visée.

Photocatalyseurs et semi-conducteur : Par action de la lumière, les salissures organiques et les micro-organismes se dégradent à leur contact.

Reconnus respectueux de l'environnement

Durabilité : Résistance mécanique et thermique propre aux céramiques

Les objectifs fixés étant de prévenir/réduire la formation de biofilms et d'améliorer le comportement hydrodynamique des pièces métalliques soumise à l'écoulement de solutions aqueuses, ce travail a été mené en associant les compétences de différents laboratoires. En particulier, la mise au point du revêtement a été menée avec l'aide du Laboratoire de Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA).

Nous avons transposé et adopté initialement un protocole qui a montré auparavant des propriétés remarquables en termes de superhydrophobicité dans le cas de la fonctionnalisation de polymères. Une méthode de germination/croissance a ainsi été développée à la surface de fibres textiles. Mon travail de thèse a ainsi consisté en partie à prouver l'adaptabilité de cette méthode au concept « 100% Chimie douce » pour des substrats métalliques, dont le verrou technologique reste la maîtrise de l'adhérence du revêtement final. Ces travaux ont été développés à l'aide de petits échantillons pour autoriser de nombreuses campagnes d'essais compatibles avec les contraintes de taille des outils analytiques des laboratoires sollicités. Toutefois, un regard souhaité systématique sur les réalités industrielles (aisance du passage à grande échelle, traitements de surface usuels...) a conduit à faire de véritables études comparatives exprimant la plus-value des revêtements mis au point.

D'un point de vue général, la méthode mise au point se caractérise par ses étapes peu énergivores, exclusivement menées en solutions aqueuses et/ou

alcooliques. Nous avons choisi des conditions partiellement hydrothermales (chauffage d'une solution réactionnelle en système fermé). La méthode consiste à exploiter la croissance de nanofils (à partir de germes synthétisés et déposés préalablement sur le substrat), que nous appellerons ZnO NRs par la suite (NR=nanorods en anglais). Si l'avantage est de travailler à plus basse température que les voies traditionnelles de synthèse de poudres céramiques, il convient d'étudier plus finement les paramètres influents, propres à cette chimie en solution (concentrations des espèces, temps d'agitation, pH, ...)

Dans ce chapitre, nous présenterons donc les différents résultats d'optimisation du protocole en variant certains paramètres physico-chimiques. D'autre part, pour améliorer la qualité des réponses obtenues telles que les angles de contact sur le revêtement, la technique sol-gel a été expérimentée pour exacerber le caractère hydrophobe des revêtements nanostructurés mis au point.

Le but de ce chapitre est de démontrer les étapes de validation qui ont conduit au protocole le plus adapté au traitement de surface d'aluminium maritime. Bien que les échantillons produits restent encore à tester en conditions réelles d'utilisation (eau de mer et courants marins), des tests hydrodynamiques ont permis de valider les limites de la méthode exploitée et de repérer le protocole d'élaboration de ces revêtements le plus prometteur.

## 2. Phase préparatoire

Le but de ce travail est de mettre au point un revêtement mettant en jeu la croissance de ZnO NRs sur des substrats en aluminium par une méthode exclusivement chimique à la fois simple, efficace, peu couteuse, écologiquement respectueuse de l'environnement destiné au traitement de surface de grandes structures marines comme les bateaux, les offshores et les pipelines maritimes. Ceci impliquerait nécessairement, dans la cadre d'un transfert technologique, l'adaptation de nos techniques d'expérimentation au sein du laboratoire vers une faisabilité de type industrielle. Par un large éventail de techniques décrites dans la littérature, la méthode hydrothermale est un moyen pertinent de réunir ces conditions pour répondre à ces objectifs. Cette technique en voie liquide a été déjà largement expérimentée au sein du laboratoire LMCPA de l'Université Polytechnique Hauts de France, dans le cadre de diverses synthèses de poudres céramiques à haut taux de cristallinité et de pureté facilitant l'accès à des matériaux piézoélectriques ou semi-conducteurs. L'originalité de nos travaux est d'exploiter ces procédés habituellement dédiés à la production de poudres (sur substrat ou non) pour le transposer au domaine usuellement consommateur de peintures organiques qu'est le maritime. Le concept se résume à déposer au préalable une couche de germes (Seeds) majoritairement constituée d'hydroxydes de zinc, que l'on soumet par la suite à des conditions de cristallisation et de croissance en ZnO nanorods NRs. Un film d'OctaDecyltrimethoxySilane (ODS) est enfin appliqué sur la nanostructure obtenue. La Figure III-1 illustre ces étapes.

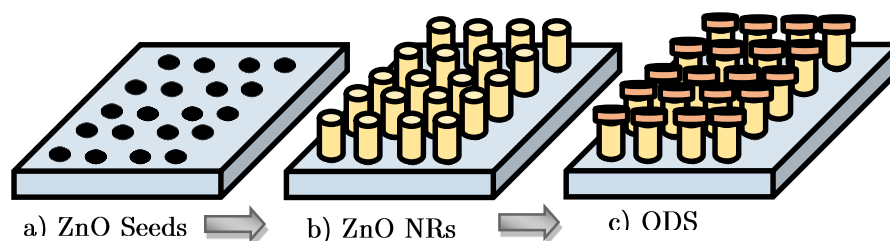


Figure III-1 : Concept et étapes de la synthèse de notre solution.

## 3. Préparation des substrats

Pour être au plus proche de la réalité industrielle, nous avons sélectionné un alliage d'aluminium très répandu sur le marché maritime. Il s'agit de l'alliage d'aluminium (aluminum alloy 6061 T6) fourni par Goodfellow France. Cet alliage est composé de 97.5% d'aluminium, 1% de magnésium,



0.6 % de silicium, 0.5% de fer et de 0.4% de cuivre. Il a été développé en 1935 et baptisé (Alloy 61S) [1]. Adapté au milieu marin et facile à mise en forme vis-à-vis des aciers, il présente quelques propriétés spécifiques telles qu'une densité de  $2.70 \text{ g/cm}^3$ , un module d'Young de 68.9 GPa et une Température de fusion de  $585^\circ\text{C}$  [2].

En pratique, les plaques fournies pour nos essais sont de  $150\text{mm} * 150\text{mm}$  et de 1mm d'épaisseur. Nous avons utilisé le découpage par laser (Gravure/Marquage laser, Starmark Rofin) illustré par la Figure III-2 pour découper les plaques en petites échantillons de  $75*25\text{mm}$ . Ainsi ramenée à celle de lames de verre utilisées en microscopie optique de laboratoire, cette taille des échantillons a permis de lever des problèmes géométriques spécifiques aux différents protocoles de mesures, que ce soit pour observer la microstructure ou réaliser des tests de mécanique. A ce titre, nous avons opté pour une configuration spéciale pour les tests de biofouling, afin de protéger et classer les échantillons dans des boites protectrices. La Figure III-3 montre les échantillons découpés et rangés dans leur boîte de protection (Microscope Slide Box).



Figure III-2 : Le découpe laser (Gravure/Marquage laser, Starmark Rofin).

Figure III-3 : Les échantillons découpés dans la boîte de protection.

D'autre part, lors de l'étape chimique de croissance des cristallites de ZnO, les échantillons préparés sont traités par des solutions basiques à des températures proches de  $100^\circ\text{C}$ . Ceci implique l'usage de réacteurs cylindrique en téflon reconnus inerte chimiquement et résistant thermiquement. Nous avons utilisé en particulier des réacteurs de diamètre 110mm et de 225mm d'hauteur. Afin de permettre la synthèse de plusieurs échantillons simultanément au sein du même bain, nous avons fabriqué un support spécifique insérable dans le réacteur cylindrique en téflon. Figure III-4 présente le plan du porte-échantillons (1 à 8 échantillons max). Celui-ci possède l'avantage

de maintenir les échantillons verticalement et séparés d'au moins 5mm pour ne pas perturber les circulations de fluides réactifs au cours du chauffage. Ceci permet de maintenir une homogénéité de la solution chimique sur l'ensemble des faces à traiter pendant la réaction. La Figure III-5 montre le porte-échantillons réalisé et la Figure III-6 les échantillons placés dans le réacteur, immergés dans la solution avant démarrage de la synthèse.

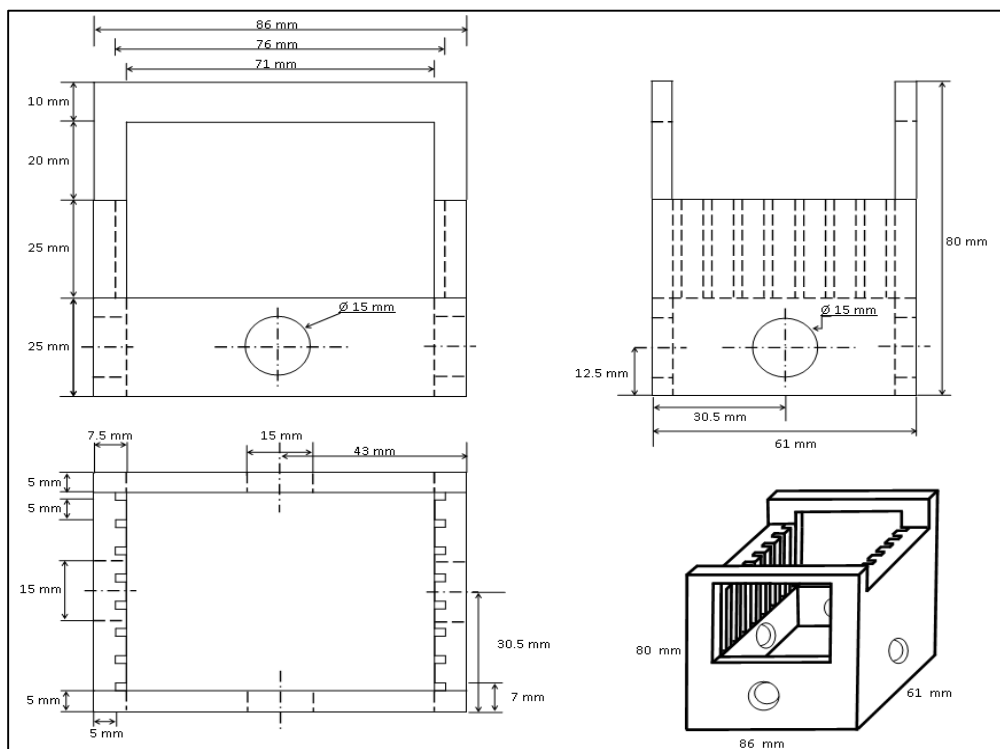


Figure III-4 : La conception de notre porte échantillons.



Figure III-5 : Le porte échantillons réalisé.



Figure III-6 : Les échantillons portés par le porte échantillons et intégrés dans le réacteur en téflon.

### 3.1. Nettoyage des substrats

Dans un souci de reproductibilité et d'optimisation de l'adhérence du revêtement à élaborer sur le substrat, il convient de nettoyer/dégraisser les échantillons au préalable. Le protocole de nettoyage nécessite un traitement aux ultrasons de 10 minutes dans l'acétone (Acros Organics). A l'issue de cette étape, les échantillons sont rincés à l'acétone puis l'eau avant de les sécher en étuve (Venticell Vitree 111 L) à 100°C pendant 10 minutes. Les échantillons sont conservés dans l'éthanol absolu (Ethanol absolu 99,8%+, Certified AR). Avant d'engager les étapes ultérieures d'élaboration de notre revêtement, les échantillons sont simplement sortis de leur bain de conservation alcoolique, séché en étuve pendant 30 minutes à 100°C. Figure III-7 illustre ces étapes de préparation.

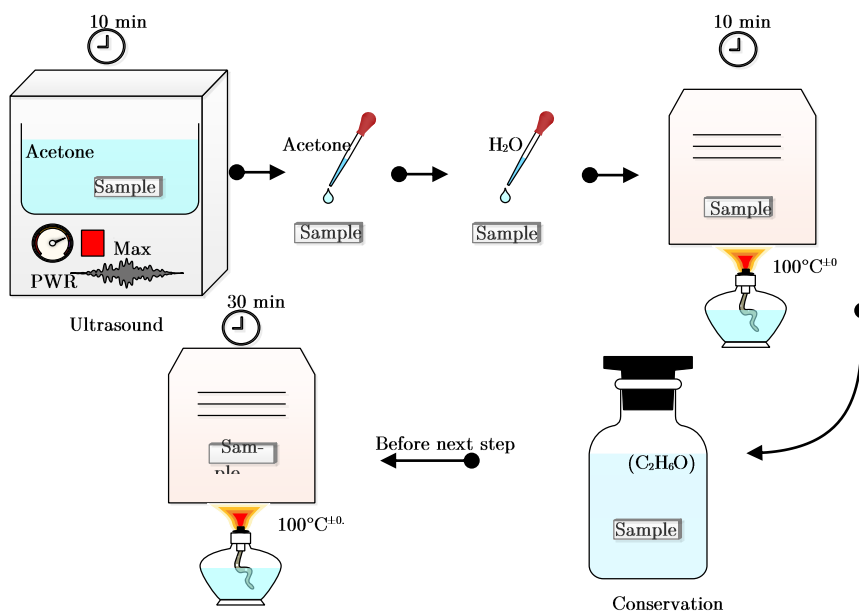


Figure III-7 : Protocole de nettoyage des échantillons.

## 4. Elaboration des nanostructures de ZnO

### 4.1. Préparation et dépôt de germes d'oxydes de zinc

La phase de préparation des germes d'oxyde de zinc (seeds) est réalisée en solution aqueuse à partir d'acétate de zinc, précurseur organométallique hy-

drolysable dans des conditions hydrothermales. Nous avons initialement reproduit un protocole de préparation exploité dans le cadre de l'ensemencement de fibres textiles [3]. Le protocole met en jeu les concentrations C1 à C5 illustrées par le Tableau 9.

Tableau 9 : Concentrations proposées pour les ZnO seeds.

Concentration	Zinc acetate dihydrate	Sodium hydroxide
	$C_4H_{10}O_6Zn$ (mMol.L <sup>-1</sup> )	NaOH (mMol.L <sup>-1</sup> )
C1	180	150
C2	90	75
C3	45	37.5
C4	10	3.75
C5	1	0.75

Les travaux antérieurs de M. Ashraf, et al. [3] donne l'avantage à la concentration (C2) sur la base de valeurs maximales d'angles de contacts (WCA) obtenues et de valeurs d'angles de glissement (SA) minimales (Tableau 10). Pour ces raisons, nous avons adopté la concentration (C2) pour assurer une qualité significative des germes ZnO préparés.

Tableau 10 : les angles de contact (WCA) et de glissement (SA) pour les différentes concentrations de ZnO seeds.

Concentration	Water Contact Angle	Sliding Angle
	WCA (°)	SA (°)
C1	142	9
C2	158	1
C3	151	4
C4	143	7
C5	147	4

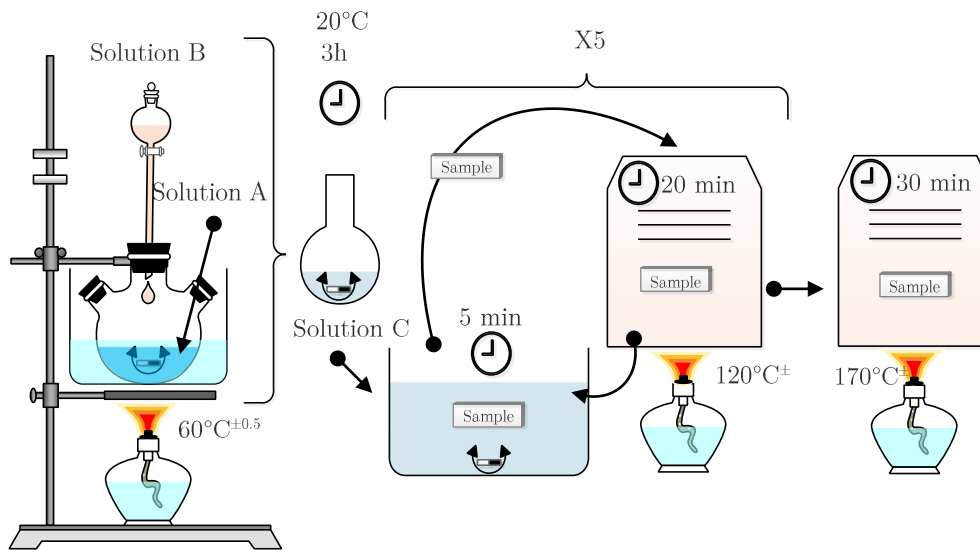


Figure III-8 : Protocole de préparation de ZnO seeds.

Les germes de ZnO, préparés dans du méthanol absolu à partir d'acétate de zinc dihydraté (Fischer) et d'hydroxyde de sodium en granulé (98%, Alpha Asar) se forment en respectant les étapes et concentrations suivantes :

1. La solution A est obtenue en dissolvant 90 mmol.l<sup>-1</sup> d'acétate de zinc dihydrate dans le méthanol.
2. La solution B est obtenue en dissolvant 75 mmol.l<sup>-1</sup> d'hydroxyde de sodium dans le méthanol.
3. La solution C est obtenue en ajoutant lentement la solution B (1 goutte/seconde) à la solution A sous agitation magnétique à 60°C. En fin de réaction, nous obtenons une suspension transparente de germes nanométriques.

La solution est ensuite agitée à température ambiante pendant 3 heures. Le dépôt de ces germes sur les échantillons se fait par immersion de substrats dans la solution pendant 5 minutes. Ensuite, l'échantillon est chauffé à 120°C pendant 20 minutes pour assurer l'évaporation du solvant hydro-alcoolique et privilégier des liaisons chimiques entre surface des germes et surface du substrat. Cette opération est répétée cinq fois pour garantir un recouvrement maximum de l'échantillons par les germes [3]. L'échantillon est enfin séché à 170°C pendant 30 minutes. Le protocole de préparation de ZnO

germes est résumé dans la Figure III-8. Les échantillons sont ainsi prêts pour l'étape suivante de synthèse de ZnO NRs.

Pour désigner l'échantillon obtenu à cette étape, nous l'appelons A1.

## 4.2. Préparation des ZnO nanorods NRs

La synthèse des nano-aiguilles de ZnO à la surface des substrats métalliques enrichis en germes de ZnO (paragraphe 3.1) est menée dans des conditions hydrothermales également. Pour ce faire, nous avons entrepris de poursuivre la deuxième démarche du protocole d'élaboration de notre revêtement en s'appuyant sur le protocole élaboré par M. Ashraf, et al. au laboratoire LMCPA [3].

Cette étape a été particulièrement étudiée au cours de nos travaux, pour expliciter et comprendre l'effet des concentrations du bain formulé sur la taille des nanofils obtenues et les angles de contact WCA et de glissement SA résultants, nous avons varié la concentration globale du bain de croissance de 0.1 à 0.5 mol.L<sup>-1</sup>. le Tableau 11 présente les concentrations et les quantités associées en gramme par 100 ml d'eau.

Nous avons également fait varier le temps de chauffage (4h, 8h et 24h) pour révéler un éventuel impact sur la hiérarchisation directionnelle et la taille des ZNO NRs obtenues.

Tableau 11 : Concentration pour la synthèse ZnO NRs.

	Concentration (Mol.L <sup>-1</sup> )	Hexamethylenetetramine C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> (g.100mL <sup>-1</sup> )	Zinc nitrate hexahydrate N <sub>2</sub> H <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Zn (g.100mL <sup>-1</sup> )
C1	0.1	1.402	150
C2	0.2	2.804	75
C3	0.3	4.206	37.5
C4	0.4	5.608	3.75
C5	0.5	7.010	0.75

Le protocole consiste à mélanger et à maintenir sous agitation magnétique les différents constituants à proportions relatives variables : le nitrate de

zinc hexahydraté (Extra Pure, SLR, Fisher) et l'hexaméthylènetétramine (ACS, 99+%, Alfa Aesar) selon les concentrations établies au Tableau 11.

En combinant les concentrations (C1, C2, C3, C4 et C5) et les temps de chauffage (4h, 8h et 24h), nous avons réalisé 15 types essais selon le même protocole opératoire (mêmes matériel, volume total, température de synthèse...) en produisant systématiquement 3 échantillons par essai. Le Tableau 12 décrit la nomenclature utilisée pour désigner les échantillons issus de chaque type d'essai.

Tableau 12 : Identification des échantillons combinés de la variation de concentration et temps de synthèse.

Concentration (Mol.L <sup>-1</sup> )	4h	8h	24h
0.1	A2	B1	B6
0.2	A3	B2	C1
0.3	A4	B3	C2
0.4	A5	B4	C3
0.5	A6	B5	C4

Notons que pour chaque essai, les 3 échantillons sont placés verticalement dans le porte échantillon décrits à la Figure III-5, puis placés au fond du réacteur cylindrique en Téflon décrits Figure III-6 contenant le milieu réactionnel initialement préparé. L'agitation magnétique (via barreau aimanté dans le réacteur) permettra d'éviter les phénomènes d'agglomération au cours de la réaction. Le réacteur est fermé hermétiquement et placé dans un bain d'huile thermique (Huber Kaeltmaschinenbau<sup>TM</sup>, Thermofluid) chauffé à l'aide d'une plaque chauffante (type IKA<sup>TM</sup> Ceramic Magnetic Hotplate Stirrer). La température de la réaction est contrôlée à l'aide d'une sonde thermométrique (ETS-D5 Electronic Contact Thermometer), fixée à 90°C avec une tolérance de 0.5°C.

A l'issue de cette étape, les échantillons sont sortis du réacteur, rincés à l'eau trois fois puis mis dans l'étuve à 120°C pendant 10 minutes. Ces étapes sont présentées par la Figure III-9.

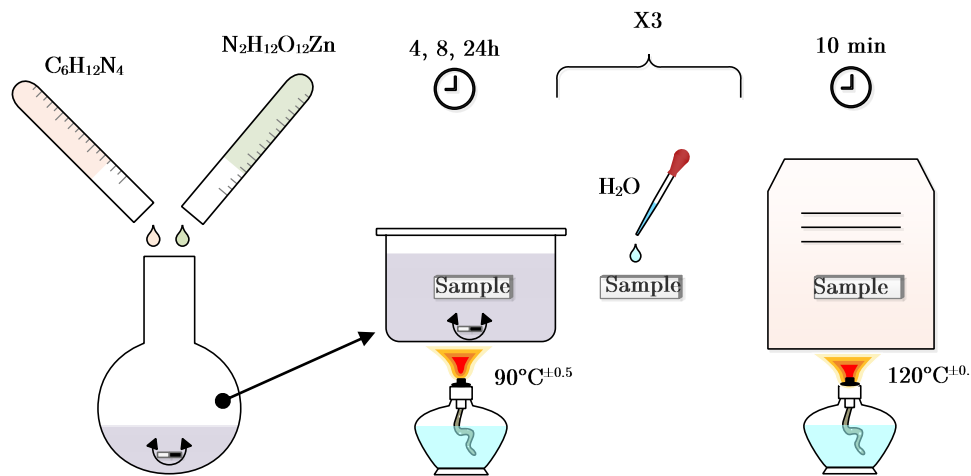


Figure III-9 : Protocole de préparation des ZnO NRs.

### 4.3. Préparation de la couche Octadecyltriméthoxysilane

La dernière étape consiste à appliquer sur les échantillons couverts d'oxyde de zinc une couche d'OctaDecyltriméthoxySilane (ODS) pour diminuer l'énergie de la couche ZnO NRs selon un protocole mis au point au LMCPA [3]-[4].

L'application de l'ODS par une méthode CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste à maintenir à l'état de vapeur les molécules d'ODS, ainsi au contact des substrats à traiter au sein d'un même réacteur fermé contenant initialement une faible quantité d'ODS liquide (200 $\mu$ l), grâce à un chauffage conventionnel durant 3 heures. Au cours de ce temps de chauffage établi, un film nanométrique se forme progressivement sur les nanorods par polycondensation des molécules gazeuses entrant à leur contact.

L'application d'ODS apporte ici une plus-value de super hydrophobicité [5]-[6].

## 5. Caractérisations et résultats

Il s'agit de démontrer la faisabilité et l'efficacité de notre stratégie de couplage des propriétés visant à atteindre une propriété super-hydrophobe de l'aluminium vis-à-vis de l'eau, ainsi qu'une diminution des coefficients de frottement face à un flux continu d'eau. Ces propriétés liées à des mécanismes physique et chimique (effet Lotus et groupes alkyles hydrophobes en



surface) modulés par la structuration de notre revêtement nécessite de mesurer et d'étudier les paramètres physico-chimiques de surface.

### 5.1. Angles de contact (WCA)

Le facteur le plus significatif et le plus déterminant pour notre application est la mouillabilité du revêtement qui se traduit simplement par la mesure des angles de contact (Water Contact Angle WCA en anglais) et de glissement (Sliding Angles SA). Rappelons que par définition, il faut dépasser les  $150^\circ$  pour les angles WCA pour garantir une surface dite super-hydrophobe [7].

Les caractérisations des angles de contact (WCA) et de glissement (SA) sont réalisées à l'aide d'un mesureur d'angle (Drop shape analyzer, DSA25S, Kruss), tel qu'illustré Figure III-10. Pour faire les mesures, l'échantillon est placé sur la table de mesure (a), maintenu grâce aux épingles d'accrochage. Nous observons l'échantillon par la caméra (b) type (TIS DFK 37BUX273). L'éclairage est assuré par une source de lumière (d) fixé face à la caméra. Nous pouvons contrôler la taille des gouttes d'eau et la vitesse d'écoulement à travers l'aiguille (c). Les angles de glissement sont mesurables par le même système grâce au système de pivot autour des points d'articulations (e).

Le contrôle de l'appareil, les paramètres de mesures et les résultats sont traités et affichés par le logiciel associé (Logiciel ADVANCE DropShap).

Nous réalisons au moi trois mesures sur chaque échantillon pour valider l'essai.

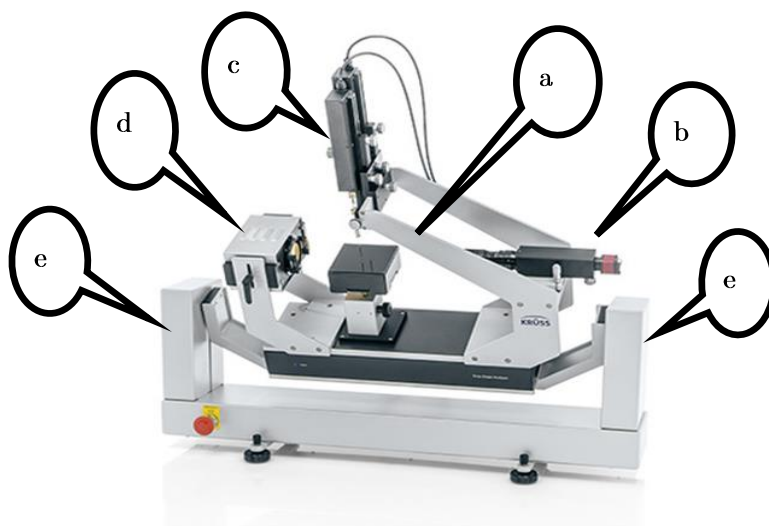


Figure III-10 : Appareil de mesure des angles de contact et glissement (Drop shape analyzer, DSA25S, Kruss).

Les mesures effectuées sur les échantillons étudiés sont présentées Figure III-11. Tous les échantillons présentent des moyennes d'angles de contacts supérieures à  $150^\circ$ , donc tous super-hydrophobes avec une valeur maximale atteinte proche de  $168^\circ$  pour l'échantillon (B6). Ce dernier est revêtu par un protocole correspondant à une formulation de bain de croissance de concentration 0.1 mol et à un temps d'agitation de 24 heures. Nous rappelons ici que les WCA de référence pour une feuille de Lotus est de  $153^\circ$  [8].

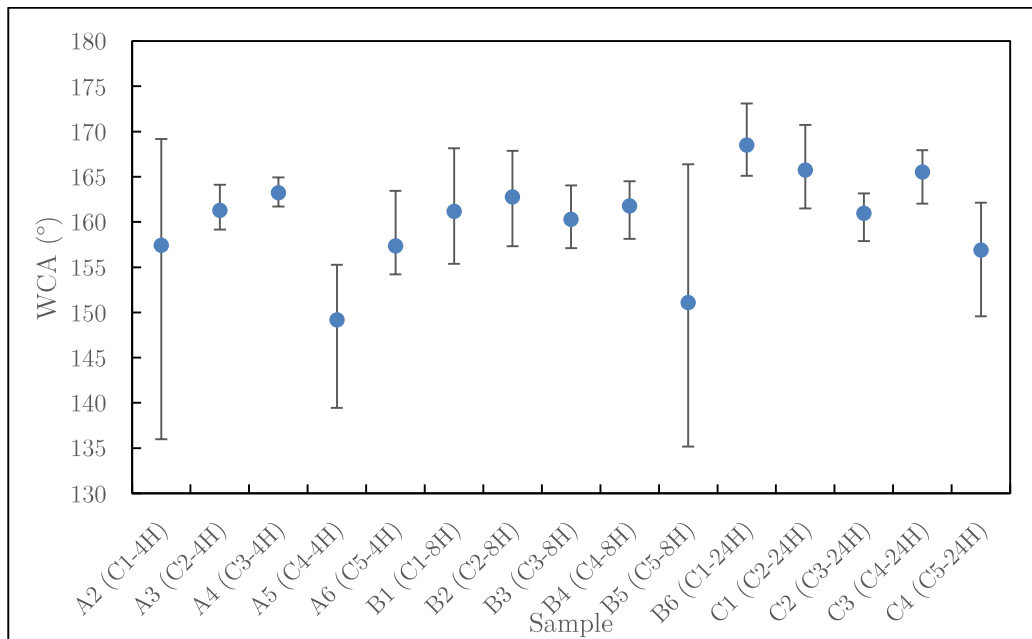


Figure III-11 : Mesures des angles de contact WCA sur les différents échantillons.

## 5.2. Angles de glissement (SA)

Afin de caractériser les propriétés micro-fluidiques de nos échantillons et de donner une indication relative utile à l'optimisation de notre protocole de synthèse, nous décidons d'observer les mesures des angles de glissement SA sur les différents échantillons. Plus cet angle sera petit, plus l'efficacité du glissement de l'eau à la surface sera exacerbée. la Figure III-12 montre que les échantillons B1, B2, B6 et C1 donnent les plus petites angles de glissement et donc inférieur à  $10^\circ$ . Nous constatons que l'échantillon B6, considéré précédemment comme le plus prometteur dans nos campagnes d'essais ( $WCA > 168^\circ$ ), fait partie également de cette liste de valeur intéressante ( $SA < 10^\circ$ ). Nous rappelons ici également que les SA pour une feuille de Lotus sont en moyenne de  $26^\circ$  [8].

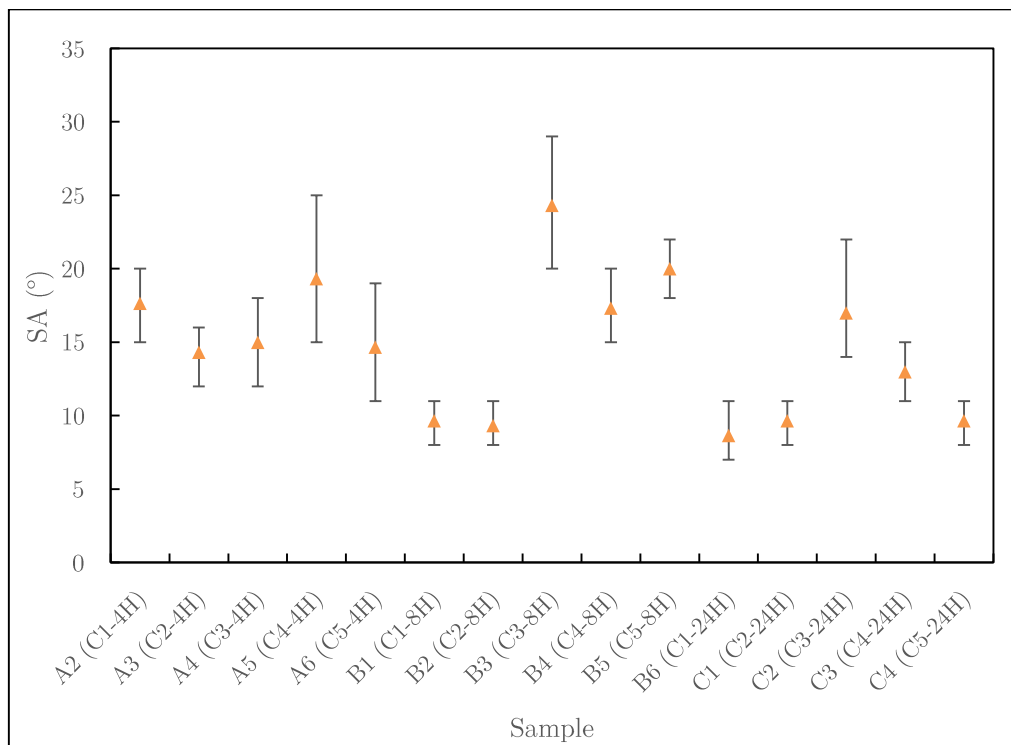


Figure III-12 : Mesures des angles de glissement SA sur les différents échantillons.

### 5.3. Conclusion

Les différentes mesures des angles de contact et d'angles de glissement ont permis de trouver un point de fonctionnement prometteur qui conforte la stratégie expérimentale adoptée. Nous avons retenu le protocole de la préparation utilisée pour l'échantillon (B6) dans la suite de nos études. Il conduit à des valeurs optimales d'angles de contact ( $WCA > 168^\circ$ ) et minimales pour les angles de glissement ( $SA < 10^\circ$ ) résultants. Il est donc possible à ce stade de garantir les conditions préparatoires pour obtenir une surface à propriétés super-hydrophobe [7].

### 5.4. Analyses microscopiques

Afin de mieux définir l'état de surface, nous avons réalisé systématiquement des analyses microscopiques des échantillons produits à différentes étapes du protocole d'élaboration pour définir les microstructures relatives, estimer le taux de recouvrement en zinc et la taille des ZnO NRs (longueur et diamètre) formés.

Les analyses sont réalisées grâce au microscope électronique à balayage (MEB) model (ZEISS ULTRA 55 and ZEISS ULTRA 55VP). Étant relativement lent dans des conditions « solvothermales » non conventionnelles (température  $<100^{\circ}\text{C}$ , légère surpression au sein du réacteur), le phénomène de croissance est essentiellement gouverné par le temps de synthèse. Dans les paragraphes qui suivent, nous nous sommes attachés à nous focaliser sur différents temps de synthèse (4h à 24h). L'importance du temps de croissance choisi sur la morphologie de surface se doit d'être vérifiée, et permet d'optimiser et de proposer une méthode sur mesure selon les performances de surface recherchées.

#### 5.4.1. Analyses des ZnO NRs pour une synthèse de 4 heures

La Figure III-13 montre le substrat en aluminium sans revêtements et La Figure III-14 montre les structures obtenues après l'étape de dépôt de germes sur le substrat en fonction des conditions de synthèse de ces germes. Cette étape préliminaire conduit à un revêtement amorphe dont l'état de surface est plus riche en relief et cavités que le substrat nu. Ce revêtement constitue à minima une base d'accroche physique (rugosité accrue) potentiellement propice à la croissance de cristaux dans l'étape suivante de germination/croissance.

Pour des temps relativement courts d'immersion dans un bain de croissance très dilué, la formation des ZnO NRs conduit à des populations dispersées de petite taille qui semble toutefois solidaire de la pré-couche de germes avec un taux toutefois trop faible de recouvrement. Ces particules cristallines de ZnO formées sont illustrés Figure III-15 pour la première concentration de 0.1 mol et une durée de 4 heures de synthèse.

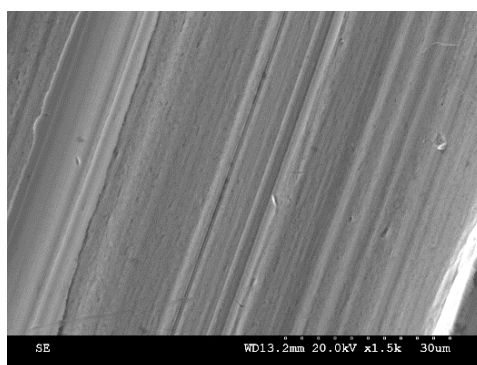


Figure III-13 : Substrat en aluminium sans revêtements

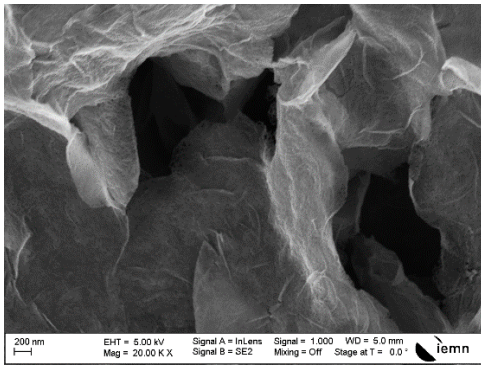


Figure III-14 : (A1) Photo MEB pour les ZnO seeds sur le substrat en aluminium.

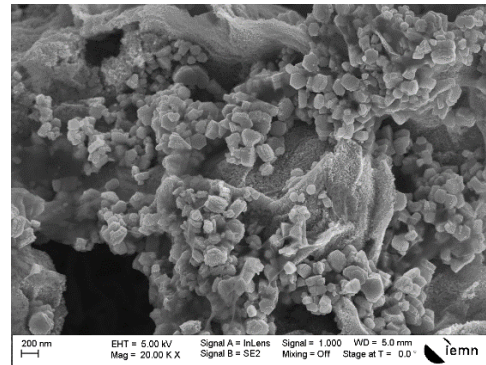


Figure III-15 : (A2) ZnO NRs avec la concentration  $C1 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  et 4H de synthèse.

Par contre, lorsque la concentration molaire augmente pour notre solution, les nanofils ZnO présentent bien une morphologie en forme des aiguilles. On voit très bien cette tendance pour l'échantillon (A3) sur la Figure III-16 en sortie d'un bain à  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  et pour l'échantillon (A4) Figure III-17 en sortie d'un bain à  $0.3 \text{ mol.L}^{-1}$ . Nous confirmons ici un meilleur taux de recouvrement des ZnO NRs sur le substrat avec l'augmentation de la concentration.

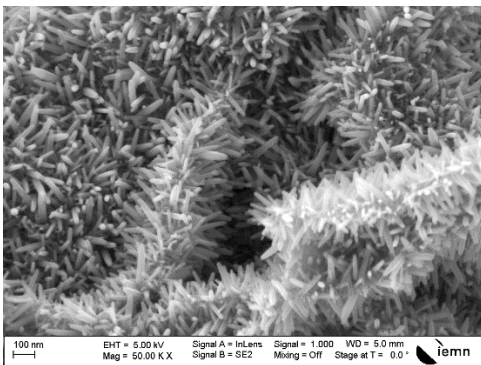


Figure III-16 : (A3) ZnO NRs avec la concentration  $C2 = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  et 4H de synthèse.

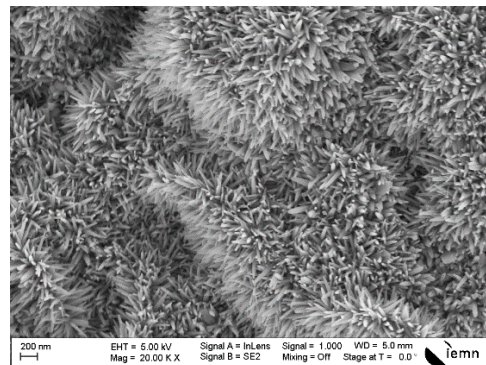


Figure III-17 : (A4) ZnO NRs avec la concentration  $C3 = 0.3 \text{ mol.L}^{-1}$  et 4H de synthèse.

Pour un temps de chauffage fixée à 4h, l'augmentation de la concentration du bain de croissance, soit  $0.4 \text{ mol.L}^{-1}$  dans le cas (A5) et  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  pour le cas (A6), autorise l'accès à des géométries mieux définies des nanofils. Ils présentent une forme hexagonale avec un meilleur recouvrement comme ceci est montré par les Figure III-18 et Figure III-19.



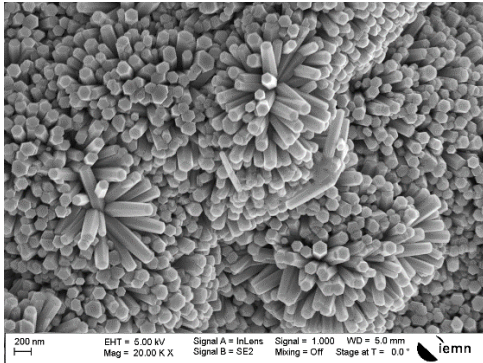


Figure III-18 : (A5) ZnO NRs avec la concentration  $C4 = 0.4 \text{ mol.L}^{-1}$  et 4H de synthèse.

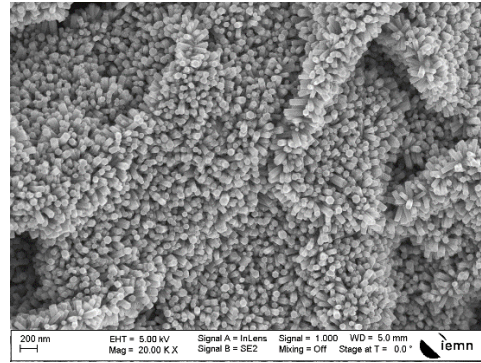


Figure III-19 : (A6) ZnO NRs avec la concentration  $C5 = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  et 4H de synthèse.

#### 5.4.2. Analyses des ZnO NRS pour une synthèse de 8 heures

Pour une concentration de bain de croissance donnée, le temps de synthèse a été doublé (8h au lieu de 4h) dans cette deuxième campagne d'essais. Nous cherchions à démontrer que la taille des ZnO NRs obtenus évolue en fonction du temps de synthèse fixé.

La comparaison d'échantillons issus d'un bain de même concentration fixée à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  mais qui diffèrent par leur temps de séjour dans le bain (4h et 8h) a été étudiée par microscopie. Les constats illustrés par l'observation fine des clichés MEB ( Figure III-15 et Figure III-20 ) sont que les tailles de cristallites augmentent et que le taux de recouvrement est nettement amélioré quand le temps de séjour dans le bain est de 8 h au lieu de 4h. Nous développerons davantage une forte dépendance du temps également constatée sur la longueur moyenne des NRs dans le paragraphe 5.6. de ce chapitre.

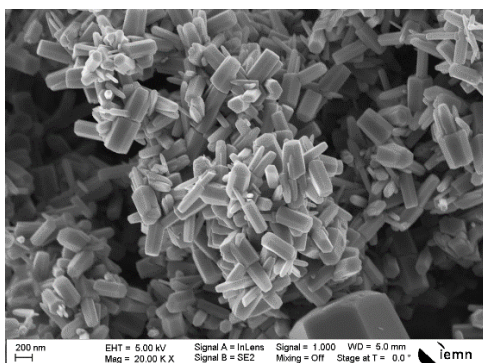


Figure III-20 : (B1) ZnO NRs avec la concentration  $C1 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  et 8H de synthèse.

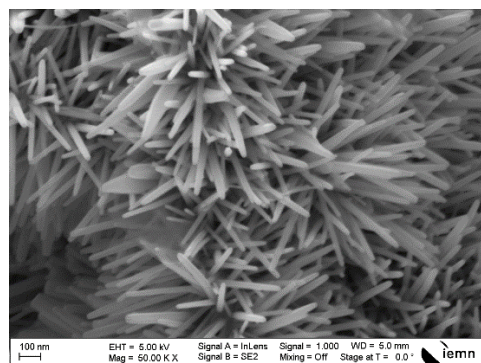


Figure III-21 : (B2) ZnO NRs avec la concentration  $C2 = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  et 8H de synthèse.

En augmentant la concentration du bain de croissance pour un temps de séjour fixé à 8h, il n'y a pas de différences significatives de forme comme déjà constaté pour un temps de 4h. A titre d'exemple, pour les concentrations 0.2 et 0.3 mol, la forme en aiguilles est exclusive et bien visible sur les clichés MEB donnés Figure III-21 et Figure III-22.

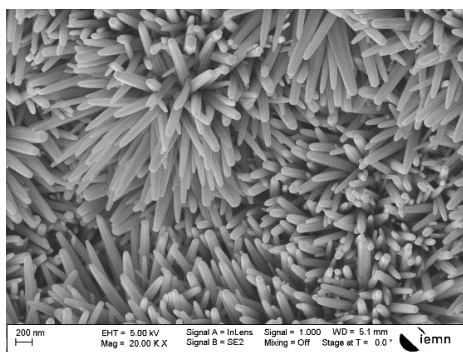


Figure III-22 : (B3) ZnO NRs avec la concentration  $C3 = 0.3 \text{ mol.L}^{-1}$  et 8H de synthèse.

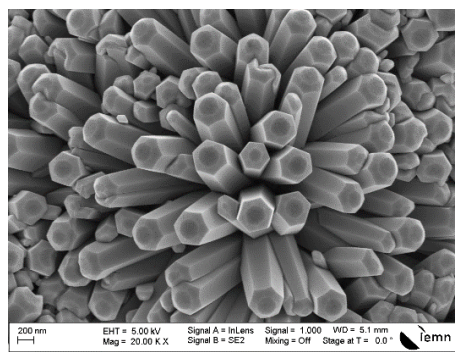


Figure III-23 : (B4) ZnO NRs avec la concentration  $C4 = 0.4 \text{ mol.L}^{-1}$  et 8H de synthèse.

Toutefois, ces aiguilles prennent la forme de nanofils de configuration hexagonale lorsque la concentration est la plus élevée (ici pour 0.4 mol) comme le montre l'échantillon (B4) sur la Figure III-23. Ces NRs hexagonaux se dilatent avec l'augmentation de la concentration de 0.4 à 0.5 mol. L'élargissement en diamètre engendre l'auto écrasement entre les NRs comme ceci est présenté sur l'échantillon (B5) illustré par la Figure III-24. L'agrandissement de 300% du diamètre entre les échantillons (B4) (B5) est discuté plus largement dans le paragraphe Chapitre III : 5.6. de ce chapitre. Ces croissances observées en longueur comme en diamètre obligent les aiguilles à se disposer dans une direction privilégiée, d'autant plus orientée que les concentrations de bain sont importantes.

Par ailleurs, nous constatons parfois l'apparition de formes marginales après 8h de temps de séjour, notamment d'une structure de fleurs nano sphérique au-dessus les nanofils présentées dans la Figure III-24 pour la forte concentration de 0.5 mol.l<sup>-1</sup>.

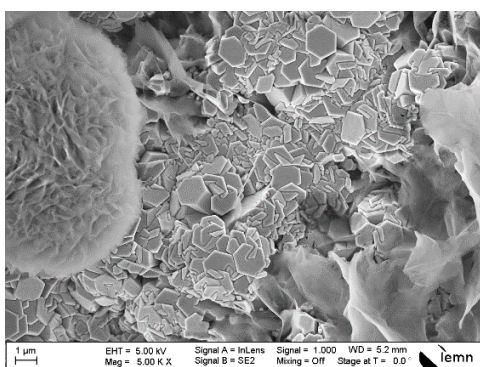


Figure III-24 : (B5) ZnO NRs avec la concentration  $C5 = 0.5 \text{ mol}$  et 8H de synthèse.

### 5.4.3. Analyses des ZnO NRs pour une synthèse de 24 h

En testant un temps de séjour nettement plus longs (24h) dans le bain de croissance, les constats morphologiques et microstructuraux observés pour 4h ne semblent différents. Il subsiste une populations de petits nanofils aléatoirement orientés pour une concentration  $0.1 \text{ mol.l}^{-1}$  comme observés sur l'échantillon (B6) Figure III-25. Les aiguilles sont bien présentes avec les concentrations 0.2 et 0.3 mol. Sur la Figure III-26 on présente le cliché MEB pour l'échantillons (C1) de concentration 0.2 mol et sur la Figure III-27 celle de l'échantillon (C2) pour la concentration 0.3 mol.

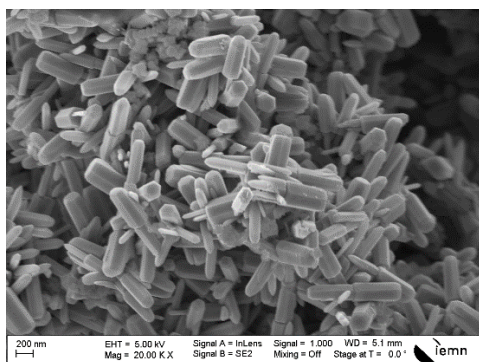


Figure III-25 : (B6) ZnO NRs avec la concentration  $C1 = 0.1 \text{ mol}$  et 24H de synthèse.

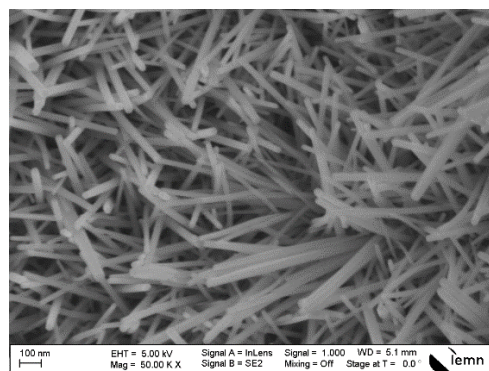


Figure III-26 : (C1) ZnO NRs avec les concentration  $C2 = 0.2 \text{ mol}$  et 24H de synthèse.

Là encore, nous allons également retrouver les nanofils hexagonaux avec la concentration 0.4 mol sur l'échantillon (C3) illustré par la Figure III-28.

Ces nanofils s'accroissent en taille et la compacité s'accroît fortement avec le passage d'une concentration plus importante. L'échantillon (C4) présenté par la Figure III-29 se réfère à la concentration 0.5 mol.



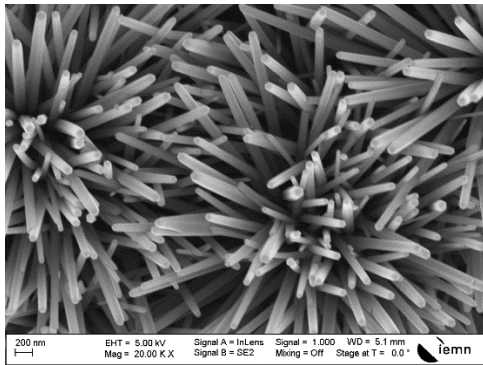


Figure III-27 : (C2) ZnO NRs avec la concentration  $C3 = 0.3$  mol et 24H de synthèse.

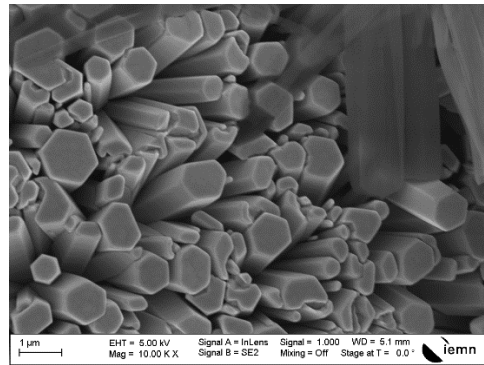


Figure III-28 : (C3) ZnO NRs avec la concentration  $C4 = 0.4$  mol et 24H de synthèse.

Nous constatons également Figure III-30, l'apparition des structures agglomérées de type fleurs au-dessus des nanofils présentées dans le cas de la même concentration (C5) avec 0.5 mol. Ce type de structure floral a été constatée dans les concentrations de 0.5 mol avec les synthèses de deux temps 8 et 24 heures seulement. On peut remarquer qu'elle peut être empêchée avec la synthèse de durée 4 heures.

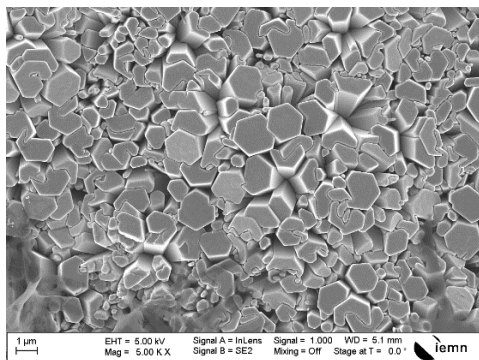


Figure III-29 : (C4) ZnO NRs avec la concentration  $C5 = 0.5$  mol et 24H de synthèse.

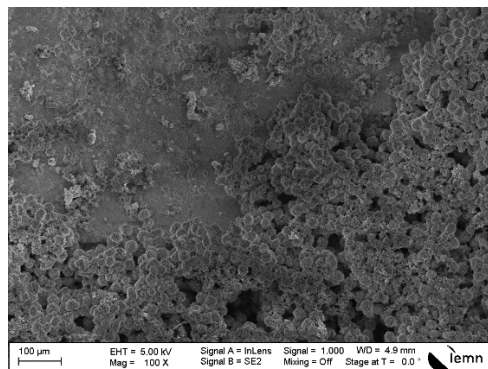


Figure III-30 : Agglomérations des structures de fleurs nano sphérique au-dessus les nanofils sur l'échantillon (C4) avec la concentration  $C5 = 0.5$  mol et 24H de synthèse.

## 5.5. Conclusion

L'observation des différents échantillons traités par notre protocole de synthèse avec cinq niveaux de concentrations et trois temps de réactions, nous amène à distinguer deux types de nano structures ;

1. Des nanofils qui commencent petits en taille et diamètre pour les plus bas temps de séjour et les plus faibles concentrations et grandissent pour des temps et des concentrations croissantes imposées.
2. Des structures type fleurs à partir de la forte concentration ( $C_4 = 0.4$  mol) pour un temps de synthèse de 8 heures et plus. Ces structures traduisent probablement des sursaturations locales en ion  $Zn^{2+}$  menant à des croissances secondaires, les ions étant répartis de façon moins homogène à plus haute concentration globale. Plus le temps de séjour est long, plus ces croissances ont le temps de se développer de façon significative par un mécanisme de dissolution-précipitation partiel.

Nous pouvons dire également à ce stade que le taux de recouvrement de nanofils augmente visiblement avec la concentration et le temps de la synthèse.

## 5.6. Géométrie des ZnO NRs

Dans cette partie de notre étude, nous nous intéresserons aux longueurs des nanofils de ZnO observés en vue de les corrélérer aux évolutions des paramètres expérimentaux initialement choisis dans l'étape de croissance. Nous avons calculé pour cela la moyenne des longueurs des ZnO NRs qui couvrent le substrat d'une manière régulière, en excluant les populations de NRs agglomérés ou formés in situ sans lien direct avec le substrat qui reste le siège principal de mécanismes de germination-croissance. Ces populations marginales sont observées dans certains cas tels que les échantillons (A4) Figure III-31 et l'échantillon (B6) Figure III-32 ci-après.

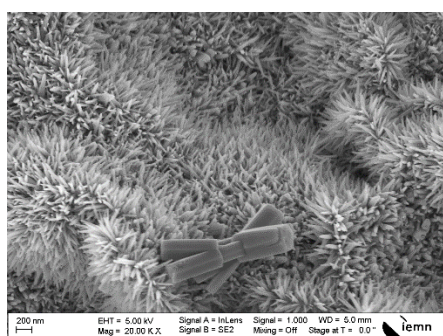


Figure III-31 : Agglomérations au-dessus de ZnO NRs sur l'échantillon (A4).

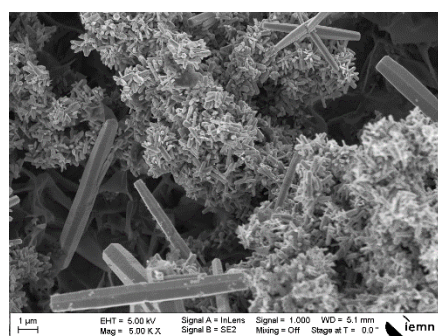


Figure III-32 : Agglomérations au-dessus de ZnO NRs sur l'échantillon (B6).

Les mesures de longueurs des nanofils issues d'une moyenne statistique enrichie par les observations MEB sont présentées sur Figure III-33 et leurs évolutions à travers les différents protocoles en variant les concentrations et le temps de la synthèse.

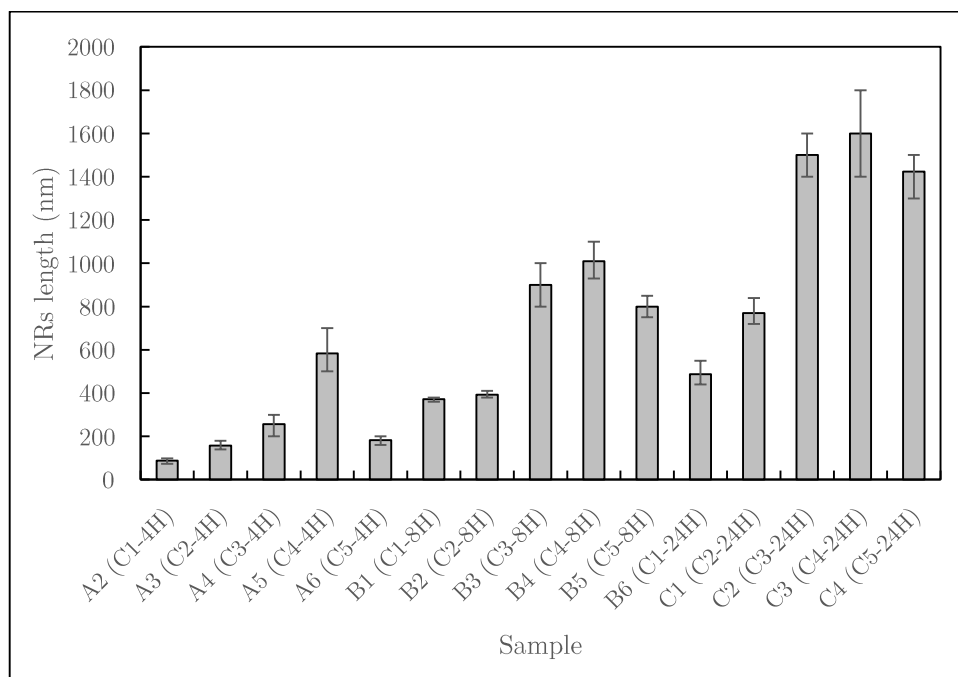


Figure III-33 : Mesures des longueurs des ZnO NRs pour les différents échantillons.

Au départ d'un bain de croissance peu concentré ( $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ), les longueurs atteintes des nanofils sont jusqu'à 4 fois supérieures quand on double le temps de séjour (4h à 8h) comme le montrent les échantillons A2 (C1-4H) et B1 (C1-8H). D'une manière plus générale, le passage de 8h à 24h a permis d'augmenter considérablement la taille de NR. (Augmentation d'environ 100 nanomètres). Les mêmes facteurs de croissance sont vérifiés dans les cas de la concentration (C5 =  $0.5 \text{ mol}$ ).

Pour des concentrations intermédiaires (C2 =  $0.2 \text{ mol.l}^{-1}$ ) et (C4 =  $0.4 \text{ mol.l}^{-1}$ ), des temps de synthèse plus long apportent au moins un doublement de longueur des ZnO NRs. Il est difficile de généraliser ou de mathématiser leur évolution de taille en fonction des simples paramètres temps/concentrations : par exemple, une augmentation de 350% avec la concentration (C3 =  $0.3 \text{ mol}$ ) entre les deux temps (4 et 8 heures) et 160% entre (8 et 24 heures) sont au moins des résultats reproductibles qui confortent l'idée que des

marches de manœuvre en amont permettent d'atteindre un point de fonctionnement pour répondre à un cahier des charges.

## 5.7. Conclusion sur l'évolution de la géométrie des matériaux

Sur la base de ces travaux expérimentaux dont les résultats sont rassemblés à la Figure III-34, nous remarquons que les nanofils de ZnO ont des longueurs qui augmentent avec la concentration du bain de croissance. Cet accroissement n'est valable que sur une gamme de concentration allant de  $C1 = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$  à  $C4 = 0.4 \text{ mol.l}^{-1}$ . Au-delà, elle commence à décroître.

En revanche, l'augmentation du temps de la synthèse autorise un allongement plus marqué des ZnO NRs. Ces évolutions sont bien visibles sur la Figure III-34.

Les nanofils peuvent dépasser  $1 \mu\text{m}$  de longueur dans les cas de synthèse (24h) avec les fortes concentrations (0.3, 0.4 ou 0.5 mol). Les deux facteurs étudiés Concentration/Temps de chauffage sont donc bien des paramètres significatifs qui gouvernent de façon reproductible la vitesse de croissance en longueur des nanorods.

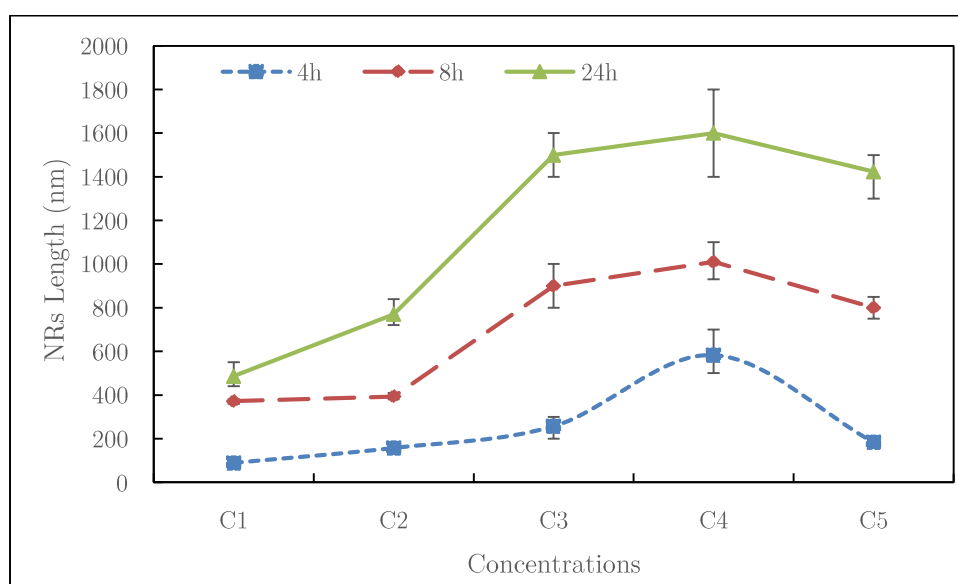


Figure III-34 : Relation entre les longueurs des ZnO NRs et les concentrations de la synthèse de préparation.

Afin d'apporter un autre regard sur l'évolution dimensionnelle des nanorods, nous avons classé les différents échantillons en fonction du diamètre de ZnO NRs mesuré. Ce classement est présenté par la Figure III-35.

Par l'analyse de ces résultats, nous pouvons constater trois catégories de diamètres de nos nanofils ;

1. Petits diamètres (20 à 70 nm). Il concerne une première catégorie de dimension de la concentration (C2) pour les 3 temps 4, 8 et 24H. il est valide aussi pour les échantillons (C3-4h) et (C5-4h).
2. Diamètres intermédiaires (100 à 500 nm). Ceci concerne la concentration (C1), (C3-8h), (C4-4h et 8h).
3. Grandes diamètres (1  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$ ) pour les concentrations (C3, C4 et C5) avec 24h de et (C5-8h).

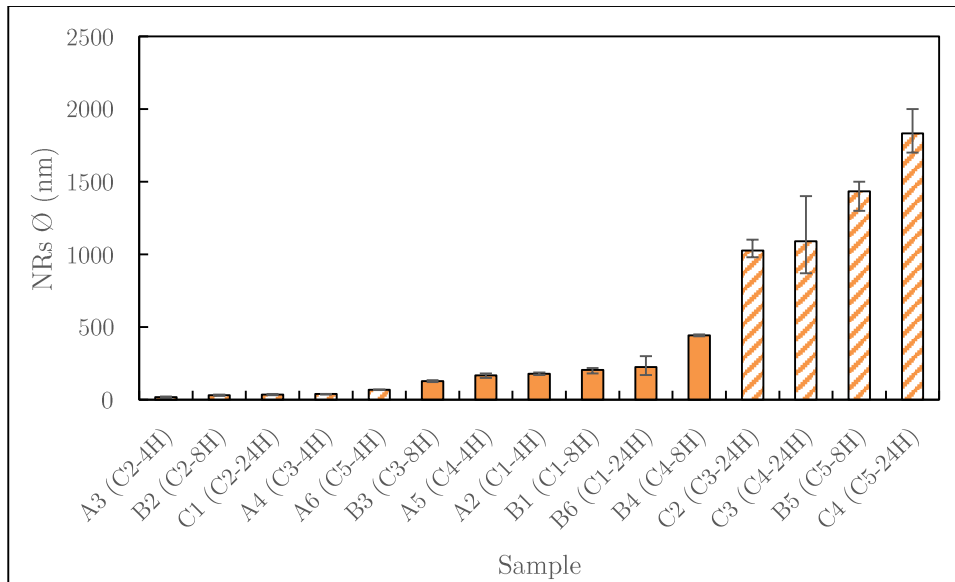


Figure III-35 : Mesures des diamètres des ZnO NRs pour les différents échantillons.

Après avoir étudié les diamètres de ZnO NRs obtenues par notre protocole. Nous pouvons conclure que les diamètres suivent généralement l'augmentation de temps de synthèse et la valeur de la concentration hormis le cas de petite durée de synthèse (4h). Nous estimons que les nanofils ont besoin de plus de temps pour réagir en taille de diamètre. Ces résultats sont bien claires sur la Figure III-36.

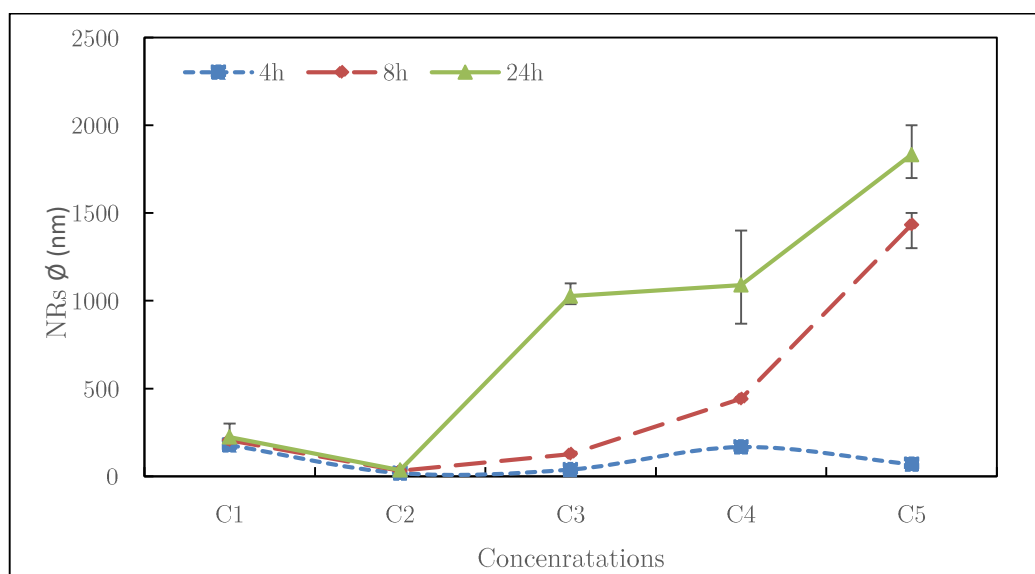


Figure III-36 : Evolution de diamètre de ZnO NRs en temps et concentrations de synthèse.

## 6. Conclusion

Nous sommes parvenus à optimiser un protocole de synthèse basé sur le trempage de pièces en solution aqueuse pour obtenir une surface super-hydrophobe de substrats en aluminium. Pour cela, cinq concentrations et trois temps de synthèse ont été testées et retenus pour révéler les possibilités de contrôle de la nanostructuration recherchée proche du tapis de Fakir observé à la surface des feuilles de Lotus ( $WCA = 153$ ,  $SA = 26^\circ$ ) [8]. Les propriétés atteintes via notre protocole sont nettement plus intéressantes que ce modèle naturel.

L'analyse des différents échantillons traités nous orientent vers un choix de la concentration  $C1 = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$  et un temps de synthèse de 24h pour atteindre les maximums des angles de contact ( $WCA > 168^\circ$ ) en s'assurant les plus petits angles de glissement ( $SA < 10^\circ$ ). Les nanofils efficaces obtenus à partir de ce protocole peuvent avoir une longueur de  $0.5 \mu\text{m}$  et un diamètre de 220 nm en moyenne.

## 7. Optimisation du protocole

Sur la base de nos observations, les surfaces nanostructurées obtenues ne sont pas complètement uniforme après application du protocole retenu. L'adhérence du revêtement semble également à améliorer, les nanoaiguilles ayant tendance à se désolidariser de la surface à certains endroits des échantillons les plus prometteurs d'un point de vue imperméabilité. Il est important

d'améliorer les performances mécaniques et hydrodynamiques de nos échantillons en assurant une meilleure adhérence du revêtement établi. En testant un prétraitement (pré-couche) apportant plus d'affinité avec les germes à déposer lors de la 1<sup>ère</sup> étape, nous espérons ici améliorer notre procédé. Cette étape « clé » doit permettre d'améliorer le taux de recouvrement en ZnO et leur adhérence en facilitant la qualité de l'ensemencement de la surface, avant d'aborder l'étape de croissance, plus facile à contrôler a priori. Nous avons ainsi choisi de déposer au préalable une couche de silice sur les substrats nettoyés par la méthode dite sol-gel. On peut espérer améliorer la compatibilité chimique entre germe d'hydroxydes de zinc et cette pré-couche amorphe riche en fonctions silanol (Si-OH), susceptibles de créer des liaisons chimiques ioniques et/ou covalentes de type Si-O-Zn. Cette pré-couche est un moyen simple de lever les difficultés d'accroche des germes à la surface de l'aluminium étudié en améliorant sa réactivité de surface. Il est donc nécessaire de choisir la meilleure formulation possible pour constituer un gel de silice apte à couvrir les substrats, par dip-coating ou pulvérisation éventuellement.

## 7.1. Introduction du sol gel

Un état de l'art bibliographique montre que la technique du sol gel est une approche largement exploitée sur des substrats en verre pour créer aisément des revêtements fins ( $<1 \mu\text{m}$ ) à mouillabilité variable voire super hydrophobes [9]–[15]. Nous avons adapté un protocole de préparation pour la première couche de sol gel de silice par la méthode dip-coating [15]–[17].

L'avantage de la technique sol gel est d'améliorer la stabilité chimique en surface en apportant une propriété anticorrosion sur les substrats métalliques. Cette méthode est d'ailleurs très prometteuse dans le traitement alternatif de peinture [18], [19].

Dans notre approche, le protocole choisi pour préparer le gel de silice est le suivant. Il intègre un plastifiant (PEG) qui limite les problèmes de fissuration au séchage souvent observés en améliorant la plasticité du gel à appliquer :

1. Dissolution de 0.104 grammes de Polyethylene Glycol 600 (PEG 600, Alfa Aesar) dans 36.85 grammes d'éthanol absolu (Ethanol absolu 99,8%+, Certified AR). La dissolution est réalisée par l'ultrason pendant 30 minutes.



2. Préparation d'une quantité de 20.83 grammes de Tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%, Acros Organics).
3. Ajout de 46µl de l'acide chlorhydrique (37% d= 1,18, Certified A, Fisher Chemical) dans 7.2 grammes d'eau distillée.
4. Les trois solutions (PEG+TEOS+HCL) sont mélangées et chauffées à 80°C pendant six heures.
5. La solution est refroidie à une température ambiante pendant 48 heures.

A l'issue de cette étape de refroidissement, notre gel est stable et prêt à être appliqué sur les échantillons. Ce protocole de préparation sol gel est illustré par la Figure III-37.

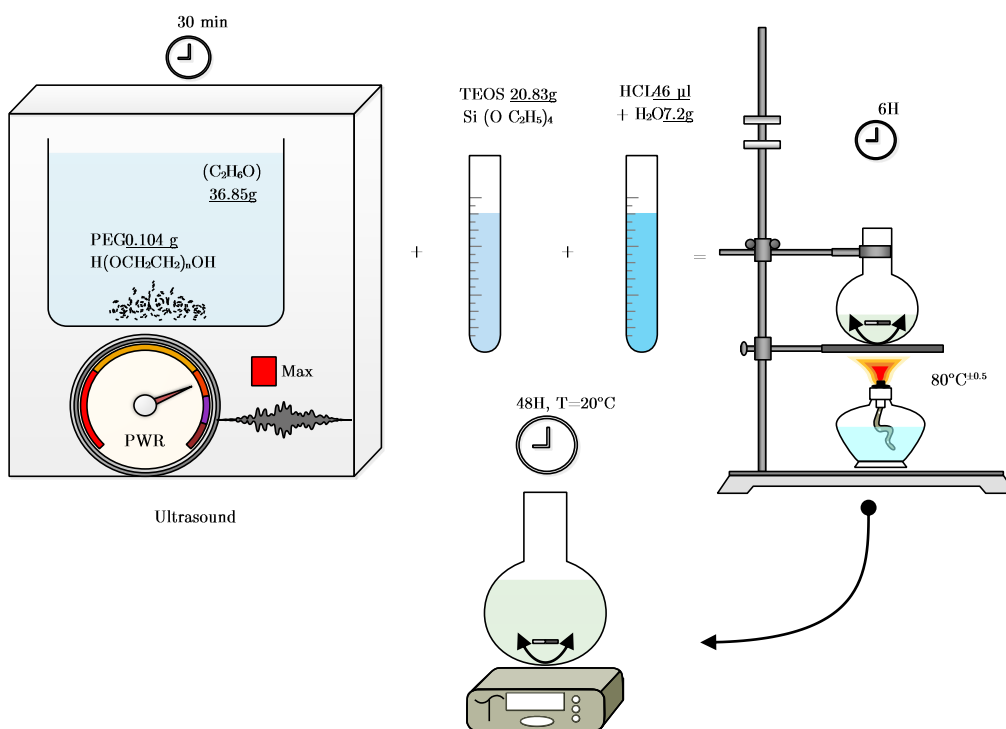


Figure III-37 : Protocole de préparation du gel de silice.

L'application du gel de silice est faite par trempage assisté (méthode dip-coating). Nous avons utilisé le model (Dip-Coater Layer X 134, Kibron) qui peut avoir trois vitesses d'opérations (100, 200 et 300 mm.min<sup>-1</sup>). Nous avons testé les trois vitesses avec 30 secondes d'immersion suivi par un chauffage



de 30 min à 110°C. Le traitement thermique qui fait suite permet d'éliminer les solvants et de densifier le revêtement : Il consiste à appliquer une montée en température lente de 1°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 300°C et de maintenir à 300°C un plateau de température pendant 30 min avant refroidissement naturel. Ce protocole est présenté par la Figure III-38.

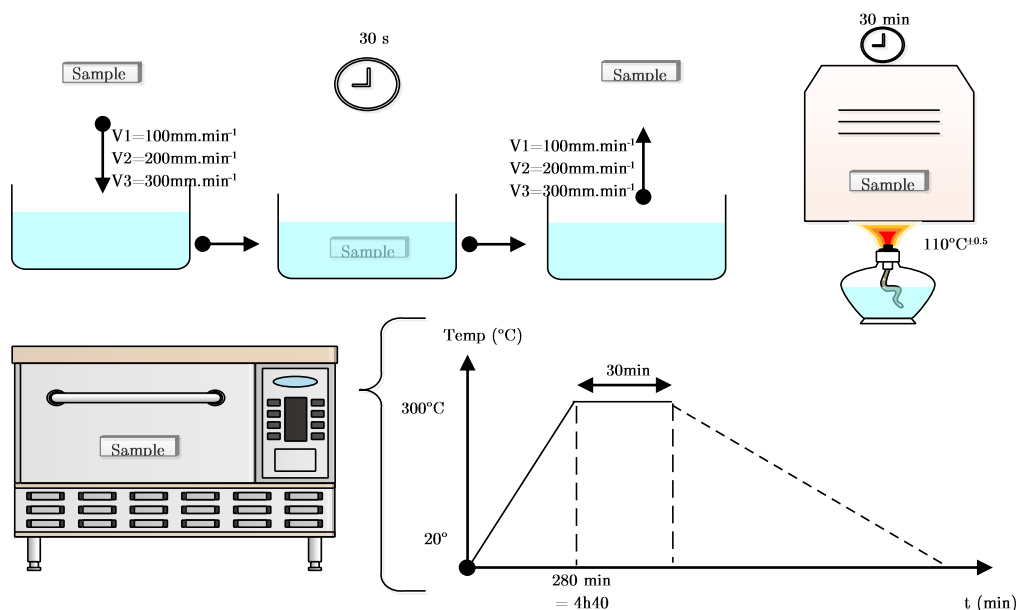


Figure III-38 : Protocole d'application du sol gel.

Les échantillons ainsi traités ont ensuite subi les étapes de notre protocole général (dépôt de germes, croissance de nanofils (NRs) par voie aqueuse puis application de l'ODS par CVD) comme décrit dans la partie 4. page 88.

## 7.2. Caractérisations

Dans le but d'observer et de chiffrer la plus-value de cette pré-couche sol-gel sur les propriétés du revêtement finalisé, nous avons caractérisé les propriétés physico-chimiques de ces nouveaux types d'échantillons. L'évolution du caractère super-hydrophobe des échantillons traités à partir du protocole intégrant cette étape préalable « sol-gel » a été étudiée selon trois vitesses de trempage (dip-coating). Une étude comparative avec des échantillons qui n'ont pas bénéficié de ce traitement sol-gel a permis d'appréhender l'impact positif de ce traitement préalable, notamment sur les propriétés hydrodynamiques.

### 7.2.4. Angles de contact (WCA)

La mesure des angles de contact a été choisie comme un des critères significatifs pour choisir la meilleure vitesse de trempage dans le gel. La comparaison des échantillons préparés selon différentes vitesses de trempage est illustrée par la Figure III-39 où nous voyons la valeur maximale dans le cas de sol-gel à  $300\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $\text{WCA} > 168^\circ$ ). En effet, nous supposons ici que plus la vitesse de trempage-retrait est grande, plus la couche sol-gel déposée en surface sera « épaisse ». Compte-tenu de l'amélioration visible des angles de gouttes du revêtement final, la couche doit être homogène et suffisamment épaisse pour augmenter la probabilité d'y accrocher des germes et de surcroit d'améliorer le taux de recouvrement en ZnO NR (c'est d'ailleurs le cas dès  $100\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Les différents mesures des angles de contact de l'eau distillé que nous pouvons voir sur la Figure III-40, montrent une meilleure réponse dans le cas où nous avons utilisé le sol gel comme pré-couche à l'aide de grande vitesse de trempage-retrait ( $300\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

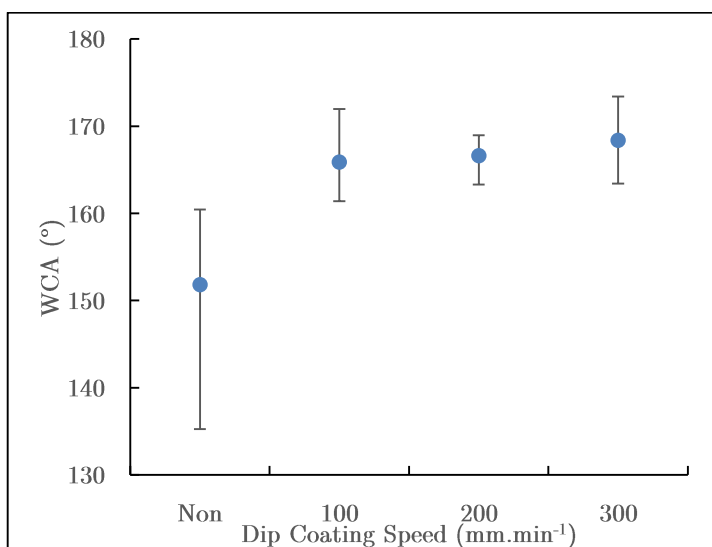


Figure III-39 : Evolution des angles de contact (WCA) pour les échantillons traités par une couche de sol gel avec 3 vitesses de dip-coating et les échantillons sans le sol gel.

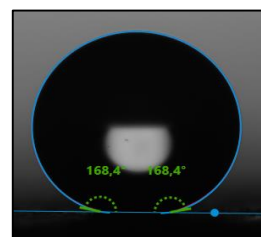


Figure III-40 : Image de l'angle de contact  $\text{WCA} > 168^\circ$  mesuré sur l'échantillon traité par une couche de préparation du sol gel avec une vitesse de dip-coating de  $300\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 7.2.5. Angle de glissement (SA)

Les mesures des angles de glissement sur les échantillons sans et avec la couche de préparation sol gel sont montrées Figure III-41 où l'amélioration

est apparente dans le cas du sol gel avec  $300\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  avec un minimum angle de glissement ( $\text{SA} < 6^\circ$ ). L'effet bénéfique de la couche sol-gel constaté vis-à-vis d'un substrat non traité par sol-gel est donc optimisé pour cette valeur expérimentale de vitesse de trempage.

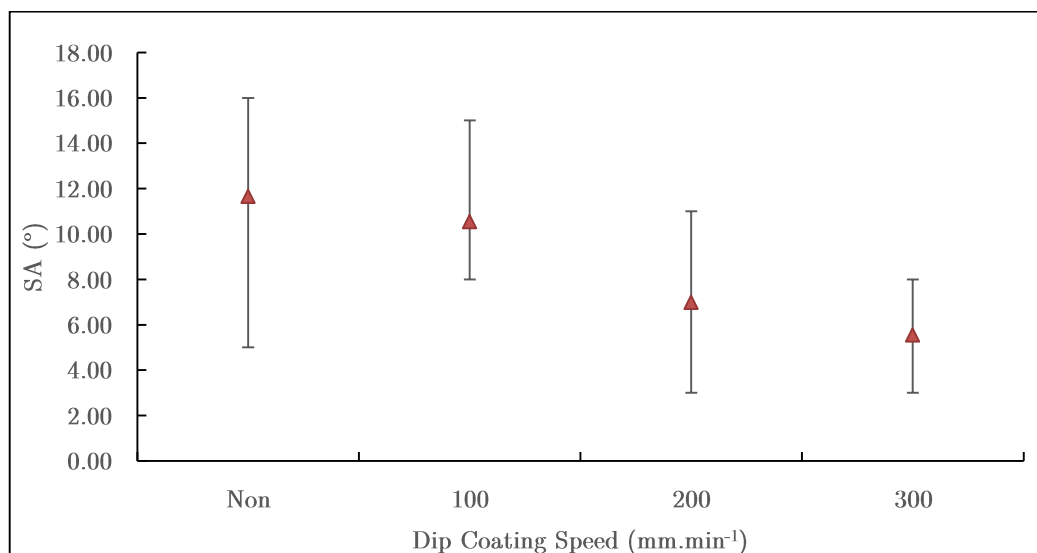


Figure III-41 : Evolution des angles de glissement (SA) pour les échantillons traités par une couche de sol gel avec 3 vitesses de dip-coating et les échantillons sans le sol gel.

### 7.2.6. Dimensions des ZnO NRs avec et sans le sol gel

Si les populations de ZnO NR sont plus présentes à la surface des échantillons possédant une pré-couche de gel de silice, il convient de faire une comparaison géométrique de ces cristallites (diamètres/longueurs) entre les échantillons de ces deux protocoles (avec ou sans sol-gel). Nous avons ainsi comparé les longueurs et les diamètres de ZnO NRs comme suit : le 1<sup>er</sup> protocole sans pré-couche de gel de silice et le deuxième avec pré-couche selon trois vitesses de de trempage en comparaison.

Nous constatons d'après les résultats Figure III-42 qu'il existe plus de ZnO NRs de grande taille à la surface dans le cas d'un pré-traitement sol-gel réalisé avec une vitesse de  $300\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . En corrélant les précédents résultats, il apparaît bénéfique d'augmenter la population des ZnO NRs les plus grands pour améliorer les angles de contact et de glissement. Ici la longueur moyenne mesurée est supérieure à 518 nm et le diamètre est supérieur à 87nm.

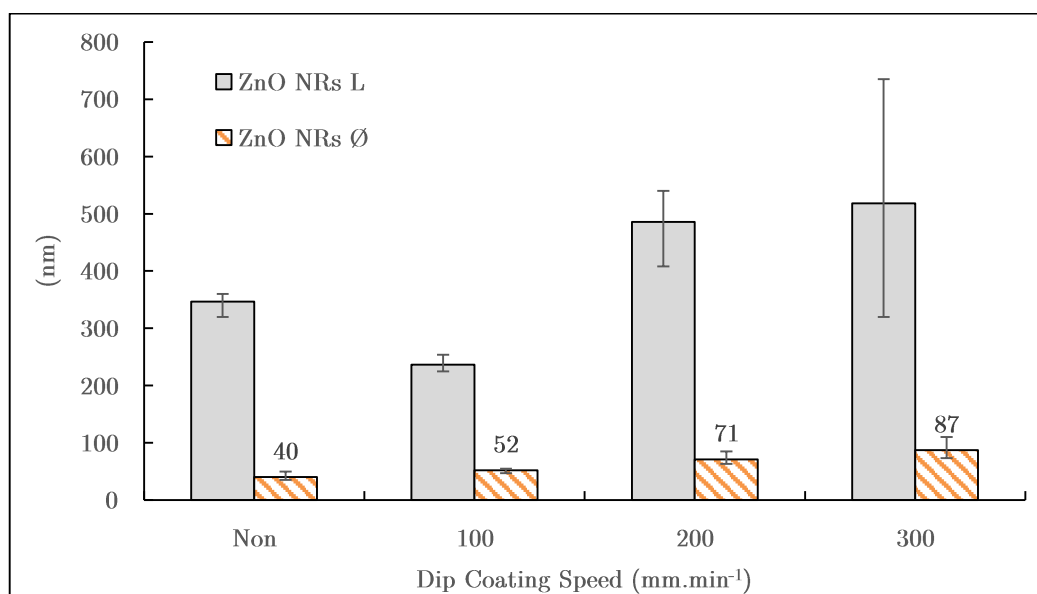


Figure III-42 : Dimension des ZnO NRs avec et sans le sol gel selon 3 vitesses de dip-coating.

### 7.2.7. Épaisseur de la couche sol gel

Notre hypothèse est que plus l'épaisseur du revêtement sol-gel est grande (donc déposée à grande vitesse sur le substrat), plus les populations de ZnO NRs sont réparties de façon plus régulière à la surface, avec une meilleure uniformité de taille. Cela implique que les germes déposés sont mieux répartis, avec de très bon taux de recouvrement, sur la pré-couche compatible de gel de silice que dans le cas du substrat nu d'aluminium. Pour observer et confirmer l'évolution de l'épaisseur de ces pré-couches en fonction de la vitesse de trempage-retrait, nous avons utilisé le DekTak (Veeco-Dektak150) Figure III-43. Les épaisseurs de couche ont été déterminées et comparées pour trois vitesses de dip-coating.

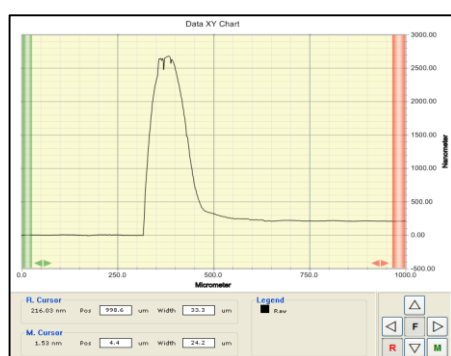


Figure III-43 : Épaisseur de la couche gel mesurée par le DekTak.

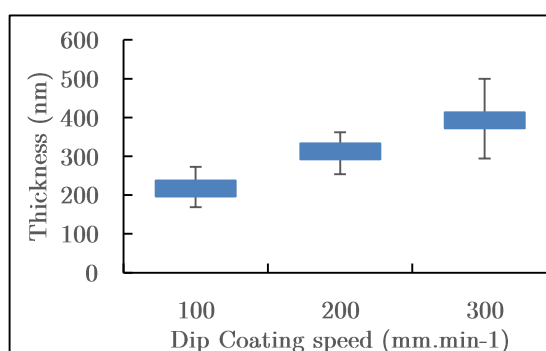


Figure III-44 : Effet de la vitesse de dip-coating sur l'épaisseur de la couche de gel.

L'analyse des mesures d'épaisseur montrent qu'à la vitesse de 300 mm.min<sup>-1</sup>, le maximum d'épaisseur (environ de 400 nm) est atteint. Dans la gamme de vitesse étudiée, la relation entre épaisseur déposée et vitesse de dip-coating est quasi proportionnelle comme le montre la Figure III-44.

### 7.2.8. Problème de fissures

Au-delà de ces améliorations de propriétés de surface (WCA, SA, géométrie ZnO NRs) démontrées par l'intégration d'une pré-couche de silice, nous avons constaté la présence de fissures dans la couche gel, voir la Figure III-45. Ces fissures sont de quelques dizaines de nanomètres (voir Figure III-46) et dépendent des vitesses de trempage adoptées (dip-coating).

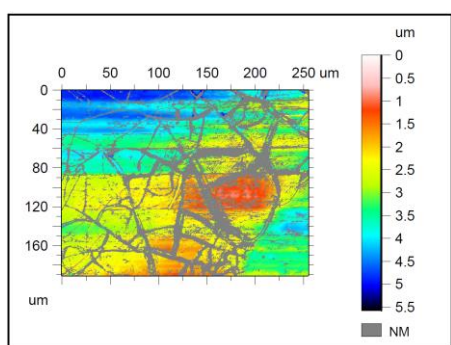


Figure III-45 : Apparence des fissures après la couche sol gel.

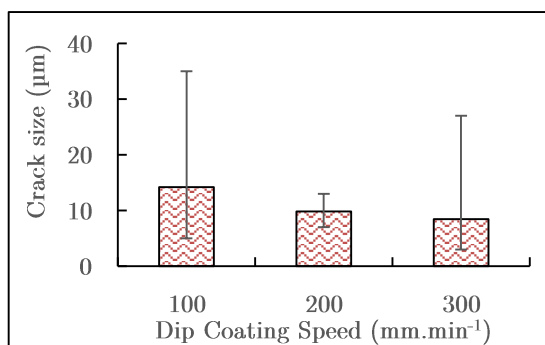


Figure III-46 : Évolution de la taille des fissures avec la vitesse de dip-coating.

Les analyses des fissures ont montré une valeur moyenne minimale de 8nm dans le cas de la vitesse de trempage (dip-coating) de 300 mm.min<sup>-1</sup>, privilégiant cette vitesse vis-à-vis des autres testées.

Pour tenter d'éliminer au mieux ces fissures, nous avons mené une procédure de "troubleshooting" afin de trouver la raison de fissures. La stratégie de cette méthode de résoudre par élimination suppose que le problème ne peut venir que d'une des deux causes ;

- Le protocole d'élaboration du revêtement sol-gel doit être amélioré
- Le substrat n'est pas compatible et/ou trop rugueux.

Dans un premier temps, nous allons traiter la partie thermique de notre protocole. Il est possible que les traitements thermiques appliqués aux échantillons soient à l'origine de ces fissures (évaporation brutale des solvants avant consolidation du revêtement par exemple). D'autre part, Il est possible que l'origine de ces fissures soient liée à l'épaisseur de la couche sol gel.

Les étapes suivantes sont testées l'une après l'autre pour discriminer certaines hypothèses à l'origine des fissures ;

1. Eliminer l'étape de séchage des échantillons (110°C, 30 minutes) après l'étape de dip-coating.
2. Réduire de 100°C la température du plateau (300°C, 30 minutes) à (200°C, 30minutes), étape thermique nécessaire à la stabilisation et à la densification du revêtement polymérique
3. Augmenter l'épaisseur en appliquer deux couches de sol gel au lieu d'une
4. Appliquer le gel sur un substrat d'une faible rugosité comme le silicium.

### 7.2.9. Caractérisations

Nous avons mené des analyses optiques à l'aide du microscope confocal (Leica DCM 3D) sur les substrats en aluminium après avoir réalisé les étapes précédemment citées. La Figure III-47 montre un résultat typiquement obtenu à l'issue des étapes 1, 2 et 3. Nous remarquons la présence des fissures malgré les plus basses température testées et l'application d'une deuxième couche de gel sur le substrat en aluminium.

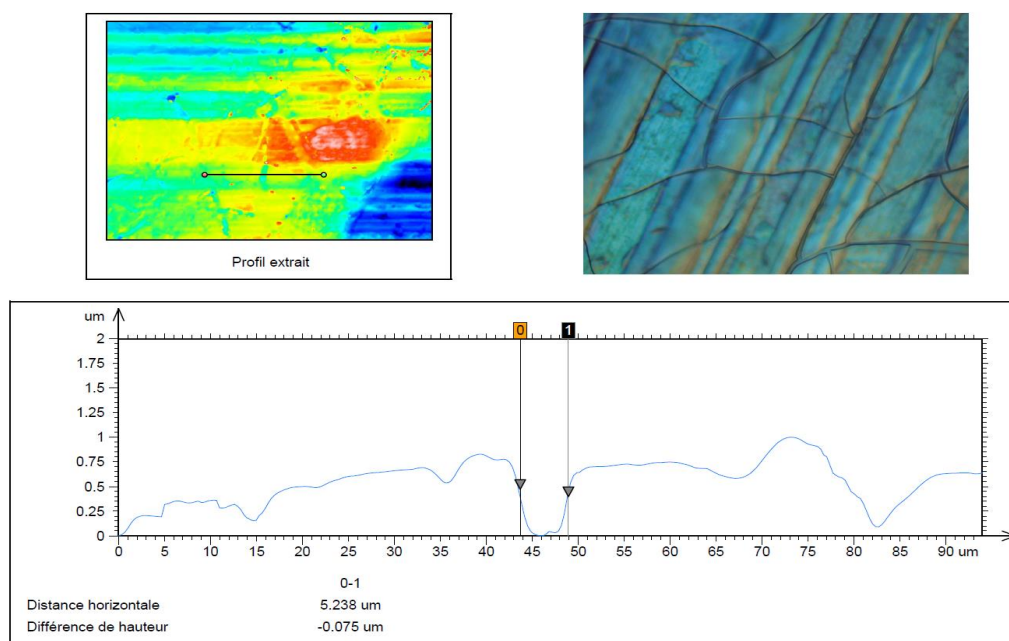


Figure III-47 : Fissures observées sur le substrat d'aluminium.

Puisque les étapes de 1 à 3 n'ont pas résolu le problème des fissures, Il est probable que la rugosité du substrat en aluminium est l'origine des fissures de gel. Pour le vérifier, nous avons appliqué le protocole de la base sur des substrats moins rugueux de type silicium.

L'observation d'un substrat de silicium traité par le protocole sel gel d'origine élimine le doute sur l'origine de ce problème des fissures. La Figure III-48 mit en évidence la présence des fissures seulement sur les frontières du gel et jamais à l'intérieure de la zone sol gel (S-G). Les fissures sont visibles exclusivement entre la partie vide (V) et sol gel (S-G) d'un côté, et entre le substrat non traité (Sub) de l'autre côté.

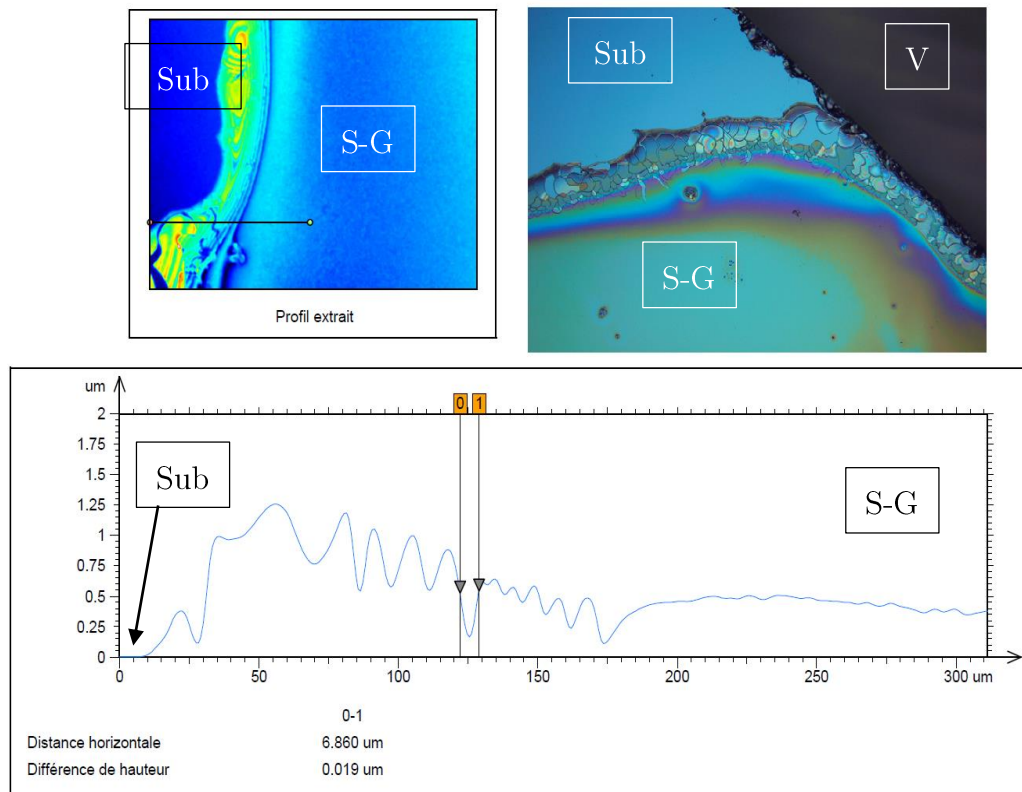


Figure III-48 : Des fissures observées seulement sur les côtés d'un substrat en silicium.

Le substrat en aluminium présente une plus grande rugosité (66 nm) que dans le cas de substrat en silicium (6 nm). J. Liu et al. confirme que la morphologie de surface et la topographie affectent de manière significative la cinétique de croissance de la fissure sur son étude sur aluminium [20].

### 7.3. Conclusion

La réponse super hydrophobique de notre surface en aluminium a pu être améliorée en introduisant une première couche de gel de silice. Celle-ci lève le problème de l'incompatibilité partielle entre les germes à accrocher en surface pour déclencher la croissance de nanofils et la surface de l'aluminium commercial étudié. Néanmoins, la couche de gel formée présente quelques fissures dues à la forte rugosité de notre substrat en aluminium. Dans la suite de nos travaux, nous avons toutefois décidé de poursuivre les études comparatives avec ces deux types de protocoles (sans et avec gel) sur le même substrat choisi initialement, dans un souci de cohérence relative pour l'interprétation plus générale des comportements à étudier.

### 7.4. Optimisation de l'étape des germinations

L'effet de la concentration des germes (seeds) de ZnO sur l'hydrophobicité a été discuté récemment dans la partie 4.1. de ce chapitre. La méthode d'enrichissement de la surface en germes à partir d'une suspension liquide reste délicate à optimiser. Nous nous sommes focalisé ici sur l'amélioration de cette étape clé qui conditionne la qualité de nos revêtements finaux. Initialement nous avons choisi de tremper les échantillons cinq fois consécutives dans la solution de germes d'hydroxyde de zinc en suspension pour assurer un recouvrement suffisant du substrat par ces germes initiateurs de croissance. Dans ce travail, nous avons cherché à affiner le protocole en mesurant le taux de zinc (ZnO) réellement déposés sur le substrat en fonction du nombre de trempages réalisés.

L'analyse EDX des échantillons trempés plusieurs fois dans la solution de seeds a permis de construire la Figure III-49. Le pourcentage de ZnO reste quasi-constant au-delà de 3 trempages. Il n'est donc pas utile de multiplier ces opérations de trempage au-delà de 3 fois pour atteindre un maximum de taux de recouvrement en germes à la surface du substrat. Un phénomène de croûtage, donc défavorable, est même parfois constaté au-delà. Une monocouche déposée est suffisante pour enclencher correctement l'étape de croissance suivante.



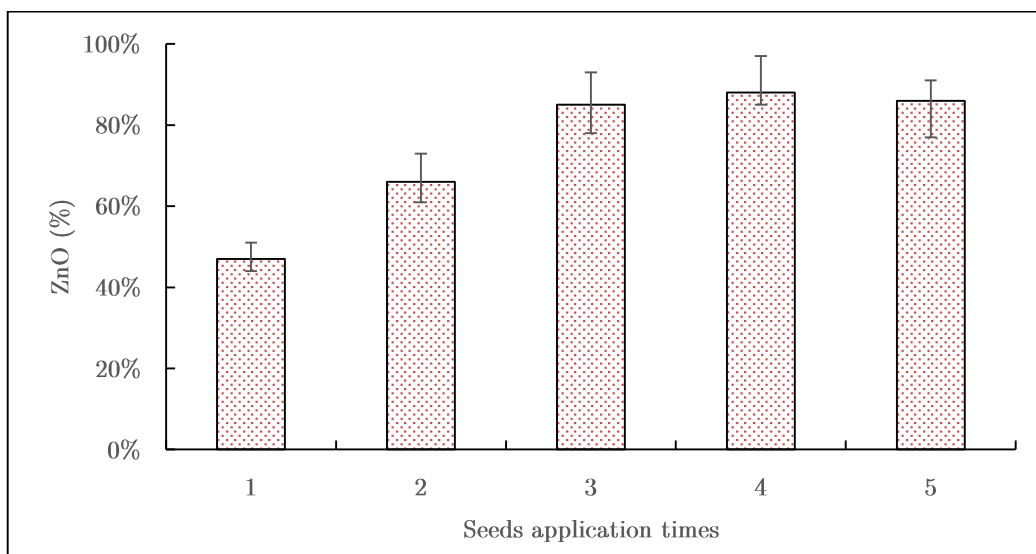


Figure III-49 : Relation entre le nombre d'application des seeds et le pourcentage de ZnO sur le substrat.

## 8. Conclusion

Dans ce travail expérimental, nous sommes parvenus à modifier les surfaces hydrophiles d'aluminium maritime en surface super-hydrophobe à l'aide d'une stratégie respectueuse de l'Environnement, adaptable à des formes de pièces complexes et peu énergivore. La stratégie a consisté à former une couche nanostructurée à base de nanofils ZnO (NRs), par des méthodes douces en solution aqueuse de type procédé hydrothermale « à basse température ». L'application d'une couche mince d'OctaDecyltrimethoxySilane (ODS) apporte une nette amélioration de la super hydrophobicité résultante vis-à-vis de l'eau.

Nos travaux ont permis de trouver un point de fonctionnement par la mise en place de diverses études comparatives liées à la concentration des bains chimiques mis en jeu. En effet, il est possible moduler les conditions expérimentales en amont pour impacter sur les performances d'imperméabilité et d'hydrodynamique des revêtements finaux. L'impact de la concentration de la solution ZnO NRs et du temps de la synthèse sur la forme a été démontrée : la réponse superhydrophobe est liée intimement à la taille des ZnO NRs, cette réponse étant améliorée selon la régularité de l'agencement des aiguilles en surface et leurs dimensions. Ceci nous a conduit à mettre en évidence des points de fonctionnement de notre protocole.

Au départ d'une concentration de  $0.1 \text{ mol.l}^{-1}$  avec un temps de synthèse de 24 heures, nous avons obtenu des nanofils de  $0.5 \mu\text{m}$  de longueur et de  $200 \text{ nm}$  de diamètre et une rugosité ( $R_a$ ) obtenue sur l'échantillons de  $1.5 \mu\text{m}$ . À ce stade, si les angles de contact (WCA) restent proches inférieures à  $90^\circ$ , il est possible de passer à de très grands angles de gouttes en appliquant un revêtement final d'ODS. Ceci est confirmé par les mesures des WCA qui dépassent les  $168^\circ$ . Alors que l'application d'ODS seul sur le substrat nu (sans avoir les NRs) resterait insuffisant (valeur de WCA maximale de  $103^\circ$ ), il apparaît évident que le couplage ZnO NRs/ODS devient bénéfique et nécessaire pour atteindre les objectifs visés ( $\text{WCA} > 150^\circ$ ), selon le même principe que la feuille de Lotus (nanopoils couverts d'un agent hydrophobe naturel) avec ses angles de contacts ( $\text{WCA} = 153^\circ$ ) [8].

À l'issue de ces premiers résultats qui démontrent le bénéfice du mariage des composantes physique (nanostructuration) et chimique (ODS) pour atteindre la superhydrophobicité, nous avons tenté d'améliorer la qualité de la nanostructuration. Ceci nous a conduit à formuler et appliquer une pré-couche de gel de silice sur nos substrats d'aluminium avant d'engager notre

protocole de croissance ZnO NRs. Ceci a conduit aux meilleurs angles de contact ( $WCA = 170^\circ$ ) et de glissement ( $SA = 5^\circ$ ).

Ces avancées ont fait apparaître des inconvénients tels que l'apparition de fissures de dizaines de nanomètres sur la couche sol-gel traitée thermiquement. La raison est probablement liée la forte rugosité de substrat en aluminium, ces fissures étant peu ou non présentes après chauffage sur des substrats de plus faible rugosité. Malgré la présence de fissures, nous avons validé deux protocoles principaux, l'un avec sol-gel et l'autre sans pour apporter, dans le temps imparti de la thèse, d'autres caractérisations exploitables et proches des conditions opérationnelles maritimes que nous présenterons dans le prochain chapitre.

## Bibliographie

- [1] R. E. Sanders, “Technology Innovation in Aluminum Products,” 2001.
- [2] R. Nunes, *Metals HandBook VOL 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. 1990.
- [3] M. Ashraf, C. Campagne, A. Perwuelz, P. Champagne, A. Leriche, and C. Courtois, “Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing Zinc Oxide nanorods,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 394, no. 1, pp. 545–553, 2013.
- [4] M. Ashraf, P. Champagne, C. Campagne, a. Perwuelz, F. Dumont, and a. Leriche, “Study the multi self-cleaning characteristics of ZnO nanorods functionalized polyester fabric,” *J. Ind. Text.*, pp. 1–17, 2014.
- [5] C. H. Ahn *et al.*, *Springer handbook of nanotechnology*, vol. 42, no. 02. 2013.
- [6] C.-S. Ha and S. Nagappan, *Hydrophobic and Superhydrophobic OrganicInorganic NanoHybrids*. 2018.
- [7] S. Wang and L. Jiang, “Definition of superhydrophobic states,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 21, pp. 3423–3424, 2007.
- [8] E. Lepore and N. Pugno, “Superhydrophobic Polystyrene by Direct Copy of a Lotus Leaf,” pp. 136–143, 2011.
- [9] S. S. Latthe, H. Imai, V. Ganesan, and A. V. Rao, “Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursor method,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 1, pp. 217–222, 2009.
- [10] B. Mahltig and H. Böttcher, “Modified silica sol coatings for water-repellent textiles,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 27, no. 1, pp. 43–52, 2003.
- [11] S. L. Dhere *et al.*, “Transparent water repellent silica films by sol-gel process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 11, pp. 3624–3629, 2010.
- [12] N. D. Hegde, H. Hirashima, and A. Venkateswara Rao, “Two step sol-gel processing of TEOS based hydrophobic silica aerogels using trimethylethoxysilane as a co-precursor,” *J. Porous Mater.*, vol. 14, no. 2, pp. 165–171, 2007.
- [13] M. Faustini, L. Nicole, C. Boissière, P. Innocenzi, C. Sanchez, and D. Grosso, “Hydrophobic, antireflective, self-cleaning, and antifogging sol-gel coatings: An example of multifunctional nanostructured materials for photovoltaic cells,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 15, pp. 4406–4413, 2010.

- [14] X. X. Zhang *et al.*, “One-step sol-gel preparation of PDMS-silica ORMOSILs as environment-resistant and crack-free thick antireflective coatings,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 26, pp. 13132–13140, 2012.
- [15] C. Kuei-Chien, C. Yu-Kai, and C. Hui, “Preparation of Superhydrophobic Silica-Based Films by Using Polyethylene glycol and Tetraethoxysilane,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010.
- [16] C. McDonagh, F. Sheridan, T. Butler, and B. D. MacCraith, “Characterisation of sol-gel-derived silica films,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 194, no. 1–2, pp. 72–77, 1996.
- [17] M. C. Bautista and A. Morales, “Silica antireflective films on glass produced by the sol-gel method,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 80, no. 2, pp. 217–225, 2003.
- [18] D. Wang and G. P. Bierwagen, “Sol-gel coatings on metals for corrosion protection,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, 2009.
- [19] M. Guglielmi, “Sol-Gel Coatings on Metals,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 443–449, 1997.
- [20] J. Liu, M. K. Chaudhury, D. H. Berry, J. E. Seebergh, J. H. Osborne, and K. Y. Blohowiak, “Effect of surface morphology on crack growth at a sol-gel reinforced epoxy/aluminum interface,” *J. Adhes.*, vol. 82, no. 5, pp. 487–516, 2006.

## Chapitre IV : Adaptation de la solution ZnO NRs pour le marché, caractérisations et validation



## 1. Introduction

Dans le but de valider notre solution à base d'oxyde de zinc (ZnO) proposée dans le chapitre III, nous allons conduire plusieurs caractérisations statiques et dynamiques dans des conditions opérationnelles maritimes. Les caractérisations ciblées dans ce chapitre se baseraient sur des produits du marché, traités par la solution proposée.

Premièrement, il s'agit de conduire une série de tests à la fois statiques et dynamiques sur un disque d'aluminium recouvert d'une peinture époxy. Nous allons le caractériser avant et après application de notre solution ZnO, pour suivre l'évolution de la nanostructure, de la morphologie, de la mouillabilité de la surface et surtout l'impact sur la vitesse de glissement.

Deuxièmement, nous allons nous intéresser à caractériser les efforts hydrodynamiques qu'un corps élancé (profil NACA-0015) subit avant et après traitement ZnO. Dans cette partie, nous allons surtout nous intéresser à évaluer la traînée que le profil NACA subit en fonction de la vitesse de l'écoulement. Cette expérience est réalisée dans le canal hydraulique au sein de l'équipe mécanique des fluides du laboratoire LAMIH à l'Université Polytechnique Hauts-de-France à Valenciennes.

Enfin, dans le cadre d'une collaboration, nous allons conduire un test de type biofouling au sein du Laboratoire Tropical Marine Science Institute à St John Island de l'Université Nationale de Singapour (NUS). Cette caractérisation consiste à mesurer le nombre d'accroche d'organismes marins sur une surface immergée en eau de mer pendant un mois. Nous allons comparer plusieurs types de surface à base d'aluminium, avec et sans peinture époxy, avant et après l'application de notre solution proposée. Nous allons également évaluer l'évolution de la corrosion sur les surfaces en question.

Les résultats de ces caractérisations nous guideraient dans la validation de notre solution et offrir des conditions optimales d'utilisation de notre prototype pour le marché visé.



## 2. Phase préparatoire

Pour tester et évaluer notre solution (à base de ZnO+ODS) sur un produit issu du marché, nous avons décidé de l'appliquer sur un disque d'aluminium peint avec une peinture industrielle époxy et de le caractériser complètement.

Cette application de la solution nécessite une adaptation de notre protocole de synthèse pour les germinations, à savoir celle des nanofils ZnO NRs et de l'ODS.

Nous avons repris le même protocole que celui optimisé dans le chapitre III avec une limitation de la température d'échauffement à  $90^{\circ}\text{C}$ . Au-delà de cette température, nous ne pouvons pas garantir l'intégralité de la peinture appliquée sur le substrat.

La Figure IV-1 illustre le protocole adapté pour la phase de germinations avec  $90\text{ mmol.l}^{-1}$  d'acétate de zinc dihydrate dans le méthanol pour la solution A,  $75\text{ mmol.l}^{-1}$  d'hydroxyde de sodium dans le méthanol pour la solution B. La solution C est obtenue en ajoutant lentement la solution B (1 goutte/seconde) à la solution A sous agitation magnétique à  $60^{\circ}\text{C}$ . En fin de réaction, nous obtenons une suspension transparente de germes nanométriques.

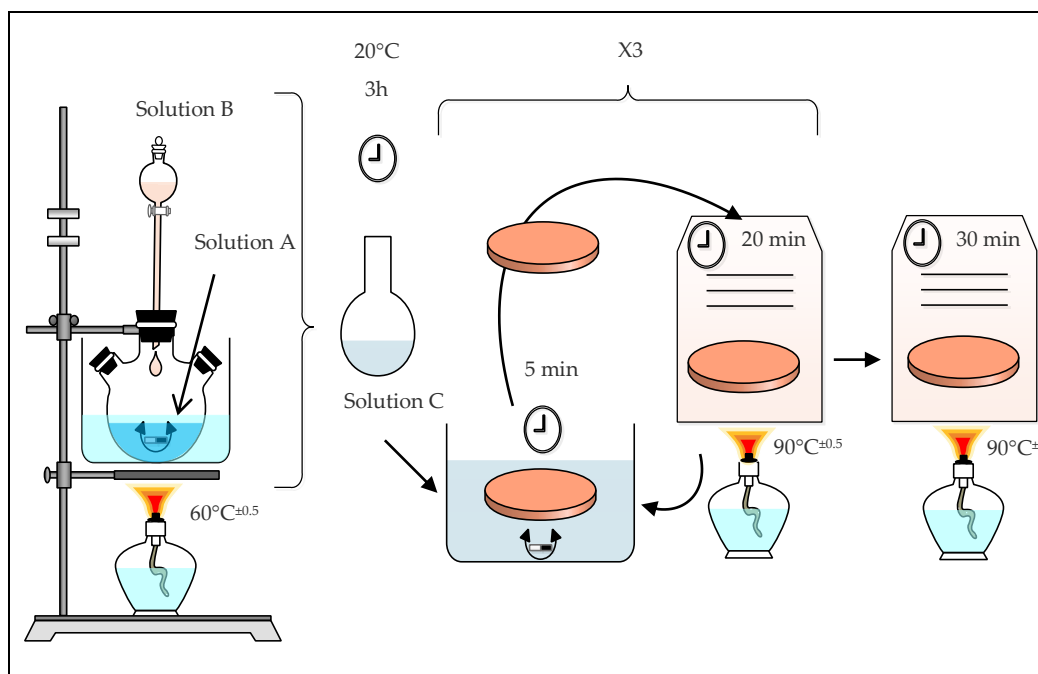


Figure IV-1 : Protocole de préparation des germes de ZnO sur le disque d'aluminium peint par la peinture époxy.

La solution est ensuite agitée à température ambiante pendant 3 heures. Le dépôt de ces germes sur les échantillons se fait par immersion de substrats dans la solution pendant 5 minutes. Ensuite, l'échantillon est chauffé à 90°C pendant 20 minutes pour assurer l'évaporation du solvant hydro-alcoolique et privilégier des liaisons chimiques entre surface des germes et surface du substrat. Cette opération est répétée trois fois pour garantir un recouvrement maximum de l'échantillons par les germes. L'échantillon est enfin séché à 90°C pendant 30 minutes.

La phase de la synthèse de nanofils ZnO NRs est maintenant possible sur l'échantillon en préparant la solution aqueuse avec 0.1 mol.l<sup>-1</sup> de nitrate de zinc hexahydraté et 0.1 mol.l<sup>-1</sup> de l'hexaméthylentétramine. L'échantillon est placé dans la solution agitée pendant 24 heures à 90°C.

A l'issue de cette étape, l'échantillon est rincé à l'eau trois fois puis mis dans l'étuve à 90°C pendant 30 minutes. Ces étapes sont présentées Figure IV-2.

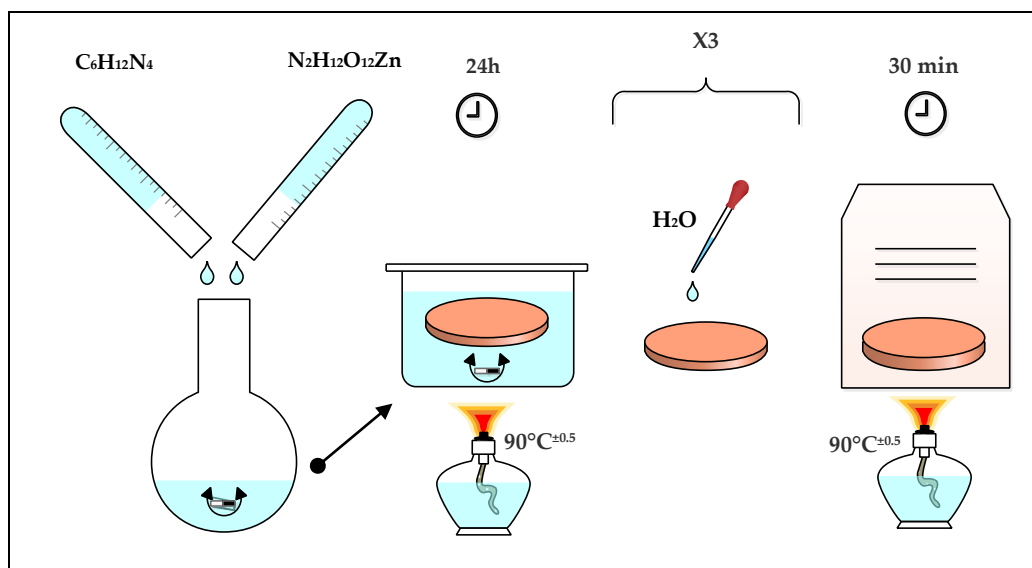


Figure IV-2 : Protocole de préparation des nanofils de ZnO sur le disque d'aluminium peint par la peinture époxy.

La dernière étape consiste à appliquer sur les échantillons couverts d'oxyde de zinc une couche d'ODS pour diminuer l'énergie de la couche ZnO NRs. Cette étape est réalisée par une méthode CVD avec 200µl d'ODS pendant 6H.

### 3. Caractérisations

Nous allons maintenant procéder aux caractérisations de notre échantillon pour les trois états possibles : a) substrat d'aluminium seul, b) substrat d'aluminium peint par la peinture époxy et enfin c) ce dernier cas traité par la solution ZnO + ODS.

L'ensemble des caractérisations permettront de mettre en évidence la mouillabilité de la surface par les mesures des angles de contact et glissement, par l'observation de la morphologie de la surface, de la microscopie et de la vitesse de glissement.

#### 3.1. Mouillabilité de la surface

Les mesures des angles de contact et glissement sur les trois types de substrat (avec une référence feuille de lotus [1]), sont illustrés Figure IV-3.

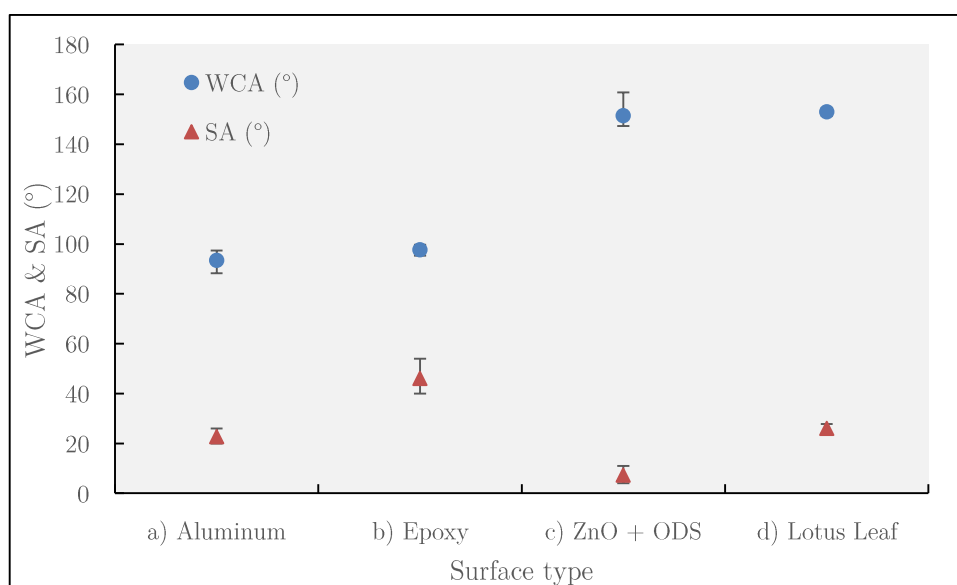


Figure IV-3 : Mesures des angles de contact et glissement pour les 3 types de surfaces a) Aluminium sans peinture, b) Aluminium avec peinture époxy, c) Aluminium avec peinture époxy plus la solution (ZnO+ODS) et d) Mesures des angles de contact et glissement pour la feuille de Lotus.

Nous pouvons remarquer des angles de contact de  $93^\circ$  pour le substrat d'aluminium seul, cet angle de contact WCA s'améliorera de quelques degrés seulement pour arriver à  $97.6^\circ$  avec une couche d'époxy. Avec ces valeurs, les deux surfaces sont toujours considérées comme hydrophiles. Le grand changement d'état se présente après l'application de la solution (ZnO+ODS)

avec un angle de contact WCA supérieur à  $152^\circ$ . Par définition, la surface est maintenant super-hydrophobe [2].

Par ailleurs, un angle de glissement SA de l'ordre de  $22^\circ$  est observés pour les substrats d'aluminium seul. La surface devient plus hydrophile avec la couche d'époxy, avec des angles de glissement supérieures à  $46^\circ$ . Cependant, la super-hydrophobicité est confirmée avec le faible angle de glissement après le traitement (ZnO+ODS) par un angle de glissement inférieur à  $7^\circ$ , angle meilleur que celui la feuille de lotus.

Il est important de rappeler que nous cherchons à augmenter au maximum les angles de contact WCA et de diminuer au minimum les angles de glissement SA ; l'angle de contact pour la feuille de Lotus est de  $153^\circ$  et l'angle de glissement est de  $26^\circ$  [1].

### 3.1.1. Conclusion

L'application de notre protocole (ZnO+ODS) sur un substrat d'aluminium, recouvert d'une peinture anticorrosion industrielle de base, a permis un premier résultat : nous avons réussi à modifier la surface hydrophile en super-hydrophobe. Ce résultat est confirmé par les mesures des angles de contact et glissement. Nous avons trouvé un angle de contact (WCA =  $152^\circ$ ) du même ordre que celui de la feuille de lotus et l'angle de glissement meilleur (SA =  $7^\circ$ ) que celui de la feuille de lotus.

## 3.2. Morphologie de la surface

Pour analyser la morphologie de surface de nos échantillons selon les trois états possibles, nous avons utilisé le microscope confocal (Leica DCM 3D) disponible au LMCPA à Maubeuge. la Figure IV-4 présente la morphologie de la surface d'aluminium vierge, sans peintures ni traitement.

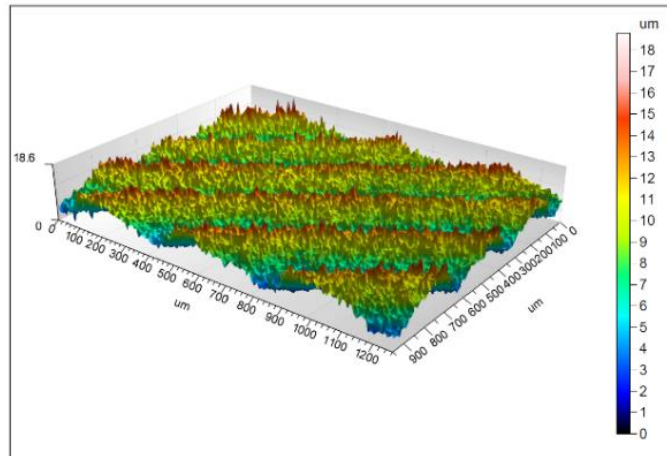


Figure IV-4 : Image optique de la surface du substrat en aluminium sans peinture avec  $Ra = 40$  nm.

Dans ce premier cas, nous allons trouver une rugosité  $Ra = 40$  nm pour le substrat d'aluminium seul. Cette rugosité s'estompera après avoir appliqué la peinture époxy et elle devient  $Ra = 26$  nm, comme le montre la Figure IV-5.

L'application de la solution ZnO+ODS sur la peinture époxy augmente la rugosité de la surface réalisée par la présence des nano fils de ZnO, la rugosité dans ce cas atteint une valeur  $Ra = 58$  nm, comme le montre Figure IV-6.

Cette augmentation de la rugosité aidera à la conversion de la surface hydrophile en surface hydrophobe. L'application de l'ODS va permettre de diminuer l'énergie de la surface.

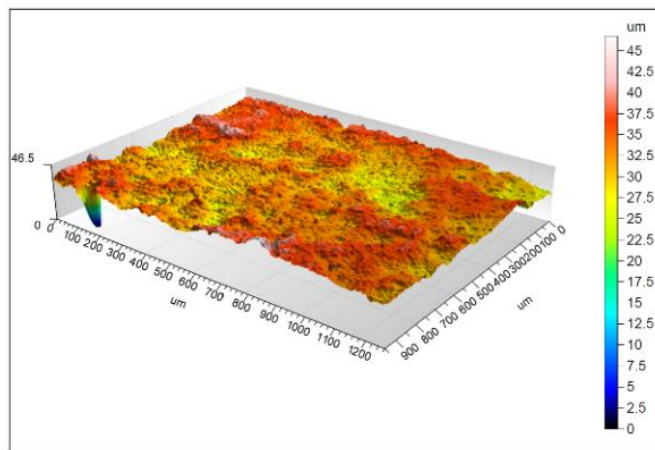


Figure IV-5 : Image optique de la surface du substrat en aluminium après l'application de la peinture époxy avec  $Ra = 26$  nm.

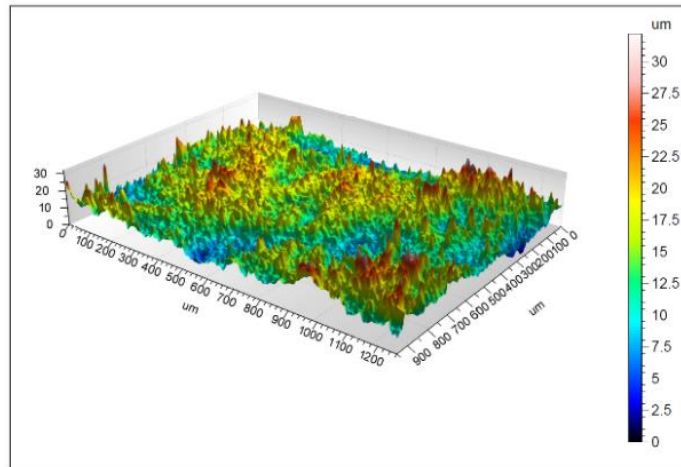


Figure IV-6 : Image optique de la surface peint par la peinture époxy après l'application de la solution ZnO NRs + ODS avec  $Ra = 58 \text{ nm}$ .

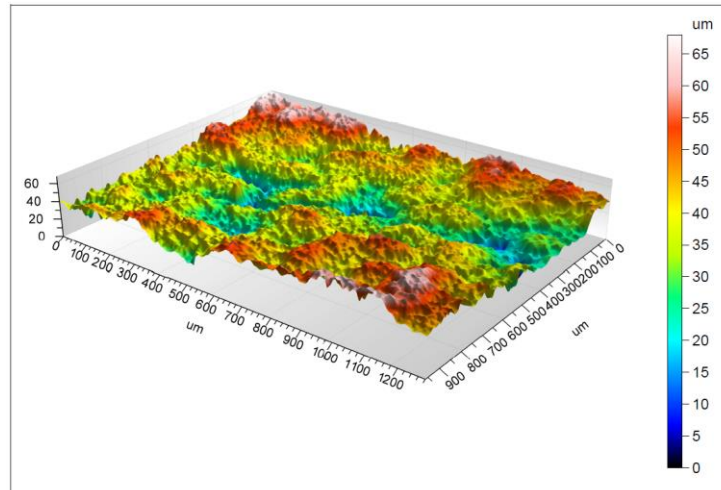


Figure IV-7 : Image optique de la feuille de Lotus avec  $Ra = 50 \text{ nm}$

### 3.3. Microscopie et nanostructures

Les nanostructures obtenues sur la surface de la peinture époxy sont observées à l'aide du microscope électronique à balayage (ZEISS ULTRA 55VP). Elles ont la forme de nanofils de longueur 300 nm et de diamètre 30 nm comme l'illustre la Figure IV-8. Ces nanofils ne ressemblent pas exactement aux formes pointues observés dans la feuille de Lotus Figure IV-9. Néanmoins, nous avons réussi à imiter le principe physique qui permet de réduire le contact avec la surface d'origine. Cette réduction permet de réduire la dispersion d'énergie de la surface solide à la surface liquide lors de la mouillabilité. De ce fait, le liquide ne s'attache pas à la surface solide et glisse plus vite.

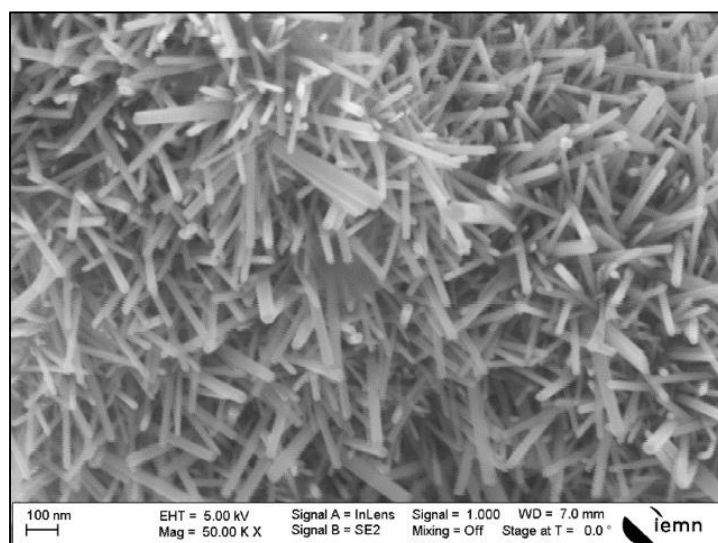


Figure IV-8 : Image MEB des nanofils de ZnO obtenues sur la couche de la peinture époxy qui couvre la disque d'aluminium.

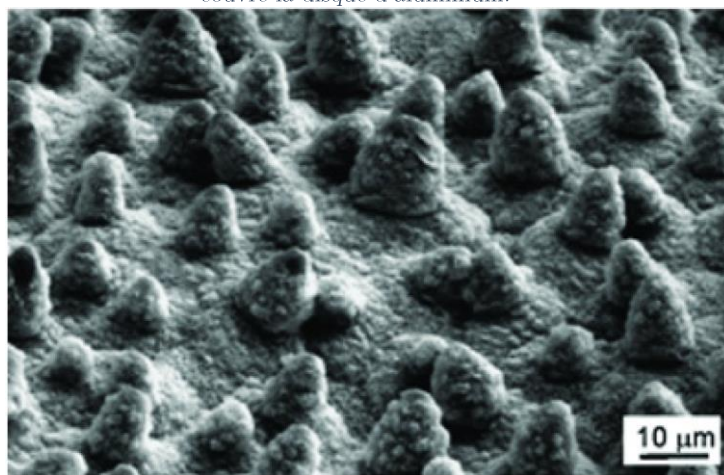


Figure IV-9 : Image MEB des nanostructures de la feuille de Lotus [3]

### 3.4. Vitesse de glissement

Dans cette partie de caractérisations, nous allons passer aux tests dynamiques pour les trois états de notre surface : L'aluminium sans peinture, l'aluminium avec peinture époxy et aluminium avec peinture époxy traité par la solution (ZnO+ODS).

#### 3.4.2. Protocole d'essai

Cette caractérisation, disponible au sein du LAMIH, consiste à mesurer la vitesse de glissement d'une goutte d'eau mise librement sur la surface posée verticalement. Pour mesurer cette vitesse de glissement, nous avons tenu la

surface verticalement face à une caméra rapide (Phantom, M310) équipée d'un objectif de 105 mm type (AF-S VR Micro-Nikkor). Nous laissons une goutte d'eau distillée glisser librement à partir de l'extrémité verticale haute du disque. Le volume de la goutte glissée est bien contrôlé par un système composé d'une seringue en verre, aiguille et pompe à seringue (Legato 100 Syringe Pump). Ce système garantit la reproduction des conditions expérimentales et produit la même goutte d'eau pour chaque essai de l'expérience. Le système délivre une goutte de 50  $\mu\text{l}$  ( $\pm 0.0028 \mu\text{l}$ ) avec une vitesse de 1  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Pour chaque essai, dix mesures sont réalisées sur chaque surface afin de calculer la vitesse de glissement.

Le mouvement de la goutte est enregistré par la caméra avec une fréquence de 1000 images par seconde. Les images sont traitées par le logiciel (Phantom MultiCam Application software).

Pour calculer la vitesse de glissement, nous avons besoin de connaître le temps que la goutte d'eau met pour de se déplacer entre deux points. Pour cela, nous avons fixé une distance de 10mm entre chaque deux points de mesures et observé les fréquences des images entre les deux points également. Le temps de déplacement ( $t$ ) est défini à partir de la conversion de la fréquence en temps des image de deux points successifs par la relation (7) suivante:

$$t(s) = \frac{1}{1000} * \left[ \frac{1}{fq(t)} - \frac{1}{fq(t + \Delta t)} \right] \quad (7)$$

Enfin, la vitesse de glissement en millimètre par seconde est obtenue par une simple division de la distance sur le temps que la goutte met à effectuer ce trajet.

La Figure IV-10 (a) illustre le protocole d'essai employé sur un disque d'aluminium peint par une peinture époxy et maintenu verticalement, la caméra en face pour enregistrer le déplacement de la goutte d'eau glissante ; (b) l'image d'une goutte qui se déplace à un instant ( $t$ ) ; (b) présente la même goutte après un certain déplacement et un certain écart de temps ( $t+\Delta t$ ).



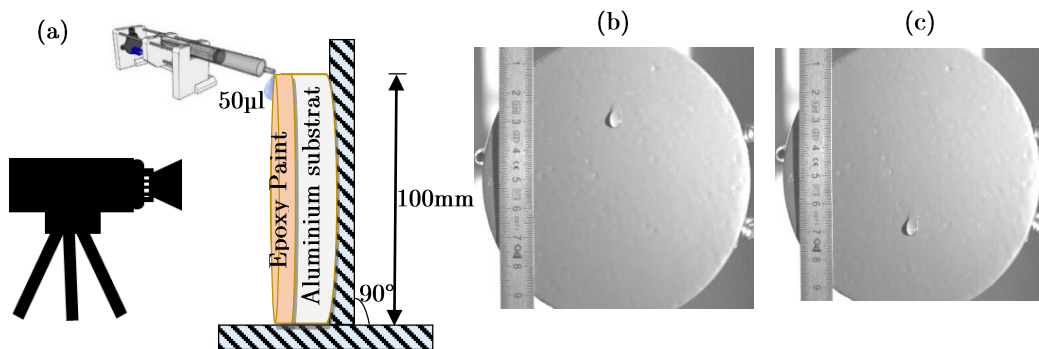


Figure IV-10 :

- (a) Configuration expérimental pour la mesure de la vitesse de glissement sur un disque de 100mm de diamètre traité par une peinture époxy ;
- (b) Goutte d'eau observée à l'instant  $t$  ;
- (c) L'observation de la même goutte à instant  $t + \Delta t$

### 3.5. Résultats et discussions

L'application du protocole a été mis en place sur la surface d'aluminium sans peinture, la surface peinte par une peinture époxy (International, Interzone 954) et enfin la surface peinte traité par la solution (ZnO+ODS).

La Figure IV-11 illustre la vitesse de glissement (SS) dans les trois cas, mais aussi reprend les mesures sur les autres peintures du marché, peintures déjà étudiées dans le chapitre II.

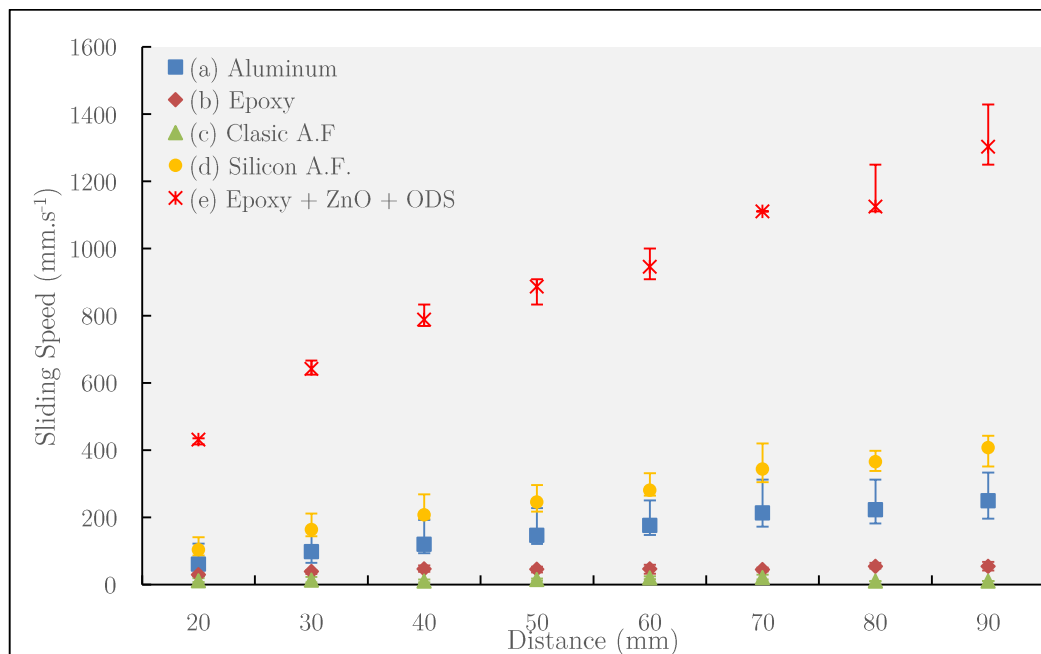


Figure IV-11 : (a) Vitesse de glissement mesurée sur le disque d'aluminium sans peinture ; (b) avec la peinture époxy ; (c) avec la peinture antifouling classique et (d) antifouling à base de silicone ; (e) peinture époxy traité par la solution (ZnO+ODS).

Nous pouvons remarquer l'évolution de la vitesse à  $D = 90\text{mm}$  dans les trois cas. Elle est de  $SS = 249 \text{ mm.s}^{-1}$  dans le cas de l'aluminium sens peinture, à  $SS = 54 \text{ mm.s}^{-1}$  après la peinture époxy ; une très grande vitesse est observée après l'application de la solution (ZnO+ODS) avec  $SS = 1303 \text{ mm.s}^{-1}$ .

Cette grande vitesse domine toutes les vitesses mesurées sur les autres types de peinture également. Elle est de  $SS = 20 \text{ mm.s}^{-1}$  dans le cas de la peinture antifouling classique,  $SS = 407 \text{ mm.s}^{-1}$  avec le cas de la peinture antifouling à base de silicone.

La vitesse de glissements après le traitement (ZnO+ODS) dépasse largement la vitesse de glissement  $SS$  évaluée sur la feuille de lotus qui est de  $SS = 319 \text{ mm.s}^{-1}$  [1], Figure IV-12.

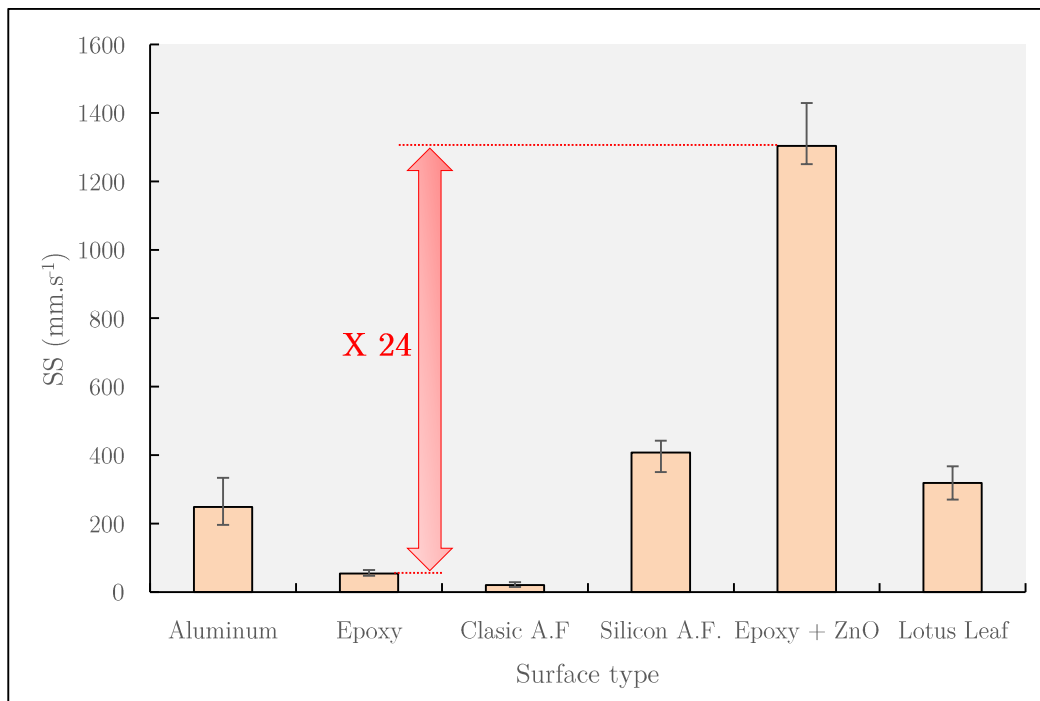


Figure IV-12 : Comparaison de la vitesse de glissement sur la surface d'aluminium sans et avec peintures ; époxy, antifouling classique et antifouling à base de silicone, époxy + ZnO + ODS et la vitesse de glissement sur la feuille de Lotus.

### 3.6. Conclusion

Nous avons réalisé des caractérisations statiques et dynamiques sur la surface d'aluminium dans ces trois configurations possibles : aluminium vierge sans traitement, aluminium peint par une peinture époxy et enfin le disque d'aluminium peint par la peinture époxy et traité par notre solution (ZnO+ODS).

Les résultats de ces caractérisations sont résumés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Résumé des mesures des angles de contact et glissement et vitesse de glissement sur les échantillons d'aluminium seule (a), avec la peinture époxy (b) et après traitement ZnO+ODS (c), comparé par les résultats bibliographiques des surface super hydrophobes (d) et feuille de Lotus (e).

Substrat	WCA (°)	SA (°)	SS (mm.s <sup>-1</sup> ) max
(a) Aluminum	93	22	249
(b) Epoxy	97	46	54
<b>(c) ZnO +ODS</b>	<b>152</b>	<b>7</b>	<b>1304</b>
(d) SSH	150	10	-
(e) LL	153	26	319

L'analyse de ces résultats confirme l'état hydrophile pour la surface d'aluminium sans traitement et l'aluminium peint par la peinture époxy.

L'état super-hydrophobe est très clairement illustré sur la surface traitée par notre solution (ZnO+ODS). Ceci est confirmée par les mesures d'angles de contact important avec  $WCA = 152^\circ$  et d'angles de glissement faibles avec  $SA = 7^\circ$  : ils sont beaucoup meilleurs que ceux de la feuille de Lotus ( $SA_{LL} = 26^\circ$ ). On peut aussi mettre en avant le fort gain en vitesse de glissement  $SS = 1304 \text{ mm.s}^{-1}$  (soit + 400%) par rapport la feuille de Lotus ( $SS_{LL} = 319 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

L'application de notre solution (ZnO+ODS) sur la peinture époxy la convertit en surface super-hydrophobe et aide à augmenter la vitesse de glissements de l'ordre de 24 fois, de  $54 \text{ mm.s}^{-1}$  à plus de  $1300 \text{ mm.s}^{-1}$ . Ce grand avantage pourrait réduire d'une manière significative la consommation énergétique de propulsion marine et marquer, par conséquences, un grand impact écologique et économique.

## 4. Forces hydrodynamiques

Lorsqu'un corps solide se déplace dans un fluide (eau ou air), il est soumis aux forces et des moments hydrodynamiques réparties sur les trois axes de mouvement (x, y et z). La traînée ou (Drag en Anglais), est la force qui oppose au mouvement du corps selon l'axe de l'écoulement fluide (x), le roulis (Roll) est le moment associé à cet axe. La dérive (Drift) est la force de déviation de mouvement et le tangage (Pitch) est le moment selon l'axe (y). La portance (Lift) est la force qui aide à lever le corps et donc agit contre son poids sur l'axe (z), elle est jointe par le lacet (Yaw), le moment autour de cet axe [4]. Figure IV-13 illustre ces forces et moments hydrodynamiques sur un profil NACA.

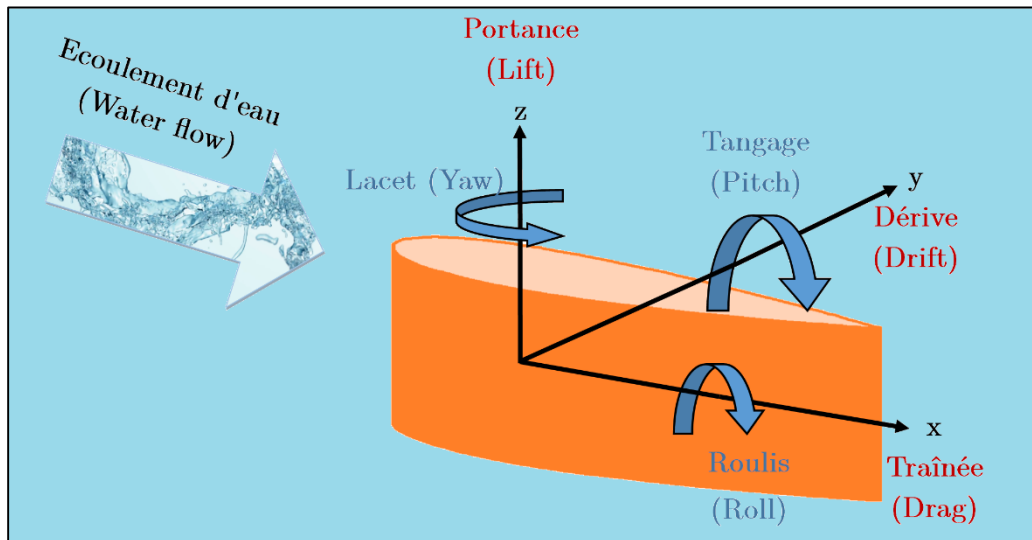


Figure IV-13 : Les forces et moments hydrodynamiques agissant sur un profil NACA mis dans l'eau.

Le mouvement d'un corps immergé génère des lignes de courant qui suivent sa forme dans un régime appelé (laminaire). Ces lignes deviennent de moins en moins uniformes avec l'accélération de fluide et on rentre dans le régime (turbulent). Dans ce cas, les lignes de fluide génèrent des turbulences derrière le corps en mouvement. De cet effet, une dépression est créée dans la zone de la turbulence derrière le corps s'opposant au mouvement de corps dans le fluide. Figure IV-14 montre cette évolution des lignes du courant avec l'accélération de fluide [5].

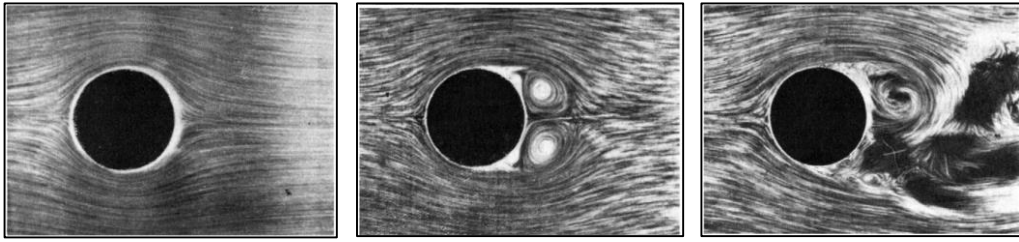


Figure IV-14 : Evolution des lignes du courant avec l'accélération de fluide.

Afin de réduire l'effet de turbulence, nous allons utiliser un corps mieux adapté hydro-dynamiquement. Il s'agit de profil appelé (NACA) Figure IV-15. Il pénètre doucement dans le fluide et crée le moins de turbulences possibles [6].

Ce type de profil hydrodynamique a été développé par La Comité Consultatif National pour l'aéronautique ou bien 'the National Advisory Committee for Aeronautics' (NACA) qui est devenu (NASA) l'Administration nationale de l'aéronautique et de l'espace (NASA) en 1958 [7].

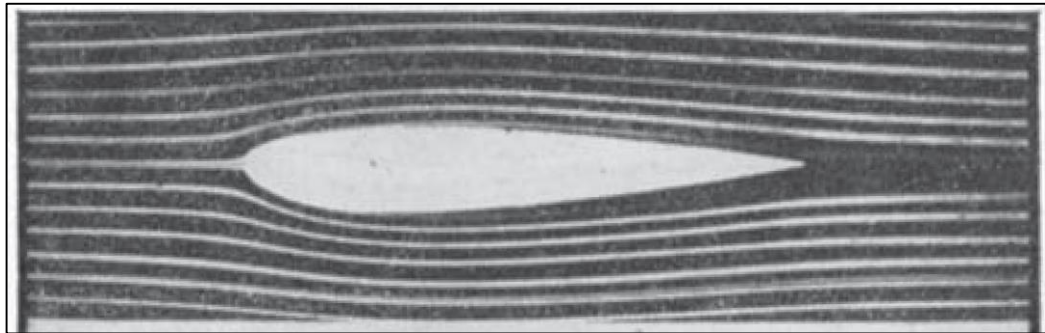


Figure IV-15 : Lignes de courant autour d'un profil NACA.

Le régime fluidique est classifié grâce au nombre de Reynolds donné par la relation (8),

$$Re = \frac{VL}{\nu} = \frac{\rho VL}{\mu} \quad (8)$$

Avec

- $V$  : Vitesse caractéristique du fluide [m.s<sup>-1</sup>]
- $L$  : Dimension caractéristique [m]
- $\rho$  : Masse volumique du fluide [kg.m<sup>-3</sup>]
- $\nu$  : viscosité cinématique du fluide [m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>]
- $\mu$  : viscosité dynamique du fluide [Pa.s ou kg.(m.s)<sup>-1</sup>]

Le régime est considéré (Laminaire) avec  $Re > 2300$ , (Transitoire) si  $Re$  est entre (2300 et 4000) et le régime est appelé (Turbulent) si  $Re > 4000$ , [8].

#### 4.1. Phase préparatoire

Dans cette partie de notre étude, nous allons monter une expérience au sein du LAMIH pour mesurer les forces de traînée sur un profil NACA immergé dans l'eau. Le profil sera mis face à un courant d'eau selon différentes vitesses. Nous allons nous servir du canal hydraulique du laboratoire à Valenciennes.

Le profil utilisé est constitué d'aluminium. Il est de type NACA-0015. Les deux chiffres (00) signifient que le profil n'est pas courbé. (15) signifie que son épaisseur maximale ( $e$ ) est égale à (0.15) de la corde ( $c$ ). Il a une corde de 152 mm, 23 mm d'épaisseur et 70 mm d'hauteur. Figure IV-16 montre le profil dans le plan ( $x,y$ ) et ces coordonnées [9].

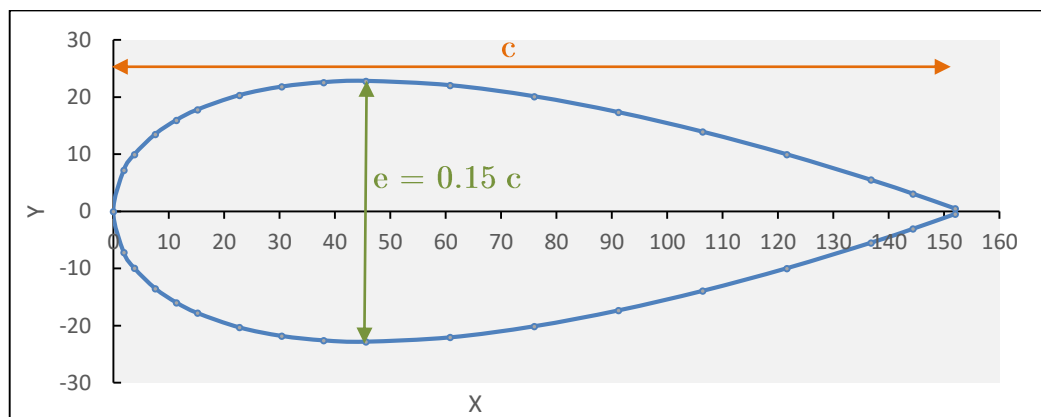


Figure IV-16 : Profil NACA-0015



Figure IV-17 : Profils NACA avant le traitement.



Figure IV-18 : Profils NACA avec 4 niveaux de rugosité.



Figure IV-19 : Profils NACA avec 4 types de peintures.

Nous avons commencé la préparation des échantillons par l'envoi de 8 profils NACA à la société DAMEN à Dunkerque pour la mise en configuration finale adaptée à notre canal hydraulique, ces échantillons sont illustrés Figure IV-17. DAMEN a bouché les deux côtés de chaque profil et ajouté un écrou de type M8 sur un côté à 55 mm du port d'attaque pour fixer le profil.

4 profils ont été traités par sablage pour avoir quatre niveaux de rugosités différentes. ( $Ra_{01} = 2.9\mu\text{m}$ ,  $Ra_{02} = 3.3\mu\text{m}$ ,  $Ra_{03} = 5.9\mu\text{m}$ ,  $Ra_{04} = 6.4\mu\text{m}$ ), Figure IV-18.

Les autres quatre profils ont été peints par quatre types de peinture. Une peinture époxy, une peinture antifouling classique, une peinture antifouling polysilan et une peinture antifouling à base de silicone, Figure IV-19.

Le Tableau 14 montre la configuration des différentes couches de peinture appliquées sur chaque profil.

Tableau 14 : Configuration des couches de peinture appliquées sur les 4 profils NACA.

Peinture	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	4 <sup>ème</sup> couche
Epoxy	JOTUN	INTERNA-	JOTUN	HEMPEL
	Penguard	TIONAL	Penguard	Hempadur
	Primer	Intergard 821	Primer	Quattro
Classic A.F.	JOTUN	INTERNA-	SIGMA	SIGMA
	Penguard	TIONAL	Sigmacover	Sailadvance
	Primer	Intergard 821	555	RX
PolySilane A.F.	JOTUN	INTERNA-	JOTUN	JOTUN
	Penguard	TIONAL	Jotamastic	SeaLion
	Primer	Intergard 821	87	Resilient
Silicon A.F.	JOTUN	SIGMA	HEMPEL	HEMPEL
	Penguard	Sigmaprime	Silic	Silic
	Primer	200	One Tiecoat 27450	One 77450

## 4.2. Morphologie de la surface

Dans un premier temps, nous avons commencé par l'analyse morphologique de nos différences surface avant le traitement. La morphologie du profil NACA initiale est bien présenté par la Figure IV-20, ces profils ont été traités par sablage pour avoir 4 différents niveaux de rugosités. La Figure



IV-21 illustre la rugosité  $Ra_{01} = 2.9\mu\text{m}$ , Figure IV-22 pour la  $Ra_{02} = 3.3\mu\text{m}$ , Figure IV-23 pour la  $Ra_{03} = 5.9\mu\text{m}$  et la Figure IV-24 pour  $Ra_{04} = 6.4\mu\text{m}$ .

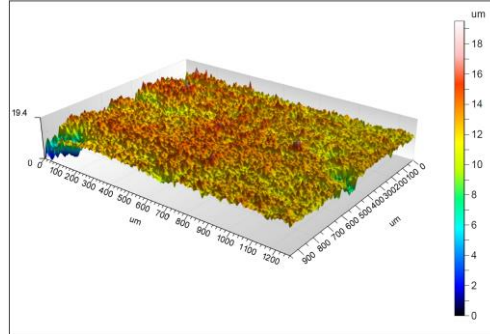


Figure IV-20 : morphologie du profile NACA initiale sans traitement

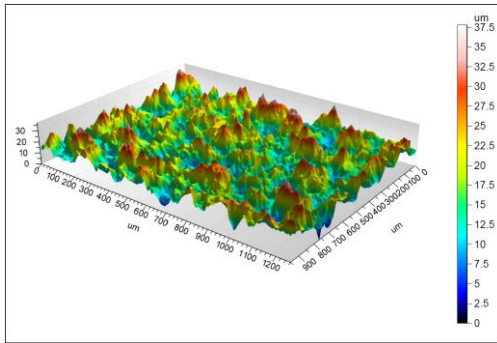


Figure IV-21 : morphologie du profile NACA avec la rugosité  $Ra_{01} = 2.9\mu\text{m}$

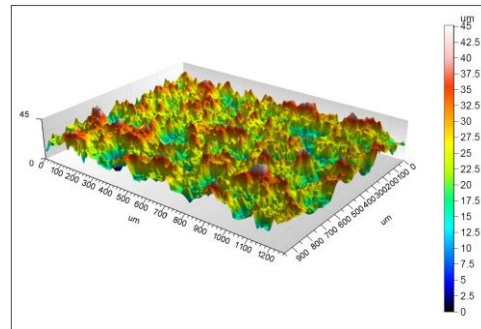


Figure IV-22 : morphologie du profile NACA avec la rugosité  $Ra_{02} = 3.3\mu\text{m}$

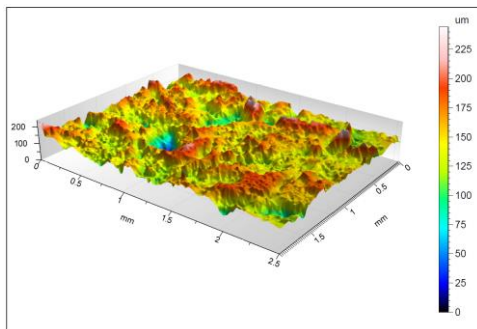


Figure IV-23 : morphologie du profile NACA avec la rugosité  $Ra_{03} = 5.9\mu\text{m}$

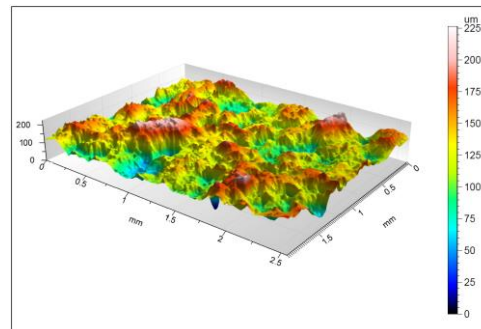


Figure IV-24 : morphologie du profile NACA avec la rugosité  $Ra_{04} = 6.4\mu\text{m}$

L'application de notre solution ( $\text{ZnO}+\text{ODS}$ ) sur les différents profils NACA génère des nanofils  $\text{ZnO}$  comme illustrés par la Figure IV-25 pour le profil de la rugosité  $Ra_{02}$ . Et la Figure IV-26 pour le cas de la peinture antifouling à base de silicone.



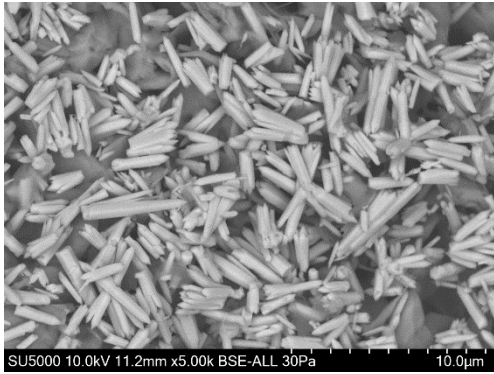


Figure IV-25 : ZnO NRs sur le profil de la rugosité ( $Ra_{02} = 3.3\mu\text{m}$ )

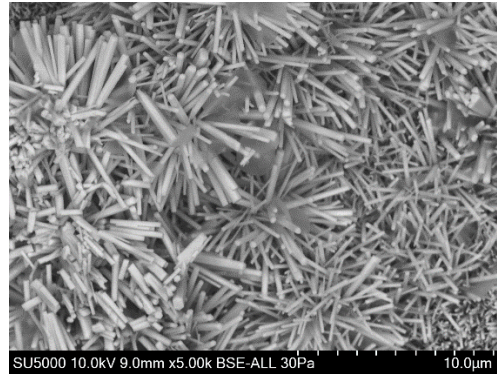


Figure IV-26 : ZnO NRs sur le profil peint par une peinture antifouling à base de silicone ( $C_{04}$ )

### 4.3. Canal hydraulique

Le dispositif majeur de notre expérience est le canal hydraulique du LA-MIH à Valenciennes réalisé entièrement en matière inerte et neutre l'altuglas, Figure IV-27.

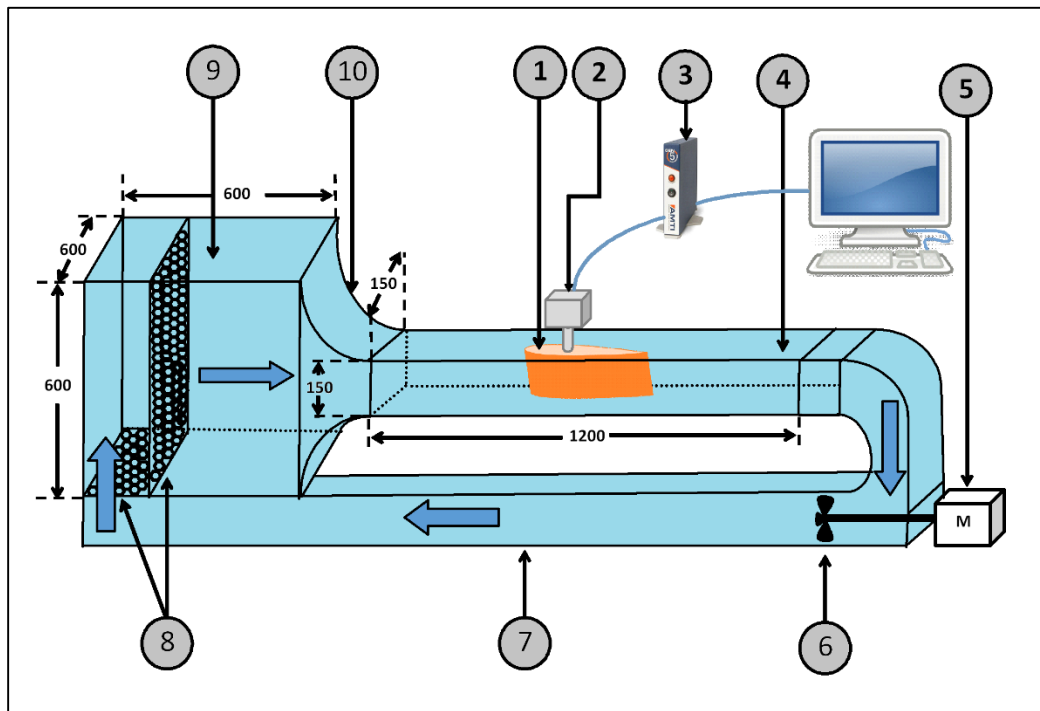


Figure IV-27 : Le profil NACA dans le canal hydraulique.

(1). Le profil NACA

- (2). Le capteur de forces type (AMTI-MC3A-100-14288)
- (3). L'Amplificateur de signaux type (GEN5 AMTI)
- (4). La veine d'expérience
- (5). Moteur
- (6). Hélice
- (7). Canal de retour
- (8). Nids d'abeilles
- (9). Bac amont
- (10). Convergent

La Figure IV-27 montre le profil NACA (1), fixé au capteur (2). Le capteur détecte les efforts et les moments sur les trois axes (x, y et z). Le signal issu du capteur est amplifié par le bloc électronique (3), afin d'être visualisé sur le PC grâce au logiciel (Dewesoft X2).

Le montage et le test sont faits dans la veine d'expérience (4), elle est de section carrée de  $150*150 \text{ mm}^2$  et de 1.2 mètre de longueur.

L'eau circule dans le canal grâce au moteur électrique (5) qui entraîne l'hélice (6) faite entièrement en altuglas. Elle permet la mise en mouvement du fluide pour des vitesses ( $v$ ) allant de 185 à  $450 \text{ mm.s}^{-1}$ . Le contrôle de la vitesse se fait grâce au potentiomètre de contrôle. Nous avons conduit 10 mesures de vitesse pour chaque position de contrôle pour déterminer la vitesse du fluide avant de monter le montage NACA. La Figure IV-28 illustre la vitesse de courant d'eau dans le canal hydraulique en fonction du potentiomètre de contrôle de moteur.

L'eau est propulsée dans le canal de retour (7). Il est de section rectangulaire  $150*150 \text{ mm}^2$ . L'eau en rentrant ensuite dans le bac amont (9), qui sert à tranquilliser l'écoulement avant d'entrer dans la veine d'expérience. Le bac a un volume de  $600*600*600 \text{ mm}^3$ . Il est équipé de deux nids d'abeilles (8).

Le convergent (10) se raccorde avec le bac amont par un rapport de contraction est de 16 : 1. Il permet l'alimentation de la veine d'expérience. Il est fermé à chaud et collé.

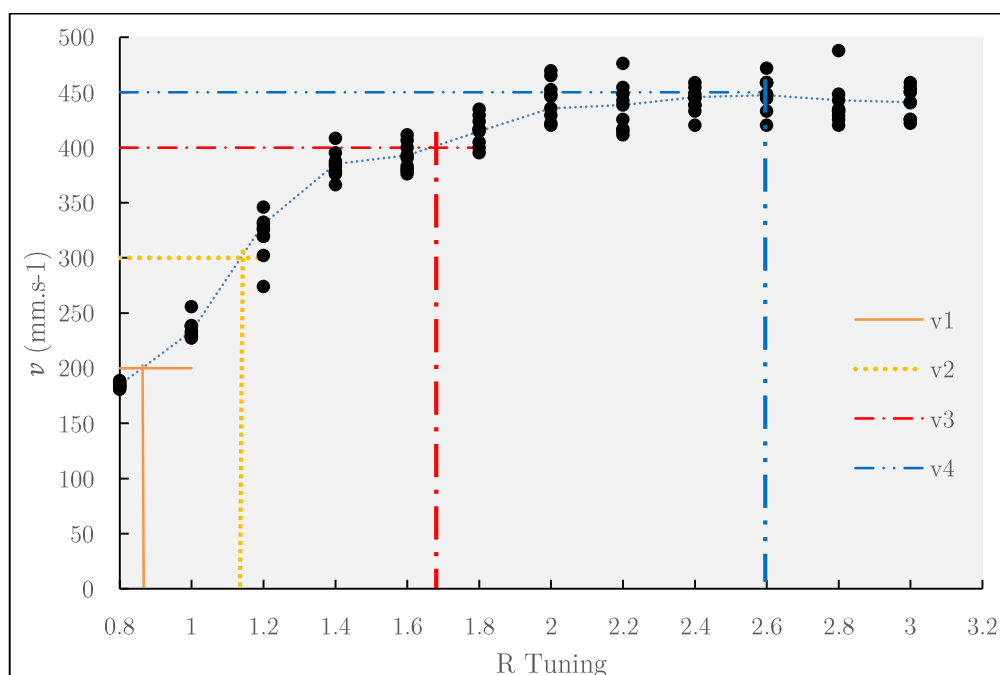


Figure IV-28 : Vitesse de courant d'eau dans le canal hydraulique en fonction du potentiomètre de contrôle de moteur.

#### 4.4. Mesures de force de traînée sur le profil NACA

Pour montrer l'effet de notre solution sur les profils NACA, nous avons décidé de mesurer les efforts de traîner sur chaque profil avant et après traitement.

Les deux types de profil sont :

- Profils peints par 4 types de peinture, une peinture époxy et 3 différentes peinture antifouling.
- Profils sablés pour avoir 4 niveaux de rugosité.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les profils pour mesurer les efforts de traîner sans traitement (ZnO+ODS). En deuxième temps, nous avons appliqué le protocole (ZnO+ODS) sur surface peinte, discuté précédemment dans le paragraphe 2. de ce chapitre. Ce protocole est adapté avec des températures maximales de 90° pour traiter les surfaces peintes. Les profils avec rugosité sont traités par le protocole discuté dans le chapitre III avec des températures qui peuvent atteindre 170° sans risque cette fois-ci car les profils n'ont pas une peinture qui se dégraderait.

Pour assurer la reproduction de notre test et valider les résultats des mesures, nous avons adapté un protocole hydrodynamique qui se résume à placer le profil dans les mêmes conditions. Le profil est placé au milieu de la veine d'expérience à 600 mm dans l'axe (x) et à 75 mm dans l'axe (y), Figure IV-29. Pour l'axe (z), le profil est immergé de 60 mm, Figure IV-30.

5 minutes d'attente est respecté après l'installation de profil et avant de démarrer l'expérience pour assurer la stabilité de l'eau dans le canal. La même période est également respectée après chaque mesure de vitesse.

La température de l'eau est mesurée et noté avant chaque mesure.

Les mesures sont faites avec 5 vitesses d'écoulement :

$v_0 = 0 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $v_1 = 200 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $v_2 = 300 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $v_3 = 400 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $v_4 = 450 \text{ mm.s}^{-1}$ .

Les mesures initiales avec  $v_0$  servent pour la valeur de l'offset de chaque essai. Les valeurs des forces de traînées enregistrées pour cette vitesse sont entre 1 et 5 micro-Newtons.

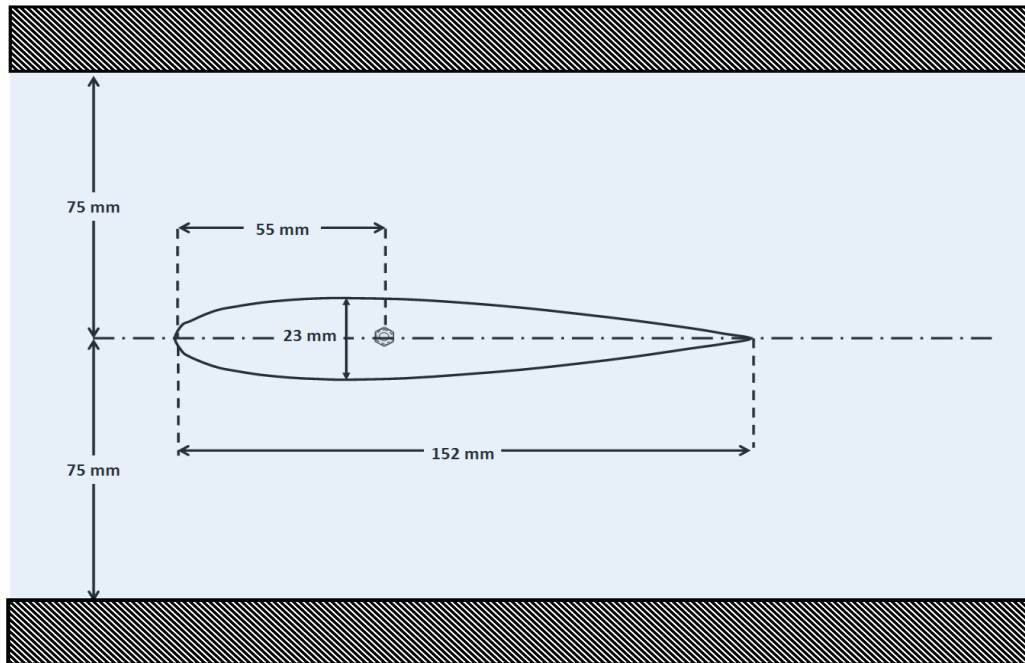


Figure IV-29 : Vu de dessus de la disposition du profil NACA dans le canal hydraulique.

Le régime de nos essais est toujours (turbulent) avec  $Re > 4000$ , Tableau 15.

Tableau 15 : Vitesse de fluide dans la canal et  $Re$  (Nombre de Reynolds) correspondant au point de contrôle de moteur (potentiomètre de contrôle).

$v$ (mm.s <sup>-1</sup> )	0	200	300	400	450
Re	0	31 040	46 561	62 081	69 841
R Tuning	0	0.88	1.13	1.68	2.6

Cinq essais sont réalisés et enregistrés pour chaque vitesse afin de considérer la moyenne de la trainée pour chaque vitesse par profil.

Une remise à zéro pour le capteur et l'amplificateur est réalisé avant de démarrer la vitesse et avant chaque enregistrement pour garantir la précision des données collectées.

Une période de 5 minutes d'écoulement est respectée après le démarrage de chaque vitesse avant de commencer l'enregistrement des données. Cette période d'attente garantie l'élimination de la phase transitoire entre deux vitesses et assure la stabilisation de la vitesse de courant.

L'enregistrement des données est fait pendant 60 secondes pour chaque vitesse. Cette enregistrement est traité par la suite par un programme Matlab que nous avons conçu pour filtrer les signaux et les convertir de tension en milli Newton.

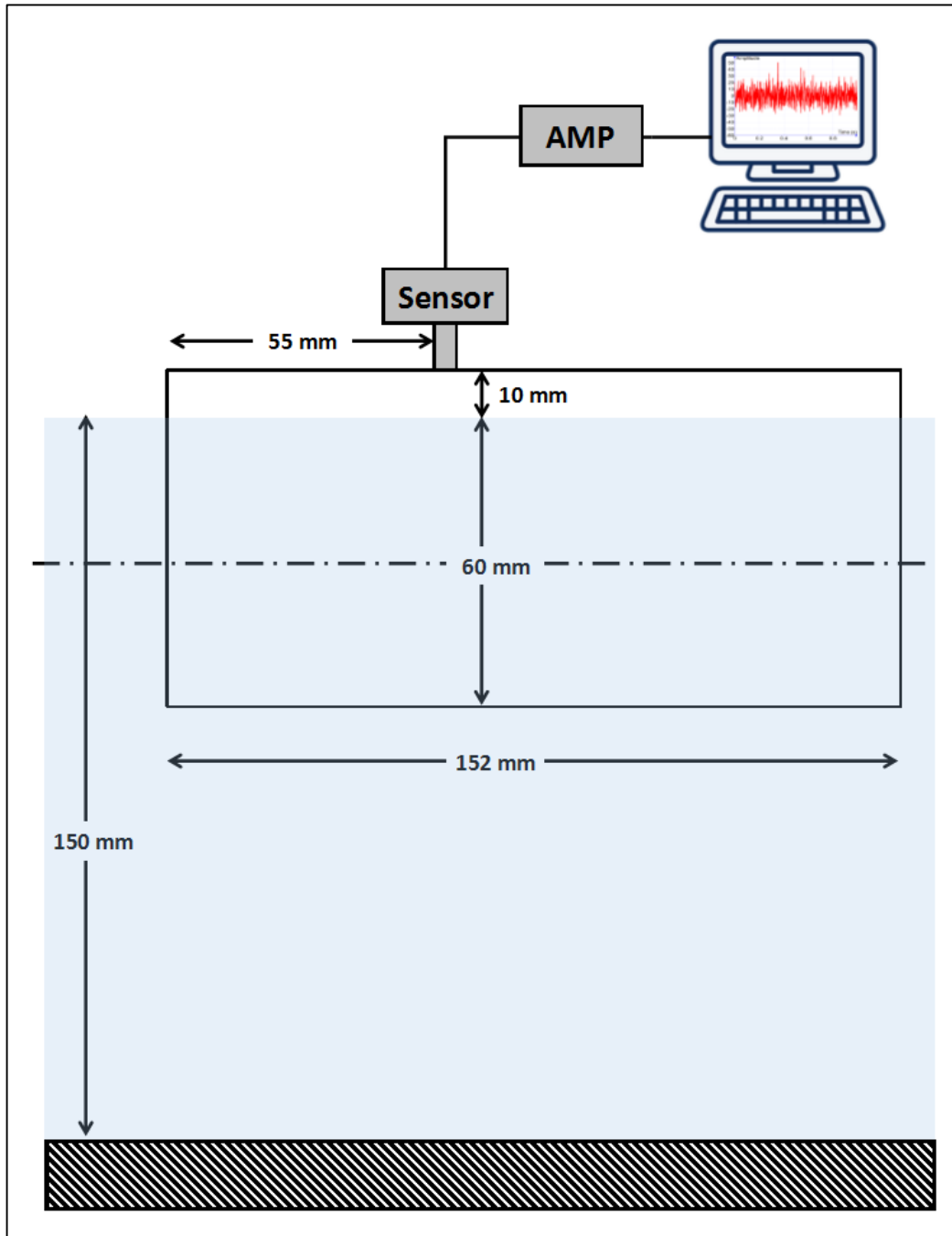


Figure IV-30 : Vu de face du profil NACA dans le canal hydraulique attaché au capteur pour mesurer les forces hydrodynamiques dont il subit .

Pour la conversion de tension en force, nous utilisons la relation (9) donnée par le constructeur.

$$F_d \text{ Load} = \frac{V_{fout}}{V_{fexc} \times S_f \times G_f \times 10^{-6}} \quad (9)$$

Avec

- $F_d$  : Force de traînée [N],
- $V_{fout}$  : Tension de la sortie amplifiée pour la force  $F_d$  en [v],
- $V_{fext}$  : Tension d'excitation appliquée au pont [v],
- $S_f$  : Gain de la sensibilité calibré en [microVolts/Vexc-N],
- $G_f$  : Gain amplifié.

#### 4.5. Estimation numérique

Avant de mesurer les efforts de la traînée, nous allons les estimer numériquement par l'application de la relation (10)

$$F_d = \frac{1}{2} C_d \rho v^2 A \quad (10)$$

Avec

- $F_d$  : Force de traînée [Newton],
- $C_d$  : Coefficient de traînée,
- $\rho$  : Masse volumique de l'eau = 1000 [kg.m<sup>3</sup>],
- $v$  : Vitesse d'écoulement [m.s<sup>-1</sup>],
- $A$  : Surface immergée de profil = 0.00446 [m<sup>2</sup>]

Pour déterminer la valeur du coefficient de traînée  $C_d$ , nous appliquons les approches de S. Lyu et al. [10] par la relation (11)

$$\frac{0.242}{\sqrt{C_d}} = \log_{10}(Re \cdot C_d) \quad (11)$$

Pour un régime turbulent  $C_d$  s'écrit :

$$C_d = \frac{1.328}{Re^{0.5}} \quad (12)$$

Pour déterminer numériquement les efforts de traînée sur le profil NACA, dans les conditions de notre canal, nous appliquons la relation (10) avec le coefficient  $C_d$  (12) dans le régime turbulent par la relation (6).

Nous obtenons cette estimation par la Figure IV-31 ou nous allons trouver une valeur maximale de traînée de 12 milliNewtons avec la vitesse maximale de notre canal  $v_4 = 450 \text{ mm.s}^{-1}$ .

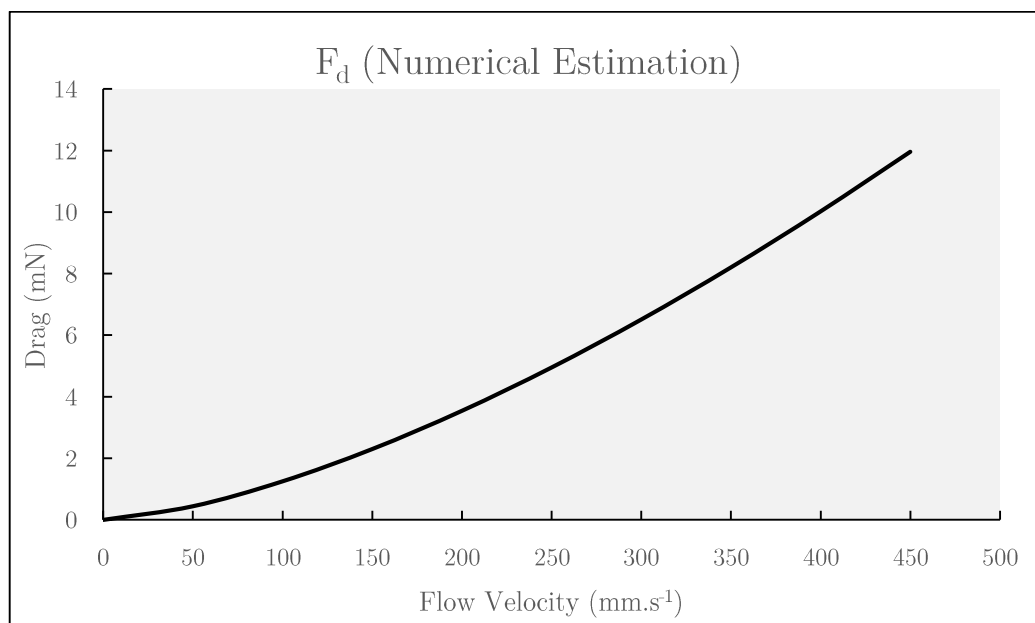


Figure IV-31 : Estimation numérique des efforts de la traînée ( $F_d$ ) pour le profil NACA-0015 en fonction de la vitesse d'écoulement.

#### 4.6. Résultats et discussions

Les mesures des efforts de traîner sur le profil de la première rugosité ( $Ra_{01} = 2.9\mu\text{m}$ ) avec les 5 vitesses d'écoulement, avant et après le traitement (ZnO+ODS) sont montrés par la Figure IV-32.

Nous pouvons remarquer la montée progressive linéaire des efforts de traînée, estimés avec la montée de la vitesse d'écoulement fluïdique.

Par contre, l'observation des efforts de la traînée mesurée sur le profil avant traitement montre une montée plus forte avec la vitesse. L'allure de la traînée s'accroît fortement à partir de la vitesse de  $400 \text{ mm.s}^{-1}$  et arrive à plus de 126 milliNewton avec la vitesse  $450 \text{ mm.s}^{-1}$ . Nous pouvons rappeler ici que l'estimation de la traînée avec cette vitesse sport se profile est de 12 milliNewton salement.

Le fait de traiter le profil par notre solution (ZnO+ODS) implique une réduction très remarquable dans les mesures de la traînée. Dans ce premier cas, nous allons retrouver une valeur de traînée de 15.8 milliNewton avec la



vitesse de  $450 \text{ mm.s}^{-1}$  très proche de la valeur estimée numériquement (12 milliNewton).

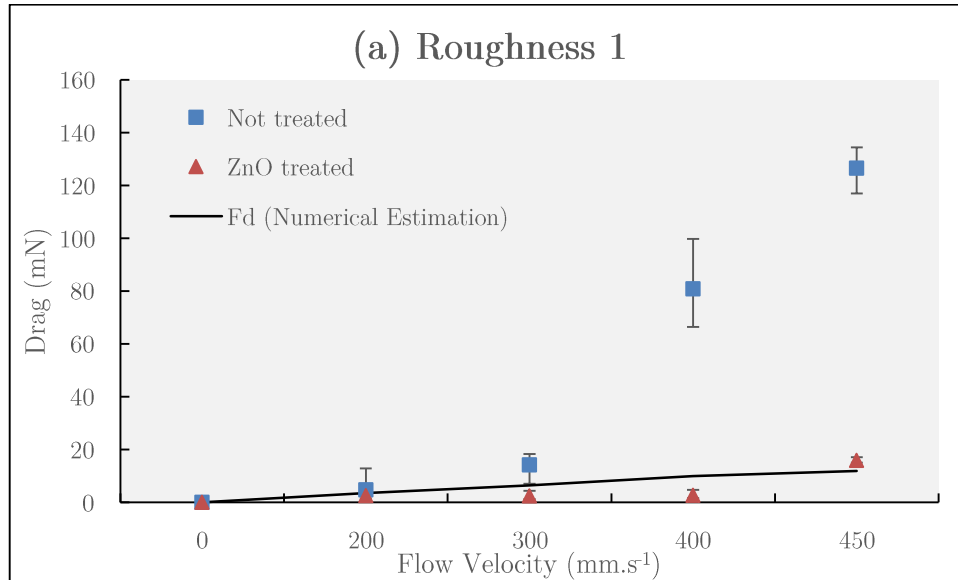


Figure IV-32 : Force de traînée simulée numérique et mesurées sur le profil de la première rugosité ( $Ra_{01} = 2.9\mu\text{m}$ ) avec les 5 vitesses d'écoulement, avant et après le traitement (ZnO+ODS).

Ce gain très remarquable ( $G = 8$ ) a été également observé dans les autres cas de la rugosité ( $Ra_{02}$ ) Figure IV-33. La traînée a été réduite de 153 milliNewton avant traitement à 18 milliNewton après le traitement.

Ce résultat a été confirmé également sur les deux autres profils ( $Ra_{03}$ ) Figure IV-34 et le profil ( $Ra_{04}$ ) Figure IV-35. Avec la vitesse  $450 \text{ mm.s}^{-1}$ , le gain moyen observé est de 8 entre les efforts de traînée mesurées avant et après le traitement (ZnO+ODS).

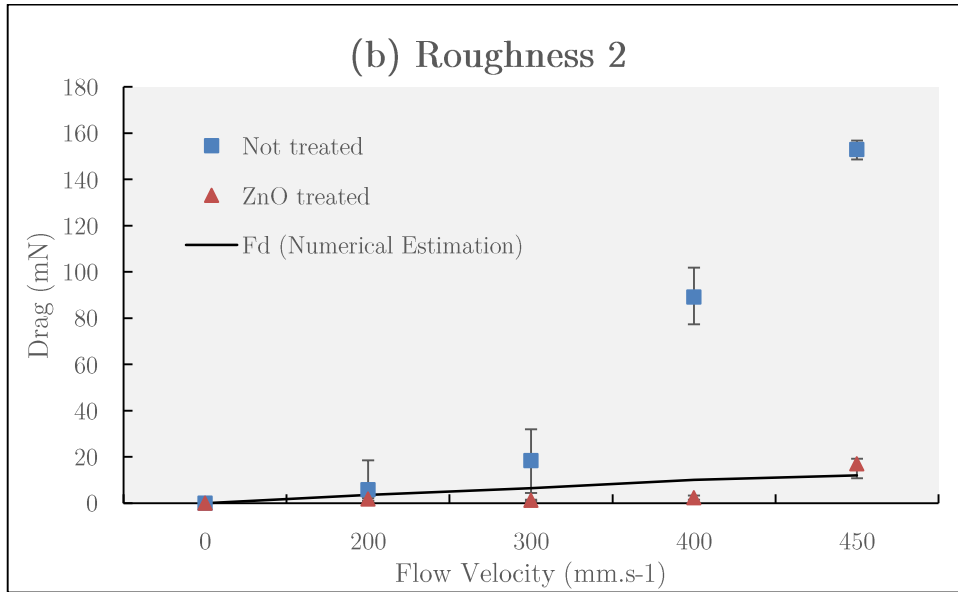


Figure IV-33 : Force de traînée simulée numérique et mesurées sur le profil de la deuxième rugosité ( $Ra_{02} = 3.3\mu\text{m}$ ) avec les 5 vitesses d'écoulement, avant et après le traitement (ZnO+ODS).

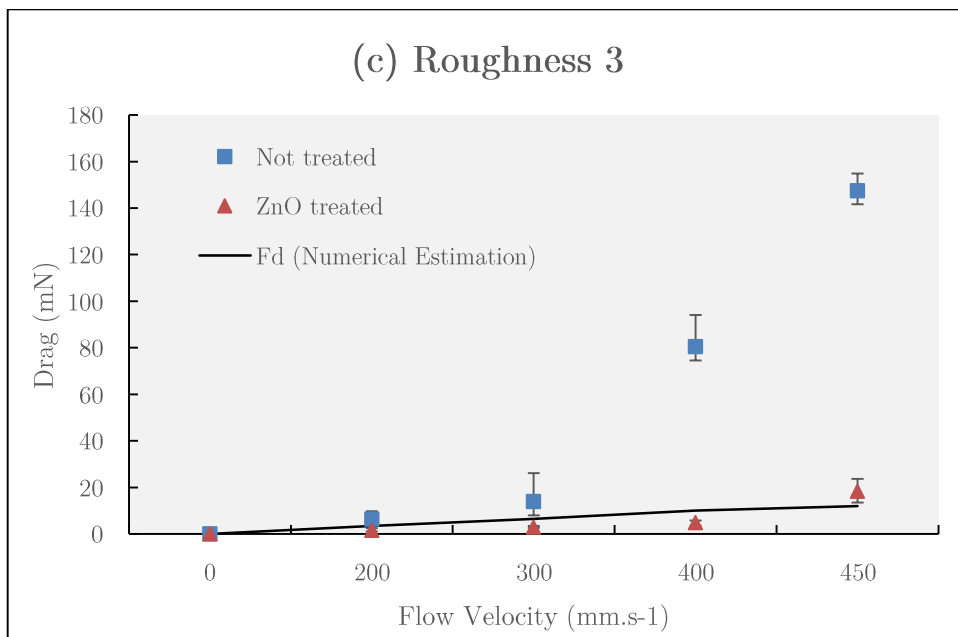


Figure IV-34 : Force de traînée simulée numérique et mesurées sur le profil de la troisième rugosité ( $Ra_{03} = 5.9\mu\text{m}$ ) avec les 5 vitesses d'écoulement, avant et après le traitement (ZnO+ODS).

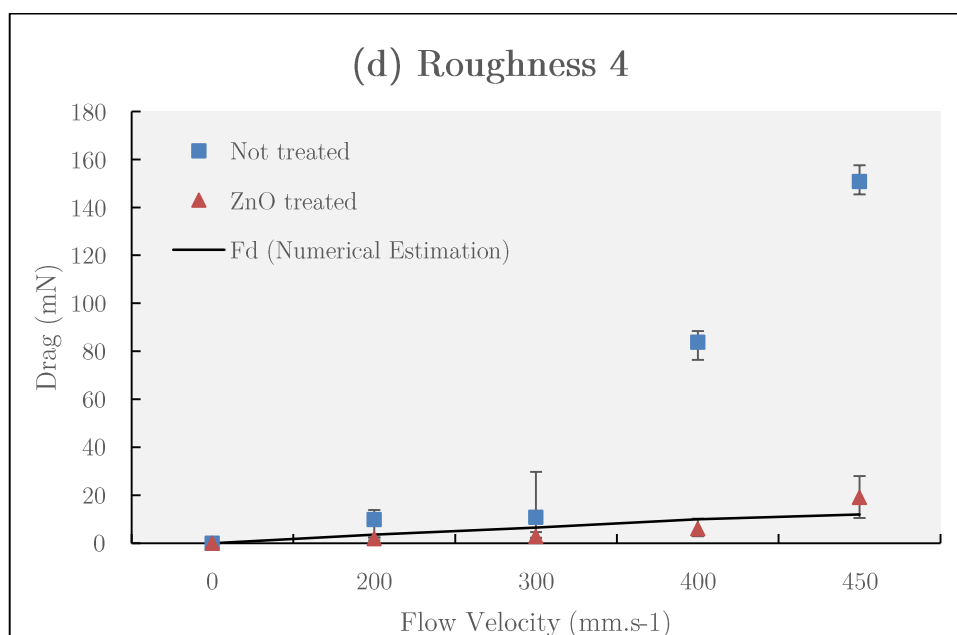


Figure IV-35 : Force de traînée simulée numérique et mesurées sur le profil de la quatrième rugosité ( $Ra_{04} = 6.4\mu\text{m}$ ) avec les 5 vitesses d'écoulement, avant et après le traitement (ZnO+ODS).

Les mêmes mesures ont été réalisées sur les profils NACA peints par les 4 types de peintures industrielles. Nous avons commencé par l'estimation numérique des efforts de traînée, puis nous avons passé les profils dans le canal pour mesurer la traînée avec les 5 vitesses. Les profils ont été traités par notre solution (ZnO+ODS) afin de mesurer les effets de ce dernier sur les efforts de la traînée. Le résultat de ce travail est illustré sur les différentes figures : Figure IV-36 pour le profil peint par une peinture époxy, la Figure IV-37 pour le profil de la peinture antifouling classique, Figure IV-38 pour le profil de la peinture antifouling PolySilane et Figure IV-39 pour le profil de la peinture antifouling à base de silicone.

L'analyse de ces résultats montre une valeur moyenne de la traînée avant traitement autour de  $F_d = 160$  milliNewton avec la vitesse maximum  $v = 450 \text{ mm.s}^{-1}$ . Cette valeur de traînée diminue après le traitement à une valeur moyenne de  $F_d = 13.8$  milliNewton ce qui nous donne un gain de 11 cette fois-ci.

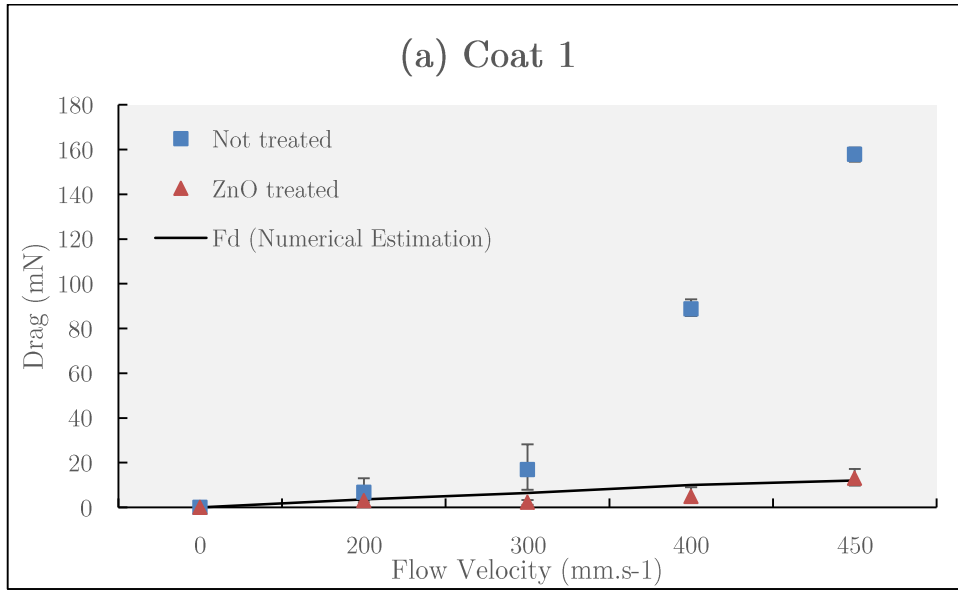


Figure IV-36 : Force de traînée simulée numérique et mesurées sur le profil peint par la peinture (C\_01 : époxy) avec les 5 vitesses d'écoulement, avant et après le traitement (ZnO+ODS).

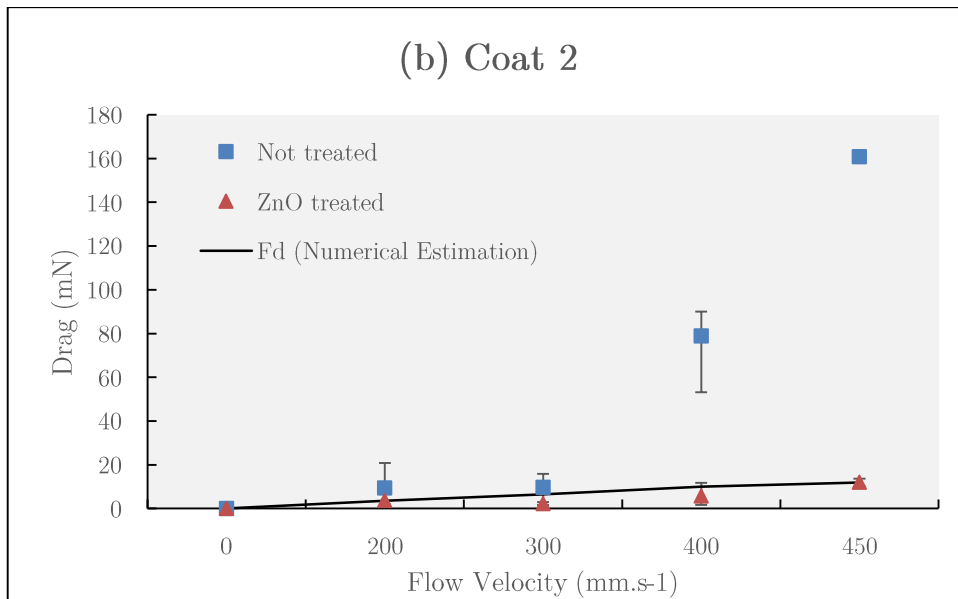


Figure IV-37 : Force de traînée simulée numérique et mesurées sur le profil peint par la peinture (C\_02 : antifouling classique) avec les 5 vitesses d'écoulement, avant et après le traitement (ZnO+ODS).

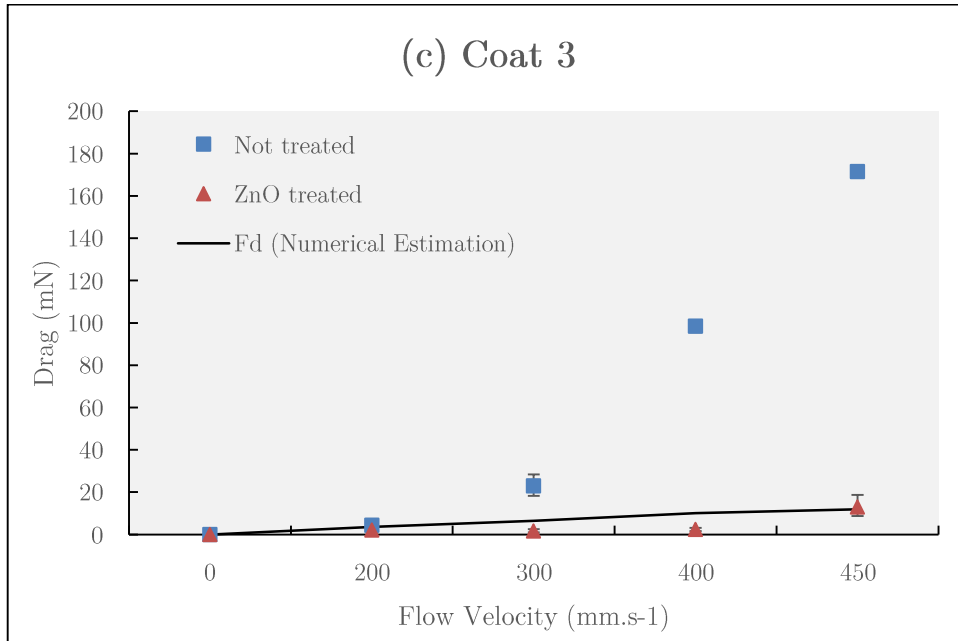


Figure IV-38 : Force de traînée simulée numérique et mesurées sur le profil peint par la peinture (C\_03 : antifouling PolySilan) avec les 5 vitesses d'écoulement, avant et après le traitement (ZnO+ODS).

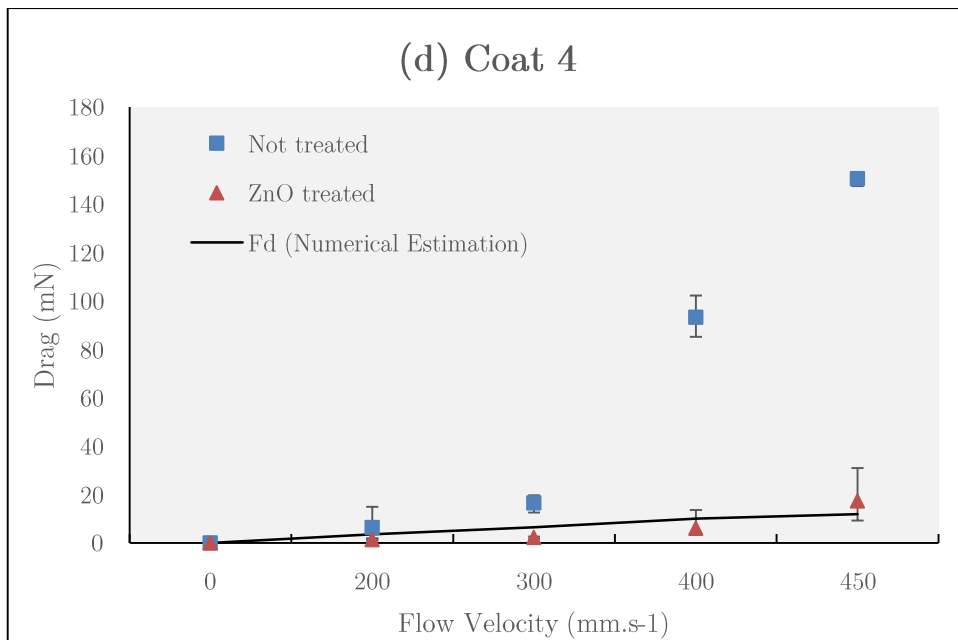


Figure IV-39 : Force de traînée simulée numérique et mesurées sur le profil peint par la peinture (C\_04 : antifouling à base de silicone) avec les 5 vitesses d'écoulement, avant et après le traitement (ZnO+ODS).

## 4.7. Conclusion

Dans cette partie de notre étude, nous avons essayé de voir les évolutions hydrodynamiques après l'application de notre solution (ZnO+ODS) sur deux types de profils NACA, un premier type traité par 4 niveaux de rugosité et un deuxième traité par 4 types de peinture marine industrielle.

Nous avons consacré notre étude sur l'estimation et les mesures des efforts de traînée ; nous avons comparé sur chaque profil avant et après traitement.

Le résultat de ce travail illustré par la Figure IV-40 montre une réduction d'un rapport 8 en moyenne, réduction de la traînée après avoir traité les profils par notre solutions (ZnO+ODS). Ce gain aidera les structures maritimes à économiser l'énergie propulsive et à réduire la cavitation au niveau des hélices.

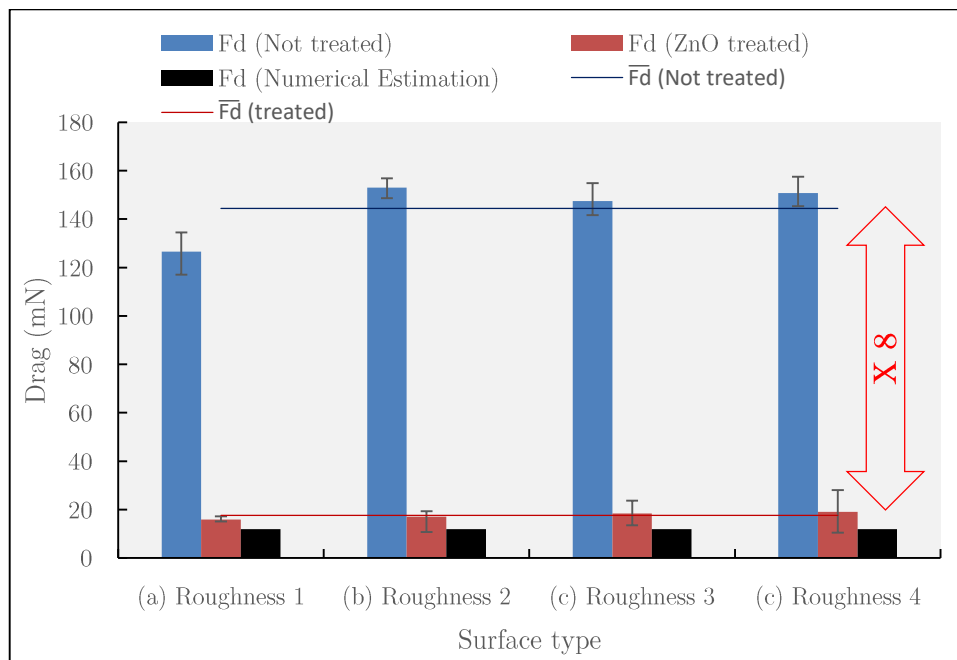


Figure IV-40 : Les efforts de la traînée estimée numériquement et mesurées expérimentalement (avant et après traitement) sur les profils de différents rugosités avec la vitesse maximum de la canal  $v=450\text{mm.s}^{-1}$

Ce résultat est confirmé dans le cas des profils peints par quatre types de peinture maritime industrielle. Nous allons trouver un gain plus important après le traitement par la solution (ZnO+ODS). La Figure IV-41 montre en moyenne de réduction de 11 fois dans les efforts de traînée, mesurées à la vitesse maximale de notre canal  $v=450\text{mm.s}^{-1}$ .

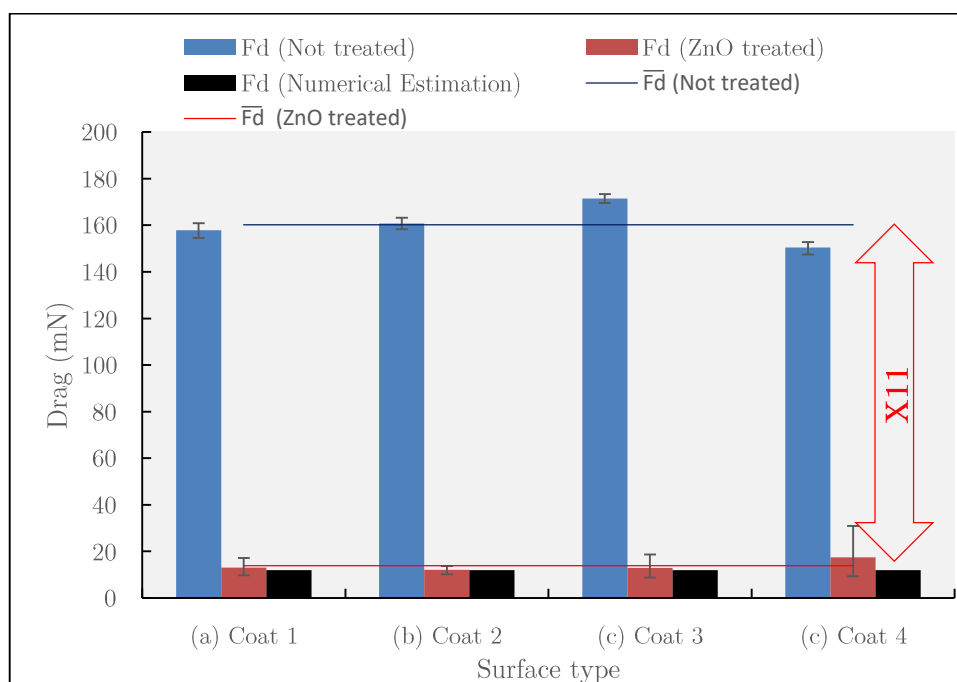


Figure IV-41 : Les efforts de la traînée estimée numériquement et mesurées expérimentalement (avant et après traitement) sur les profils de différents types de peinture avec la vitesse maximum de la canal  $v=450\text{mm.s}^{-1}$

La différence de deux gains ( $G_{\text{Rugosités}} = 8$ ,  $G_{\text{Peintures}} = 11$ ) peut s'expliquer de fait que la moyenne de traînée mesurée dans le cas de différentes rugosités avant traitement est estimée à  $\overline{F}_d = 144$  milliNewton et à  $\overline{F}_d = 17.5$  milliNewton après traitement. Par contre, dans le cas de la peinture, nous allons trouver une valeur moyenne de la traînée plus importante. Elle est estimée à  $\overline{F}_d = 160$  milliNewton avant traitement et  $F_d = 14$  milliNewton.

L'application d'une peinture sur l'aluminium implique plus de frottement et donc plus de traînée. Cette réalité a été aussi observée dans la partie 3.4. où nous avons trouvé que la vitesse de glissement est plus lente après l'application de la peinture époxy et antifouling classique.

## 5. Test biofouling

L'immersion d'une structure dans un environnement marin fera face à ses habitats qui représentent 80% des organismes vivants sur notre planète comptant plus de 40,000 différent espèces [11]. Dans cette partie de notre étude nous nous intéressons à l'encrassement marin ou bien le (biofouling) comme cela se dit en Anglais. Nous allons le définir comme étant l'accumulation indésirable de micro-organismes, algues et animaux sur des structures

immergées dans l'eau de mer [12]. Nous pouvons catégoriser le biofouling généralement en deux types ; micro biofouling comme les biofilms bactériens et diatomiques, macro biofouling comme les macro-algues, balanes, moules, vers à tube, bryozoaires, etc....

Toutes structures immergées en eau de mer sont l'objet d'attaque des films biofouling. Les premières colonisations apparaissent dans les premières 24 heures en forme de bactérie. Cette accumulation se développe en forme macro biofouling dans la première semaine d'immersion, bien que les larves d'invertébrés se présentent comme une étape avancée de l'attaque dans les deux à trois semaines qui suivent [13].

Le biofouling peut être encouragé par plusieurs facteurs tel que la salinité d'eau, température, courants marins, rayonnements solaires et substances nutritives marines. Le développement d'une colonisation dépend largement du rassemblement des éléments encourageants. L'attaque biofouling s'accroît dans les eaux chaudes et se décroît en hiver à cause du manque de facteurs nourrissants comme la lumière, chaleur et larve. Le fait d'avoir une grande variabilité de ces facteurs à l'échelle mondiale impose une grande diversité de biofouling de fond et forme dans chaque zone du globe. Figure IV-42 montre les zones de risque biofouling mondialement connues [12]. Le manque de certains facteurs comme la chaleur ou lumière n'empêchera pas le biofouling de s'accumuler sur les structures immergées. On peut très bien trouver des biofilms même dans des environnements extrêmes, tels que les parois des pores des glaciers, des bouches de chaleur, sous une pression de 1 000 bars au pied de l'océan, dans de l'eau ultra-pure ainsi que dans des solutions très salées et des électrodes actives toute la gamme de stabilité hydrodynamique [14].



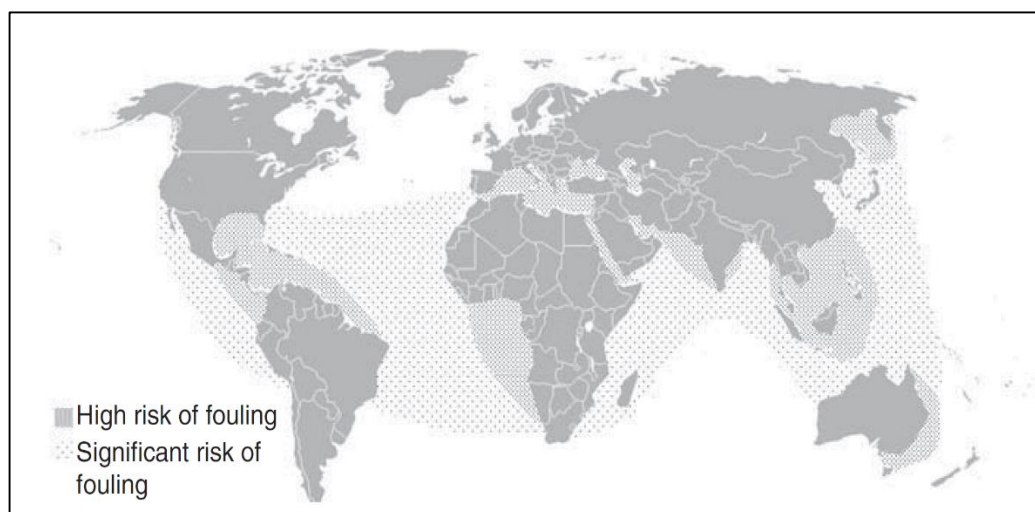


Figure IV-42 : Carte de monde avec les zones de risque de biofouling

Le combat contre le biofouling est motivé par la grande facture à payer sur l'économie mondiale, surtout que 90% du commerce international passe par la mer comme cela a été annoncé par l'Organisation Maritime Internationale (IMO) [15]. La facture du biofouling est estimée entre 16 et 18 milliards de dollars annuellement pour l'industrie pétrolière aux Etats-Unis seuls [13]. L'accumulation de biofouling sur les coques des bateaux est responsable d'augmenter la facture énergétique propulsive de plus de 70% [16]. Cette perte énergétique à l'échelle mondial coûterai annuellement plus de 150 milliards de dollars en 2020 [12]. Sans compter les frais de réparations des coques, ni l'accumulation de retards etc. Il faudra noter également qu'en mer il n'y a pas que les bateaux. Mais aussi il y a les autres activités maritimes comme les services relatives aux échangeurs de chaleur marins par exemple que le biofouling impose une facture annuel mondiale de 4.4 milliards de dollars [17] et la facture ne cesse pas d'augmenter pour les autres activités maritimes. D'où la nécessité de repousser les scientifiques à trouver des solutions durables et économiques pour faire face à ces défis. Ceci est justement l'une des raisons qui nous pousse à promouvoir notre solution pour participer à cet effort de réduction.

Le développement de l'industrie de la peinture maritime subit deux contraintes majeurs ; les réglementations internationales qui contrôlent principalement les substances qui peuvent nuire à la santé humaine ou l'environnement d'un côté, et la recherche pour améliorer les performances opération-

nelles et économiques de l'autre côté [18]. Ces contraintes éliminent beaucoup de choix relativement faciles et très bien utilisés pendant des décennies comme les Le tributyl-étain (TBT). Le TBT a connu le jour dans les années 60 par sa capacité anti fouling pour remplacer des produits très nocifs comme l'arsenic et le mercure. En 1990, l'OMI reconnaît officiellement sa dangerosité afin de l'interdire complètement en octobre 2001 [19].

## 5.1. Préparation d'échantillons

La validation d'une solution antifouling proposée au marché nécessite le passage par plusieurs tests. Ces tests demandent en général certaines conditions afin de valider les résultats comme la taille des échantillons (6\*8 in) = (15\*20 cm) et le temps d'immersion (Quelques mois d'immersion en eau de mer). Ces conditions sont détaillées dans des standards établies par des organisations internationales spécialisées comme l'American Society for Testing Materials (ASTM). Cet organisme a publié le standard pratique d'évaluation de la résistance à l'encrassement biologique et des performances physiques des systèmes de revêtement marins (D 6990-5) [20].

C. S. Lim et al. ont trouvé une méthode plus adaptée à l'échelle laboratoire pour conduire les tests biofouling sur des petits échantillons de (75\*25mm) pendant 4 semaines d'immersion. Cette méthode ne peut pas remplacer les tests de grandes échelles mais elle donne une vision préliminaire pour jauger la première validation de la couche antifouling à l'échelle laboratoire [21].

Dans le but de tester et valider notre solution dans des vraies conditions, nous avons adopté cette méthode et conduit un test de biofouling dans l'eau de mer à Singapour au sein du laboratoire Tropical Marine Science Institute à St John Island de l'université nationale de Singapour (NUS).

Ce choix est justifié par plusieurs raisons. Une première réside dans la location très favorable de Singapour sur la carte mondiale de l'activité biofouling Figure IV-42. Elle se trouve dans une zone à haut risque de biofouling comparant à la France qui se trouve dans une zone à bas risque.

La deuxième raison se présente dans l'équipe du laboratoire TMSI qui a développé la méthode de test à petite échelle adoptée pour cette expérience [21].

Nous avons commencé par la préparation de 5 familles d'échantillons. Chaque famille contient 5 échantillons. La première est la deuxième famille

sont l'aluminium seule et aluminium peint par une peinture époxy pour servir comme témoin. La solution (ZnO+ODS) a été appliquée avec et sans sol-gel sur aluminium pour constituer la troisième et la quatrième famille. La dernière famille est bien l'aluminium peint par la peinture époxy, traité par la solution (ZnO+ODS).

Les échantillons sont identifiés par une gravure de leur code d'identification au dos. Afin d'être placés dans une boîte d'échantillons adaptée pour l'eau de mer à circuler librement (Figure IV-43). La boîte d'échantillons est placée en eau de mer dans le site expérimental du laboratoire TSMI (Figure IV-44). L'immersion des échantillons a commencé le 11 février 2019 pour une période de quatre semaines.



Figure IV-43 : Les échantillons dans la boîte adaptée



Figure IV-44 : Site d'immersion ou laboratoire Tropical Marine Science Institute à St John Island de l'université nationale de Singapour (NUS)

## 5.2. Résultats et discussions

Les échantillons sont observés chaque 2 semaines d'immersion avec un comptage des organismes accrochés sur les échantillons. Une estimation visuelle de la couverture de la corrosion sur ces surfaces a été également réalisé.

Le Tableau 16 montre les échantillons avant l'immersion, Tableau 17 illustre les échantillons après deux semaines d'immersion et enfin Tableau 18 montre l'état des échantillons après 4 semaines d'immersion.

Tableau 16 : échantillons avant immersion.






a. Aluminium	b. a + époxy	c. b + ZnO	d. a + SolGel + ZnO	e. a + ZnO
				

Tableau 17 : échantillons après 2 semaines d'immersion.











a. Aluminium	b. a + époxy	c. b + ZnO	d. a + SolGel + ZnO	e. a + ZnO
				

Tableau 18 : échantillons après 4 semaines d'immersion

a. Aluminium	b. a + époxy	c. b + ZnO	d. a + SolGel + ZnO	e. a + ZnO
				

Les organismes observés sur les échantillons peuvent être catégorisés en 6 familles.

- Bernacles (Barn) : Crustacé à coque dure qui se colle de manière permanente à un substrat et qui est difficile à enlever. La coque extérieure est généralement de couleur blanche et a la forme d'un cône tronqué.
- Polychètes calcaires (SpirTW, SerpTW) : Tordeuses calcaires (Serpulidae, Spirorbidae).
- Polychètes sédimentaires (SabeTW) : Worms pouvant former un tube sédimentaire mou qui se colle au substrat (Sabellidae).
- Mollusques (Mol) : Les exemples typiques incluent les huîtres, les moules, les vermitides.
- Éponges (Sp) : Organismes coloniaux, souvent de couleurs vives. Peut-être être incrusté ou dressé.
- Tuniciers (Tun) : Forme coloniale ou solitaire d'ascidies de mer.

Les analyses des organismes accrochés sur les échantillons après 2 et 4 semaines d'immersion sont présentées par la Figure IV-45 où nous pouvons remarquer :



- L'organisme dominant semble être le ver à spirole (SpirTW), suivi du ver à serpulide (SerpTW) et des éponges. Ce sont des organismes d'encrassement au stade précoce courants sur le site d'essai.
- Il semble que les surfaces en aluminium non revêtues de ZnO présentent un tassement plus important. Cependant, le nombre total ne semble pas avoir beaucoup augmenté à 4 semaines comparé à 2 semaines.
- Le maximum d'accrochage est de 73 organismes observé dans le cas d'aluminium sans revêtement après 4 semaines d'immersion contre seulement 10 accrochage après traitement (ZnO+ODS).
- Dans le cas d'aluminium peint par époxy, le nombre d'accrochage semble divisé par 2 après le traitement (ZnO+ODS).
- La technique sol-gel a manifesté une légère augmentation des organismes (18) contre (10) dans le cas de traitement sans le sol-gel.

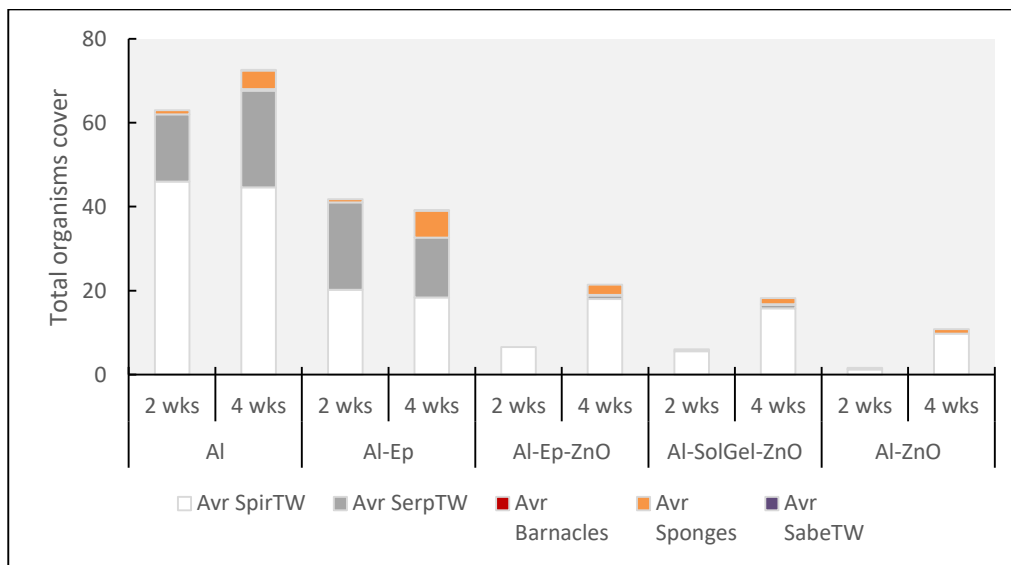


Figure IV-45 : Comptage des organismes accrochés sur les échantillons pour 2 et 4 semaines d'immersion.

L'estimation de la corrosion sur les échantillons après 2 et 4 semaines d'immersion sont montrés sur la Figure IV-46 où l'on peut faire quelques remarques :

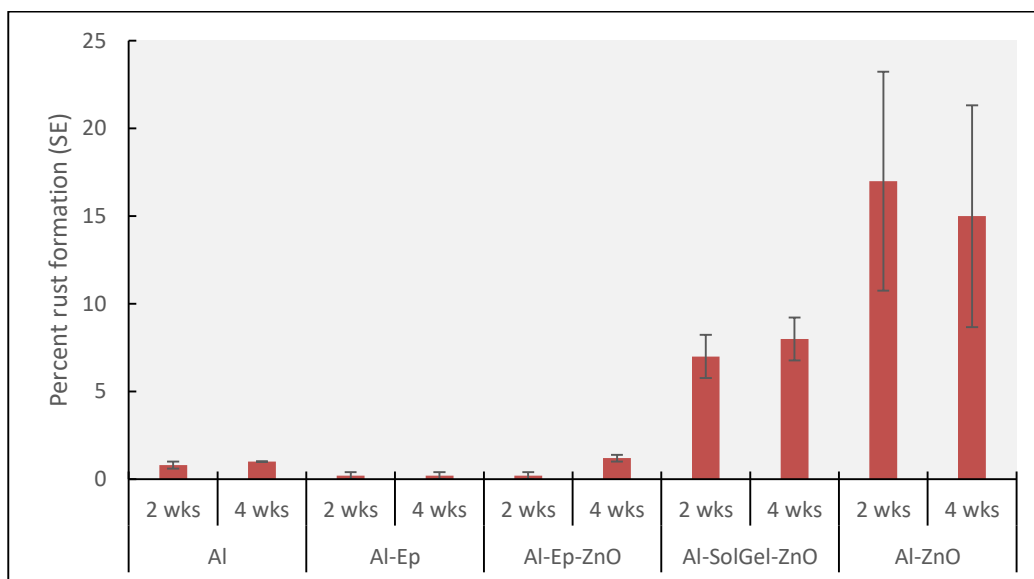


Figure IV-46 : Pourcentage de corrosion observé sur les échantillons à 2 et 4 semaines d'immersion

- Les surfaces qui semblent avoir le maximum de corrosion sont l'aluminium traité par la solution (ZnO+ODS) sans et avec sol-gel.
- La corrosion crée probablement des changements dans le potentiel de surface (potentiel en circuit ouvert) et crée une augmentation du niveau de pH local qui provoque une chute du tassement. Dans cet esprit, il est possible que l'aluminium alterne entre une surface cathodique et une surface anodique. [22]
- Les meilleurs candidats contre la corrosion sont les échantillons traités par la peinture époxy.
- L'application de la solution (ZnO+ODS) sans peintures peut avoir un rôle négatif sur la corrosion des échantillons.
- Il est donc recommandé d'appliquer la solution (ZnO+ODS) après avoir appliqué la peinture pour protéger contre la corrosion et avoir l'avantage de la solution (ZnO+ODS) qui jouera un rôle positif contre le biofouling.

## 6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réussi à mettre en pratique notre solutions proposée sur les produits de marché maritime. L'application de cette solution (ZnO+ODS) a bien prouvé sa capacité pour convertir les surfaces maritimes, peintes par une peinture basic d'époxy, en surface super-hydrophobe avec des angles de contact WCA supérieurs à  $152^\circ$  et des faibles angles de glissements SA de moins de  $7^\circ$ .

L'application de cette solution a réussi également de multiplier la vitesse de glissement d'eau sur la surface traitée par un facteur de 24. La vitesse de glissements SS a augmenté en passant de  $54 \text{ mm.s}^{-1}$  avant traitement à plus de  $1300 \text{ mm.s}^{-1}$  après l'application de la solution. Ce grand avantage pourrait réduire d'une manière significative la consommation énergétique de propulsion marine et marquer, par conséquence, une grande avancée du point de vue écologique et économique.

Pour continuer dans cette direction, nous avons approfondie notre analyse pour mesurer les efforts hydrodynamiques de la traînée. Nous avons travaillé sur deux familles de profils NACA, une première avec 4 niveaux de rugosité et une deuxième peinte par quatre types de peintures maritimes industrielles. Les mesures de la traînée après le traitement par notre solution (ZnO+ODS) révèlent une réduction de la traînée de l'ordre de 160 milliNewton à moins de 11 milliNewton. Cette réduction de la traînée estimée entre 8 et 11 fois se traduit par une réduction de frottement de la coque de bateau en navigation, une réduction de l'énergie propulsif et une réduction des émissions des gaz d'échappement dans l'environnement. Ces gains énergétiques et l'économique doivent encourager l'adoption de notre solution pour les systèmes maritimes après une phase d'adaptation industrielle.

De plus, nous avons poursuivi notre étude pour voir l'effet de notre solution sur différentes surfaces d'aluminium vierges et traitées par une peinture industrielle maritime type époxy. Le but de cette expérience et d'analyser le biofouling et la corrosion après une immersion en eau de mer pendant un mois.

L'application de notre solution a permis de réduire le nombre d'accrochage des organismes biofouling de 73 à seulement 10 sur l'aluminium. Et nous avons pu observer une division du nombre d'accrochages par 2 dans le cas d'aluminium peint par l'époxy.



## Bibliographie

- [1] E. Lepore and N. Pugno, “Superhydrophobic Polystyrene by Direct Copy of a Lotus Leaf,” pp. 136–143, 2011.
- [2] S. Wang and L. Jiang, “Definition of superhydrophobic states,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 21, pp. 3423–3424, 2007.
- [3] M. A. Samaha, H. V. Tafreshi, and M. Gad-el-Hak, “Superhydrophobic surfaces: From the lotus leaf to the submarine,” *Comptes Rendus - Mec.*, vol. 340, no. 1–2, pp. 18–34, 2012.
- [4] G. K. Batchelor, *An Introduction to Fluid Dynamics.pdf*. Cambridge University Press, 1967.
- [5] J. N. Newman, *Marine Hydrodynamics*, 40th ed. Massachusetts Institute of Technology, 2017.
- [6] H. Semat and R. Katz, “Hydrodynamics (Fluids in Motion),” *Res. Pap. Phys. Astron.*, vol. 1, no. 143, pp. 165–181, 1958.
- [7] J. D. Anderson, *A History of Aerodynamics and Its Impact on Flying Machines*. CAMBRIDGE University Press, 2001.
- [8] R. number Calculator, “Airfoil Tools,” 2019. [Online]. Available: <http://airfoiltools.com/calculator/reynoldsnumber?MReNumForm%5Bvel%5D=0.215&MReNumForm%5Bchord%5D=0.152&MReNumForm%5Bkvisc%5D=9.7937E-7&yt0=Calculate>.
- [9] U. A. A. Group, “Airfoil Data Site,” *University of Illinois at Urbana-Champaign*, 2019. [Online]. Available: <http://m-selig.ae.illinois.edu/ads/coord/naca0015.dat>.
- [10] S. Lyu, D. C. Nguyen, D. Kim, W. Hwang, and B. Yoon, “Experimental drag reduction study of super-hydrophobic surface with dual-scale structures,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 286, pp. 206–211, 2013.
- [11] T. Akaike and All., *Spring Handbook of Marine Biotechnology*. 2014.
- [12] C. Hellio and D. Yebra, *Advances in marine antifouling coatings and technologies*. Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [13] A. I. Railkin, *MARINE BIOFOULING Colonization Processes and Defenses*, CRC Press. 2005.
- [14] H. Beyenal and All., *Marine and Industrial Biofouling*, Springer., vol. 4. Los Angeles, USA, 2008.
- [15] I. M. Organization, “IMO.” [Online]. Available: <http://www.imo.org>.
- [16] M. P. Schultz, “Impact of diatomaceous biofilms on the frictional drag

- of fouling-release Biofouling Impact of diatomaceous biofilms on the frictional drag of fouling-release coatings,” no. February 2016, 2015.
- [17] K. J. Bell and A. C. Mueller, “1.6. Fouling in heat exchangers,” *Wolver. Heat Transf. Data B. II*, pp. 46–57, 2001.
- [18] B. A. M. Berendsen, “Ship Painting: Current practice and systems in Europe,” *PCE, Technol. Publ. Co.*, no. September, pp. 24–33, 1998.
- [19] L. Adamson and B. Natasha, “Focus on IMO,” *IMO*, vol. 44, no. October 2001, pp. 1–31, 2002.
- [20] ASTM\_International, “Standard Practice for Evaluating Biofouling Resistance and Physical Performance of Marine Coating Systems,” 2005.
- [21] C. S. Lim *et al.*, “A small-scale waterjet test method for screening novel foul-release coatings,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 12, no. 3, pp. 533–542, 2015.
- [22] D. J. Blackwood, C. S. Lim, and S. L. M. Teo, “Influence of fouling on the efficiency of sacrificial anodes in providing cathodic protection in Southeast Asian tropical seawater,” *Biofouling*, vol. 26, no. 7, pp. 779–785, 2010.



## Conclusion Générale et perspectives

Dans ce travail, nous avons essayé de participer aux efforts scientifiques et trouver des solutions aux certains problèmes de systèmes marins. Ces systèmes souffrent de beaucoup de problèmes liées à leur environnement très sévère. Cet environnement impose une facture très lourde pour combattre quelques ennemies comme la corrosion, le bio-fouling et la cavitation. Pour être en accord avec la nature, nous nous sommes inspiré d'une de ses solutions très fabuleuses (la feuille de Lotus). Cette feuille nous a arrêté avec ces capacités super-hydrophobes au travers d'un certain nombre d'indicateurs (citons un très fort angle de contact de la goutte d'eau avec la surface 'Water Contact Angle'  $WCA = 153^\circ$ , un angle de glissement 'Sliding Angle'  $SA = 26^\circ$  assez faible et enfin une bonne vitesse de glissement de la goutte d'eau 'Sliding Speed'  $SS = 319 \text{ mm.s}^{-1}$ ). Les valeurs de ces différents indicateurs ont constitué pour nous une référence à approcher dans l'optimisation des procédés de fabrication de revêtement super-hydrophobes.

Mais avant de proposer une solution, il est très judicieux de débiter le projet par une analyse de marché. Nous avons réussi à comparer trois types de peinture très répandue dans le domaine de la construction maritime : une peinture époxy de base contre la corrosion, une peinture antifouling classique et une peinture antifouling à base de silicone. Notre étude a confirmé la supériorité de la peinture antifouling à base de silicone, notamment par ses caractéristiques de mouillabilité ( $WCA > 100^\circ$  et  $SA < 16^\circ$ ) mais aussi pour sa vitesse de glissement très élevée ( $SS = 490 \text{ mm.s}^{-1}$ ) contre une vitesse de glissement de ( $SS_{LL} = 319 \text{ mm.s}^{-1}$ ) pour notre surface de référence 'la feuille de Lotus'.

En deuxième position, nous avons réussi à créer des surfaces super-hydrophobes (SSH) sur un alliage d'aluminium (6061) largement utilisé dans l'industrie maritime. L'oxyde de zinc (ZnO) a été sélectionné pour ses capacités biologiques et anti-bactériennes. Ce candidat a joué le rôle majeur pour augmenter la rugosité de la surface traitée par la synthèse de nano-fils. Cependant, il est nécessaire de réduire l'énergie de surface afin d'obtenir une SSH. Pour cela, nous avons appliqué une couche mince de Octadecyltriméthoxysilane (ODS) et la surface résultante a pu satisfaire les conditions des SSH avec ( $WCA > 173^\circ$  et  $SA < 5^\circ$ ). Mais aussi, Elle a donné une augmentation très remarquable de la vitesse de glissement ( $SS > 1240 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

L'application de notre solution sur un produit du marché a été nécessaire pour valider ce choix. Pour cela, Nous l'avons appliqué sur un disque cylindrique d'aluminium, peint par une peinture époxy. Ensuite, nous avons conduit les caractérisations sur le substrat seul, puis le substrat recouvert par la peinture industrielle afin d'appliquer notre solution ZnO complétée par une couche de ODS. Les résultats de nos caractérisations ont montré l'augmentation des angles de contact passant de  $98^\circ$  à plus de  $152^\circ$  et la diminution des angles de glissement passant de  $46^\circ$  à presque  $7^\circ$  après traitement avec les nanomatériaux ZnO. Sans oublier l'augmentation de la vitesse de glissement dans le cas de la peinture époxy passant de  $54 \text{ mm.s}^{-1}$  à plus de  $1300 \text{ mm.s}^{-1}$ .

Afin de confirmer les gains hydrodynamiques de la solution proposée, nous avons expérimenté notre solution sur des profils hydrodynamiques type (NACA-0015) de taille  $152 * 70 \text{ mm}$ , pour comparer les forces de traînée avant et après l'application du revêtement. Le protocole a été validé sur deux familles de profils en aluminium afin de vérifier l'influence de la rugosité de surface : une famille peinte par 4 types de peintures marines et une seconde famille traitée par 4 niveaux de rugosités sans peinture. Les efforts de traînées mesurées avant le traitement sont estimés à plus de 160 millinewton mais ils diminuent à quelques 12 millinewton après traitement sur un profil muni par une peinture antifouling classique. Ce résultat a été validé sur l'ensemble des profils et confirme clairement le gain énergétique apportée par notre solution adaptée aux navires.

Enfin, nous avons conduit des caractérisations bio-fouling sur des échantillons d'aluminium de  $75 * 25 \text{ mm}$ . Ces échantillons ont été traités puis immergées en mer en collaboration avec l'Université Nationale de Singapour (NUS), dans des conditions réelles pendant un mois. A titre de comparaison, nous avons observé des échantillons nus et d'autres couverts par une peinture époxy. Les accumulations des organismes ont atteint une valeur de 72 points d'accroche dans le cas aluminium sans peinture, 40 avec l'aluminium traité à la peinture époxy et 21 accrochages sur l'aluminium traité à la peinture d'époxy et à la solution proposée ZnO+ODS.

Cette solution a prouvé ces capacités super-hydrophobes, hydrodynamiques et anti-fouling dans des conditions très similaires auxquelles les systèmes marins sont mis. Elle pourrait être adapter et appliquer prochaine-

ment si elle est validée par une étude de prototype industrielle. Nous proposons de continuer ces efforts avec plusieurs partenaires industrielles du domaine afin d'établir la méthode la plus adaptée à cette finalité.

**Résumé :**

Dans le domaine maritime, nous sommes face à plusieurs défis qui nécessitent beaucoup d'efforts scientifiques. Ces défis ne se limitent pas à la corrosion, au bio-fouling ou au phénomène de cavitation, mais ils posent les questions liées à l'écologie et à l'économie, pour le choix des solutions à privilégier. Dans ce travail de recherche, nous avons apporté notre contribution par une proposition d'une solution simple, à la fois écologique et économique en élaborant la synthèse de nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) sur un substrat en aluminium. La solution a été inspirée par la nature, notamment la feuille de Lotus, avec ses propriétés super-hydrophobes permettant de grands angles de contact, des angles de glissement faible et une bonne vitesse de glissement. Notre solution a démontré ses potentialités pour les aspects de super-hydrophobicité avec des meilleurs angles de contact et glissement. À ce propos, après l'application de notre solution à base de nanofils ZnO, la vitesse de glissement a été améliorée par un facteur de plus de 20, les efforts de traînée ont été réduites de plus de 10 fois et le nombre d'accrochage des organismes liés au biofouling a été divisé par 2. Nous avons conduit également une étude de marché sur trois types de peintures industrielles pour le maritime, c'est une étape indispensable pour la référence. Après l'analyse des peintures industrielles, l'avantage a été donnée pour la peinture antifouling à base de silicone, permettant une vitesse de glissement supérieure à notre référence naturelle, "la feuille de Lotus".

**Mots clés :** Super-hydrophobicité, performances hydrodynamiques, ZnO, nanofils, peintures marines, vitesse de glissement, efforts de traînée, corrosion, encrassement.

**Abstract :**

In the maritime field, we face several challenges that require a lot of scientific effort. These challenges are not limited to corrosion, bio-fouling or cavitation, but they also evoke the necessary ecological and economic questions for any proposed solutions. In this research work, we tried to participate in this challenge by proposing a simple, ecological and economical solution, through the development of the synthesis of zinc oxide nanorods (ZnO) on an aluminum substrate. The solution was inspired by nature, especially the Lotus Leaf, with its super-hydrophobic (SH) properties allowing for large contact angles, small sliding angles and good sliding speed. Our solution has demonstrated its potential SH capabilities with better contact and sliding angles. After the application of our ZnO nanorods solution, the sliding speed has been improved by a factor greater than 20, the drag forces have been reduced by more than 10 times and the accumulation attachments of the bio-fouling organisms were divided by 2. Otherwise, we have conducted the essential market study on three types of industrial marine paints. After analyzes, the advantage has been given to the anti-fouling silicone paint with a higher sliding speed than our natural reference the "Lotus Leaf".

**Key words :** Super-hydrophobicity, hydrodynamic performances, ZnO, nanorods, marine paints, sliding speed, drag forces, corrosion, bio-fouling.