



Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Larbi Tébessi -Tébessa-

Faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie

Département : Sciences de la matière

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique

THÈME



***Effet des additifs naturels
sur le revêtement
électrochimique de
l'acier***

Présenté par :

LAOUAR Chaima

LABIDI Nassira

Devant les membres du jury :

- | | | | |
|--------------------|-------|-----------------------------------|--------------|
| ➤ CHABI Kaouthar | M.C.B | Université Larbi Tébessi -Tébessa | Président |
| ➤ SOUDANI Kaouthar | M.A.A | Université Larbi Tébessi -Tébessa | Examinatrice |
| ➤ BOUDIBA Louiza | Pr. | Université Larbi Tébessi -Tébessa | Encadreur |

Promotion : 2021/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département de ... Sciences de la matière.

Filière : ... chimie

Année universitaire 2021/2022



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat
(A joindre obligatoirement avec le mémoire)



Je, soussigné(e)

Nom et prénom : LABIDI NASSIRA

Régulièrement inscrit (e) : Master.

N de carte d'étudiant : 171734024864

Année universitaire : 2021/2022.

Domaine : science de la matière.

Filière : chimie

Spécialité : chimie organique.

Intitulé : effet des additifs naturels sur le revêtement électrochimique de l'acier.

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité, je certifie également que je n'ai ni copié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité de plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année de Master.
- L'exclusion définitive.



Fait à Tébessa, le :

Signature de l'étudiant (e)



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département de *Sciences de la matière.*

Filière : *chimie*

Année universitaire 2021/2022



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat
(A joindre obligatoirement avec le mémoire)



Je, soussigné(e)

Nom et prénom : *Lacourchaïne .*

Régulièrement inscrit (e) : *Master.*

N de carte d'étudiant : *17 17 3402 6544.*

Année universitaire : *2021/2022.*

Domaine : *Science de la matière .*

Filière : *chimie*

Spécialité : *chimie organique .*

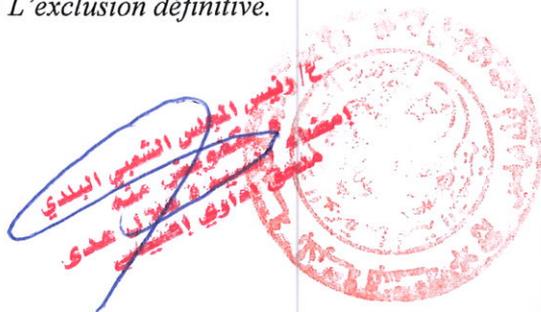
Intitulé : *effet des additifs naturels sur le revêtement électrochimique de l'acier .*

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité, je certifie également que je n'ai ni copié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité de plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année de Master.
- L'exclusion définitive.



Fait à Tébessa, le :

Signature de l'étudiant (e)



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département sciences de la matière

Filière : chimie

Spécialité : chimie organique

Année universitaire : 2021/2022



Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidats (es) :

Nom et prénom du candidat : Laouar Draine et Labidi Nassira

Intitulé du Sujet : Effet des additifs naturels sur le revêtement électrochimique de l'acier

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : Chabbi Kawther

Grade : MCB

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi – Tébessa-

Vu le procès-verbal de soutenance de la thèse sus citée comportant les réserves suivantes :

Néant

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

Quelques fautes d'orthographe

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le :

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

Chabbi Kawther

Remerciements

Nous tenons à remercier tout d'abord Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il nous a donné durant toutes ces longues années.

*Les travaux ayant fait l'objet de ce mémoire de master ont été réalisés aux laboratoires pédagogiques de l'université de Tébessa. On tient à remercier, très chaleureusement notre encadreur **Mme BOUDIBA LOUIZA**, Professeur à l'Université Larbi Tbessi, Tébessa, pour la confiance et l'intérêt qu'elle nous a témoigné tout au long de ce travail, par son aide précieuse et ses conseils pertinents, ses orientations et pour le temps qu'elle nous a consacré pour la réalisation de ce travail ;*

*Madame **CHABI K.** qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury.*

*Madame **SOUDANI K.** d'avoir bien voulu lire et juger ce travail.*

*Un vif remerciement s'adresse au **Dr. HANINI K., Dr. BOUDIBA S., Dr. MANSOURI L., Dr. BOUKHDANA W.** ainsi que Mlle **SOLTANI H.**, pour leurs supports remarquables apportés pour la réalisation de ce travail.*

Nous remercions toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

A tous les chers on vous dit Merci.

LAOUAR & LABIDI



Dédicace

Avant toute chose remercions Allah le tout puissant de nous avoir accordé la force et les moyens afin de pouvoir réaliser ce travail.

À la couronne de ma tête "mon père" pour tous ce qu'il m'a fait, pour son amour, ses encouragements et son soutien moral et financier apporté depuis ma naissance à ce jour. J'implore Dieu, le tout puissant, de lui accorder une bonne santé, une longue vie et beaucoup de bonheur.

À la lumière de mes yeux, et le bonheur de ma vie "ma mère", qui m'a apporté son appui durant toutes mes années d'études, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour elle. Puisse Dieu, le tout puissant la combler de santé, de bonheur et lui procurer une longue vie.

*À mon cher et unique frère "**Mohamed**" qui est présent dans tous mes moments durs par son soutien moral, son aide et son extrême générosité qui ont été pour moi une source de courage, de confiance et de patience. Que Dieu le garde pour nous.*

*À mes gentilles sœurs : **Djamila** et **Laouar Chaima** pour leurs tendresses et leurs permanente présence à mes côtés.*

*Et à mon cher oncle **ABD EL RAZAQ**.*

*A ma chère **Pr. Boudiba Louiza**, avec qui j'ai eu l'honneur de travailler et qui m'a aidé et guidé tout au long de la période de notre travail.*

*À mon cher ami **Nour el houda**, toute la promotion de master 2 chimie 2020/2022.*

Nassira



Dédicace

Avant toute chose remercions Allah le tout puissant de nous avoir accordé la force et les moyens afin de pouvoir réaliser ce travail.

Je dédie ce travail en premier lieu :

*À mes très chers parents : mon père **EL Djemai** qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études et ma mère **M. Boukhatem** la lumière de ma vie, qui m'a donné la tendresse et le courage pour réussir et pour son sacrifice ainsi que leurs soutiens tout au long de mes études.*

*A mes chers frères **Hithem, Oussama, Nour el islem.***

*A mes chères sœurs **Amel, Baraa, Aya**, sans oublier les enfants de ma Sœur **Malak, Yassin, Sidra.***

A tous ceux qui m'ont aidé, au professeur qui a contribué à la réalisation de ce travail :

Pr. Boudiba Louiza.

*A mon cher binôme : **Labidi Nassira.***

*A mes chers amis : **Chames el houda, Anfel, Nour el houda, Khadidja, Nouha.***

A tous mes amis et à toute la promotion de master 2 chimie 2021/2022.

Chaima

ملخص

لحماية الفولاذ من التآكل، يتم استخدام عدة طرق، من بينها الطلاء المعدني. يعتبر الزنك من أكثر المعادن استخدامًا في عملية الطلاء الكهربائي لأنه أكثر اقتصادًا. يتم إضافة الإضافات العضوية إلى الحمامات الإلكتروليتية لتحسين جودة الترسبات (التركيبية والهيئية الخارجية). لهذا الغرض، تم استخدام مستخلصات نبات *Atriplex halimus L.* (الخام، ثنائي كلوروميثان (DCM)، أسيتات الايثيل (AcOEt)، البوتانول (BuOH) و الماء (AQ)) كإضافات طبيعية، أثناء الطلاء الكهربائي بالزنك للفولاذ الصلب (E24-2)، ثم درست في مياه البحر لتقييم ادائها ضد التآكل. تم إجراء اختبار التصاق وحسابات سمك الطبقة المترسبة وقياسات اللمعان لتقييم جودة الرواسب. من ناحية أخرى، تم تقييم مقاومة التآكل للفولاذ المطلّي بالزنك في وجود مستخلصات النبات بواسطة القياسات الكتلية والقياسات الكهروكيميائية. أظهرت النتائج أن عملية الترسيب الكهربائي كانت حساسة لتغير تركيز المادة المضافة ونوع المستخلص ونوع التحريض (مغناطيسي (AM) أو فوق صوتي (AU)). علاوة على ذلك، كانت الركائز المطلية في وجود المستخلصات أكثر مقاومة للتآكل من الركائز المطلية في حالة عدم وجودها. تم الحصول على أفضل النتائج لمستخلص Aq بكفاءة 91.83% ضد التآكل (AM) مع مقاومة للانتشار ومستخلص BuOH بكفاءة 95.78% ضد التآكل (AU).

الكلمات المفتاحية: *Atriplex halimus L.*، مضاف طبيعي، ترسيب كهربائي، تآكل.

Résumé

Pour protéger l'acier de la corrosion, plusieurs méthodes sont utilisées, parmi elles les revêtements métalliques. Le zinc fait partie des métaux les plus utilisés, dans le processus d'électrodéposition, car plus économique. Des additifs organiques sont ajoutés, dans les bains électrolytiques, pour améliorer la qualité des dépôts (structurelle et morphologique). Dans ce but, des extraits de la plante *Atriplex halimus L.* (Brut, dichlorométhane (DCM), acétate d'éthyle (AcOEt), butanol (BuOH) et aqueux (Aq)) ont été utilisés comme additifs naturels, lors de l'électro-zincage de l'acier doux (E24-2), puis étudiés dans l'eau de mer pour évaluer leur performance contre la corrosion. Un test d'adhésion, des calculs de l'épaisseur de la couche déposée et des mesures de la brillance ont été effectués pour évaluer la qualité des dépôts. D'un autre côté, la résistance à la corrosion du substrat plaqué a été évaluée par des mesures gravimétriques et des mesures électrochimiques. Les résultats obtenus ont révélé que le processus d'électrodéposition était sensible à la variation de la concentration de l'additif, du type d'extrait et du type d'agitation (magnétique (AM) ou par ultrasons (AU)). De plus, ces résultats ont montré que les substrats revêtus en présence des extraits étaient plus résistants à la corrosion que les substrats revêtus en leur absence. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour l'extrait Aq avec 91,83% d'efficacité contre la corrosion (AM) en montrant une résistance à la diffusion et pour l'extrait BuOH avec 95,78% d'efficacité contre la corrosion (AU).

Mots clés : *Atriplex halimus L.*, Additif naturel, Électrodéposition, Corrosion.

Abstract

To protect steel from corrosion, several methods are used, among them metallic coatings. Zinc is one of the most used metals in the electroplating process because it is more economical. Organic additives are added to the electrolytic baths to improve the quality of the deposits (structural and morphological). For this purpose, extracts of the plant *Atriplex halimus L.* (Crude, dichloromethane (DCM), ethyl acetate (AcOEt), butanol (BuOH) and aqueous (Aq)) were used as natural additives, during the electro-zinc coating of mild steel (E24-2), then studied in seawater to assess their performance against corrosion. An adhesion test, calculations of the deposited layer thickness and gloss measurements were carried out to assess the quality of the deposits. On the other hand, the corrosion resistance of the plated substrates was evaluated by gravimetric and electrochemical measurements. The obtained results revealed that the electrodeposition process was sensitive to the variation of the additive concentration, the type of extract and the type of agitation (magnetic (AM) or ultrasonic (AU)). Moreover, these results showed that the substrates coated in the presence of the extracts were more resistant to corrosion than the substrates coated in their absence. The best results were obtained for the Aq extract with 91.83% efficiency against corrosion (AM) showing resistance to diffusion and for the BuOH extract with 95.78% efficiency against corrosion (AU).

Keywords: *Atriplex halimus L.*, Natural additive, Electrodeposition, Corrosion.

Liste des figures

	Page
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
Figure I.1 : Corrosion uniforme.....	8
Figure I.2 : Corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).....	8
Figure I.3 : Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube en cuivre.....	9
Figure I.4 : a) Corrosion par crevasse, b) Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.....	9
Figure I.5 : Fissuration par corrosion sous contrainte.....	10
Figure I.6 : Corrosion inter-granulaire d'un inox par HCl.....	10
Figure I.7 : Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable.....	11
Figure I.8 : Revêtement anodique.....	13
Figure I.9 : Revêtement cathodique.....	13
Figure I.10 : Schéma de montage d'une cellule d'électrodéposition.....	14
Figure I.11 : Mécanisme d'action d'un additif par blocage des sites actifs.....	18
Figure I.12 : Mécanisme d'action d'un additif par adsorption réactive.....	18
Figure I.13 : Les aciers.....	21
Chapitre II : Matériels et méthodes	
Figure II.1 : Différentes parties de l' <i>Atriplex halimus L</i>	29
Figure II.2 : Carte géographique du lieu de récolte dans la ville de Tébessa.....	31
Figure II.3 : Produits chimiques (KCl, ZnCl ₂ , H ₃ BO ₃).....	34
Figure II.4 : Plaque d'acier avec la résine sur l'une des faces.....	35
Figure II.5 : Montage d'électrodéposition avec AM.....	37
Figure II.6 : Montage d'électrodéposition avec AU.....	37
Figure II.7 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.....	40
Figure II.8 : Simulation schématique de l'interface électrochimique métal/électrolyte (double couche électrique) et de son circuit électrique équivalent. R_{sol} est la résistance de la solution, R_{ct} est la résistance de transfert de charge, C_{dl} est la capacité de la double couche.....	42
Figure II.9 : Spectre d'impédance idéalisé typique et modèle de circuit équivalent correspondant.....	43

Liste des figures

Figure II.10 : Les électrodes :a) électrode de travail, b) électrode de référence, c) électrode auxiliaire.....	44
Figure II.11 : Dispositif de mesures électrochimiques.....	44
Figure II.12 : Image du Poly Glossmètre.....	45
Figure II.13 : Différents angles de réflexion de la lumière du Poly Glossmètre.....	45
Figure II.14 : Microscope LCD PORTABLE (G1200).....	47
Chapitre III : Résultats et discussions	
Figure III.1 : Rendements des différents extraits de l’Atriplex halimus L.....	50
Figure III.2 : Courbes de vitesse de corrosion de l'acier doux en absence et en présence de diverses concentrations des extraits utilisés comme additifs lors de leur immersion dans l'eau de mer pendant un mois.....	63
Figure III.3 : Courbes de Polarisation potentiodynamique pour l'acier dans l'eau de mer, sans et avec l’ajout, des extraits de notre plante.....	71
Figure III.4 : Courbes de spectroscopie d’impédance électrochimique pour les substrats revêtus, sans et avec l’ajout des extraits.....	76
Figure III.5 : Courbes de polarisation potentiodynamiques pour l'acier doux dans l'eau de mer, sans et avec l’ajout des extraits avec les deux forme d’agitation.....	83
Figure III.6 : Courbes de spectroscopie d’impédance électrochimique pour les substrats revêtus, sans et avec l’ajout des concentrations optimales des extraits de notre plante (avec agitation magnétique (AM) et avec agitation par ultrasons (AU))...	88

Liste des tableaux

	Page
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
Tableau I.1 : Facteurs de corrosion.....	7
Tableau I.2 : Avantages et inconvénients de l'électrodéposition.....	20
Tableau I.3 : Délimitations entre aciers non alliés et aciers alliés.....	21
Chapitre II : Matériels et méthodes	
Tableau II.1 : Répartition des espèces d'Atriplex halimus dans le monde.....	30
Tableau II.2 : Caractéristiques de la zone d'étude.....	31
Tableau II.3 : Teneur en éléments les plus abondants dans l'eau de mer.....	38
Tableau II.4 : Valeurs référentielles de la brillance.....	46
Chapitre III : Résultats et discussions	
Tableau III.1 : Influence du pH sur l'électrozingage de l'acier doux en absence d'additif.....	51
Tableau III.2 : Évaluation de l'électrozingage de l'acier doux en variant les valeurs du courant, en absence d'additifs.....	52
Tableau III.3 : Évaluation de la masse, de l'épaisseur, de l'adhérence et de la brillance de la couche de zinc déposée, en absence et en présence des extraits de l'Atriplex halimus L.....	53
Tableau III.4 : Paramètres de dépôt de la couche de zinc lors de l'utilisation de différentes durées dans le bain à ultrason sans la présence d'extraits de plante.....	60
Tableau III.5 : Comparaison entre les valeurs de la masse déposée, de l'épaisseur et de l'adhérence de la couche de zinc déposée avec AM et AU.....	61
Tableau III.6 : Vitesse de corrosion et efficacité des échantillons électro-déposés contre la corrosion en milieu marin pendant 1 mois.....	66
Tableau III.7 : Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier dans l'eau de mer contenant différentes concentrations des extraits de notre plante.....	73
Tableau III.8 : Paramètres d'impédance et valeurs d'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier revêtu par le zinc (sans et avec addition de différentes concentrations des extraits) dans l'eau de mer.....	80
Tableau III.9 : Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux revêtu en présence des meilleures concentrations des extraits dans l'eau de mer avec AM et AU.....	86
Tableau III.10 : Paramètres d'impédance et valeurs d'efficacité d'inhibition de la corrosion pour les substrats revêtus en présence de différentes concentrations	

Liste des tableaux

d'extraits.....	91
-----------------	----

Liste des schémas

	Page
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
Schéma I.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	12
Chapitre II : Matériels et méthodes	
Schéma II.1: Protocole d'extraction de la plante <i>Atriplex halimus L.</i> par des solvants de polarité croissante.....	33

Liste des abréviations

Symbole	Signification
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
HCl	Acide chlorhydrique
NF EN 10020	Norme française des aciers
Chapitre II : Matériels et méthodes	
mg	Milligramme
Kg	Kilogramme
m	Mètre
cm ²	Centimètre carré
h	Heure
V_{corr}	Vitesse de corrosion
E_{corr}	Potentiel de corrosion
R_p	Résistance de polarisation
I_{corr}	Courant de diffusion
GU	Unité de gloss
MeOH	Méthanol
DCM	Dichlorométhane
AcOEt	Acétate d'éthyle
n-BuOH	n-butanol
ZnCl ₂	Chlorure de zinc
KCl	Chlorure de potassium
H ₃ BO ₃	Acide borique
NaOH	Hydroxyde de sodium
E24-2	EURONORME, 24-2 indiquant la limite d'élasticité minimale de l'acier E25-2
pH	Potentiel d'hydrogène
ASTM D 523	Standard Test Method for Specular Gloss
ASTM D 2457	Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics
BS 3900	Methods of test for paints
NF EN ISO 2813	Norme française de la brillance des acier
DIN 67530	Reflectometer as a means for gloss assessment

Liste des abréviations

	of plane surfaces of paint coatings and plastics
ASTM D3359	Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test
Chapitre III : Résultats et discussions	
I	Courant
A	Ampère
g/l	Gramme par litre
tours/s	Tours par seconde
g	Gramme
min	Minute
mg cm ⁻² h ⁻¹	Milligramme par centimètre carré par heure
Ω.cm ²	Ohm par centimètre carré
mV.Dec ⁻¹	Millivolt par décade
mm/y	Millimètre par an (year)
mV/SCE	Millivolt par rapport à l'électrode au calomel saturé
mA.cm ⁻²	Milliampère par centimètre carré
μF.cm ⁻²	Micro Faraday par centimètre carré
SE	Sans extrait
EBuOH	Extrait butanolique
EDCM	Extrait dichlorométhane
EAcOEt	Extrait acétate d'éthyle
EBrut	Extrait brut
EAq	Extrait aqueux
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
AU	Agitation par ultrasons
AM	Agitation magnétique
ASTM A879	Standard Specification for Steel Sheet, Zinc Coated by the Electrolytic Process for Applications Requiring Designation of the Coating Mass on Each Surface
ASTM B633	Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Zinc on Iron and Steel

Liste des abréviations

ملخص

Résumé

Abstract

Listes des figures

Liste des tableaux

Liste des schémas

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Références bibliographiques.....3

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Introduction.....5

I.1. Corrosion.....5

I.1.1. Définition de corrosion.....5

I.1.2. Réaction de corrosion.....5

I.1.3. Processus de la corrosion.....6

I.1.3.1. Corrosion chimique (sèche).....6

I.1.3.2. Corrosion électrochimique (humide).....6

I.1.3.3. Corrosion bactérienne (biochimique).....6

I.1.4. Facteurs de corrosion.....6

I.1.5. Différents formes de corrosion.....7

I.1.5.1. Corrosion uniforme (généralisée).....7

I.1.5.2. Corrosion localisée.....8

I.2. Méthodes de protection contre la corrosion.....11

I.2.1. Protection électrochimique.....11

I.2.2. Protection par inhibiteurs.....11

I.2.3. Protection par revêtements.....12

Sommaire

I.2.3.1. Revêtements non métalliques.....	12
I.2.3.2. Revêtements métalliques.....	12
I.3. Electrodéposition.....	13
I.3.1. Bref historique de l'électrodéposition et définition.....	14
I.3.2. Principe de l'électrodéposition.....	14
I.3.3. Mécanismes de l'électrodéposition.....	14
I.3.4. Cinétique de l'électrodéposition.....	15
I.3.5. Paramètres d'électrodéposition.....	15
I.3.5.1. Paramètres de fonctionnement.....	16
I.3.5.2. Paramètres de bain.....	17
I.3.6. Les additifs des bains électrolytiques.....	18
I.3.6.1. Classification des additifs.....	18
I.3.6.2. Additifs à base des plantes.....	19
I.3.7. Avantages et inconvénients de l'électrodéposition.....	20
I.4. L'acier.....	20
I.4.1. Définition de l'acier.....	20
I.4.2. Les différentes classes des aciers.....	21
I.4.3. Application des aciers.....	23
Références bibliographiques.....	24
Chapitre II : Matériels et méthodes	
II.1. Matériel végétal.....	29
II.1.1. Présentation de l'Atriplex halimus L.....	29
II.1.2. L' Atriplex halimus dans le monde.....	30
II.1.3. Situation géographique.....	30
II.1.4. Récolte et séchage.....	31
II.1.5. Extraction de l' Atriplex halimus L.....	31
II.2. Matériaux d'électrodéposition.....	33

Sommaire

II.2.1. Produits chimiques.....	33
II.2.2. Matériel utilisé.....	34
II.2.3. Préparation des substrats.....	35
II.2.4. Bain électrolytique.....	35
II.2.5. Dispositif expérimental pour l'élaboration des dépôts.....	36
II.2.5.1. Avec AM.....	36
II.2.5.2. Avec AU.....	37
II.2.6. Milieu corrosif.....	37
II.3. Méthodes.....	38
II.3.1. Optimisation des paramètres de revêtement.....	38
II.3.2. Évaluation de l'inhibition de la corrosion.....	38
II.3.2.2. Étude gravimétrique.....	38
II.3.2.3. Techniques électrochimiques.....	39
II.3.2.3. Mesures électrochimiques.....	43
II.4. Analyses des dépôts.....	44
II.4.1. Mesure de la brillance.....	44
II.4.2. Épaisseur de revêtement.....	44
II.4.3. Adhérence.....	46
II.4.4. Morphologie.....	46
Références bibliographiques.....	48
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Rendements des extractions	50
III.2. Electrodéposition.....	50
III.2.1. Optimisation des paramètres de revêtement.....	50
III.2.2. Étude de l'effet des extraits de l' <i>Atriplex halimus L.</i> comme additifs dans les bains de zincage de l'acier doux E24-2 sous agitation magnétique	53
III.2.3. Effet de l'Agitation par bain à Ultrason (AU) dans l'électrodéposition.....	60

Sommaire

III.2.3.1. Optimisation des paramètres de revêtement par AU.....	60
III.2.4. Étude de l'effet des extraits de <i>Atriplex halimus L.</i> comme additifs dans les bains de zincage de l'acier doux avec AU.....	61
III.3. Évaluation de l'inhibition de la corrosion.....	63
III.3.1. Pour les aciers électro-déposés avec le zinc sans et avec les extraits sous AM.....	63
III.3.2. Aciers électro-déposées avec le zinc sans et avec les extraits sous l'agitation par bain à Ultrason (AU).....	82
Références bibliographiques.....	91
Conclusion générale	92

Introduction
Générale

Introduction générale

Dans l'industrie mondiale, l'utilisation des aciers comme matériaux, dans différents domaines, est très répandue à cause de sa disponibilité, de sa facilité de fabrication et de modelage ainsi que son faible coût. En revanche, ils sont très corrodables au contact de l'air et de l'eau ainsi que d'autres espèces, telles que les chlorures et les sulfates [1-4]. Le matériel et les infrastructures en acier ou d'autres matériaux subissent donc des pertes de leurs propriétés mécaniques initiales (diminution de l'épaisseur, perforation, fissuration, etc.), ce qui peut conduire à un arrêt de production, au remplacement des équipements et des pièces corrodées, à des accidents et des risques de pollutions, avec des répercussions économiques et écologiques importantes [5].

La corrosion affecte donc la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [6], citons par exemple les raffineries de pétrole, et les usines de dessalement d'eau de mer, ainsi que certaines installations utilisant les métaux ou les alliages de métaux.

La protection de ces matériaux contre ce phénomène naturel peut se faire de différentes manières, telles que les revêtements métalliques et non métalliques, le choix approprié des matériaux, l'ajout d'inhibiteurs, la protection électrochimique, etc. [7]. L'électrodéposition constitue l'une des meilleures méthodes de protection des matériaux qui peut prolonger leur durée de vie et améliorer leur aspect esthétique extérieur [8].

Le principe de l'électrodéposition est basé sur l'application d'un courant continu pour réduire les espèces électro-actives, conduisant à la formation d'une couche cohérente sur le substrat à protéger (cathode) [9]. Le développement de revêtements nécessite l'ajout de petites quantités de substances organiques dans les bains électrolytiques, qui conduirait à des changements plus ou moins importants dans la morphologie des dépôts obtenus (dépôt lisse, brillant, compacte, adhérent, etc.). Il existe différentes classes d'additifs organiques, qui peuvent agir soit comme des agents : mouillants, affineurs, nivelant, brillanters, etc. [10]. Cependant, l'utilisation d'additifs synthétiques présente de nombreux inconvénients, la raison pour laquelle la tendance des recherches actuelles se concentre sur la substitution de ces additifs synthétiques par des produits naturels moins chers, biodégradables et efficaces, tels que les extraits de plantes [11-15].

Introduction générale

Pour cela, notre contribution se porte sur l'évaluation des performances de différents extraits de la plante « *Atriplex halimus L.* » communément appelé « Gtaf » (Brut, dichlorométhane (DCM), acétate d'éthyle (AcOEt), n-butanol (BuOH) et aqueux (Aq)), utilisés comme additifs dans des bains électrolytiques d'électro-zincage de l'acier doux E24-2, pour l'amélioration de sa résistance à la corrosion.

Ce travail est donc subdivisé en trois chapitres précédé d'une introduction générale :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique de la corrosion, des méthodes de protection contre la corrosion, de généralités sur le procédé d'électrodéposition et sur les aciers.
- Le deuxième chapitre présente les procédés expérimentaux de notre travail, où on décrit les méthodes d'obtention des différents extraits de l'*Atriplex halimus L.*, les différentes méthodes électrochimiques et non électrochimiques employées pour l'évaluation de l'effet de ces extraits dans l'électrodéposition puis contre la corrosion.
- Le troisième chapitre de ce mémoire est consacré à l'interprétation et à la discussion de tous les résultats obtenus sur l'effet de l'ajout des extraits de notre plante comme additifs dans les bains de chlorure pour l'électro-zincage d'un acier doux avec deux forme d'agitations (agitation magnétique (AM) et agitation par ultrasons (AU)) comme étude comparative de la qualité des dépôts de zinc d'une part, et d'autre part, de la résistance du dépôt de zinc contre la corrosion.

Nous terminerons par une conclusion générale qui résumerait les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] Atmani, F.; Lahem, D.; Poelman, M.; Buess-Herman, C.; Olivier, M.-G., Mild steel corrosion in chloride environment: effect of surface preparation and influence of inorganic inhibitors. *Corrosion engineering, science and technology* 2013, 48 (1), 9-18.
- [2] Cramer, S.; Covino Jr, B.; ASM, H. V., 13B: Corrosion: Materials. ASM International: United States of America. 2005.
- [3] Pourbaix, M., Atlas des équilibres électrochimiques en solution (Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution). Gauthier-Villars, Paris 1963, 644, 312-313.
- [4] Zhang, X.; Xiao, K.; Dong, C.; Wu, J.; Li, X.; Huang, Y., In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl^- and SO_4^{2-} . *Engineering Failure Analysis* 2011, 18 (8), 1981-1989.
- [5] Nouredine, D., Propriétés inhibitrice des extraits de deux plantes de la famille des apiaceae vis-a-vis de la corrosion de l'acier A283 Gr-C destiné pour la fabrication des réservoirs de stockage des hydrocarbures. Thèse de doctorat. 2017.
- [6] Hussin, M. H.; Kassim, M. J., The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl. *Materials Chemistry and Physics* 2011, 125 (3), 461-468.
- [7] Harzallah, W. Préparation et caractérisation de dépôts composites électrodéposés en présence d'inhibiteurs organiques. Mémoire de master. Université Mohamed Khider-Biskra. 2006.
- [8] Sameh, B.; Baya, B.; Louiza, B.; Soraya, H.; Hatem, B.; Merzoug, B., Corrosion inhibition impact of *Pyracantha coccinea* M. Roem extracts and their use as additives in zinc electroplating: Coating morphology, electrochemical and weight loss investigations. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2021, 121, 337-348.
- [9] Rajendran, S.; Nguyen, T. A.; Kakooei, S.; Yeganeh, M.; Li, Y., Corrosion Protection at the Nanoscale. Elsevier: 2020.
- [10] Belbah, H. Étude de l'effet des polyphénols du *Daphne gnidium* L. sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel. Mémoire de master. 2018.
- [11] Alsultani, K. F.; Tajaldeen, L. M., Investigation of pineapple as addition on the electrode position of $\text{Zn-nAl}_2\text{O}_3$ on carbon steel in acidic medium. *International journal of chemical Engineering and applications* 2016, 7 (2), 146.

Introduction générale

[12] Loto, C.; Olofinjana, A.; Loto, R., Effect of Manihot esculenta c. leaf extract additive on the zinc electroplating on mild steel in acid chloride solution. International Journal of Electrochemical Science 2014, 9, 3746-3759.

[13] Loto, C. A., Synergism of Saccharum officinarum and Ananas comosus extract additives on the quality of electroplated zinc on mild steel. Research on Chemical Intermediates 2014, 40 (5), 1799-1813.

[14] Belbah, H.; Amira-Guebailia, H.; Affoune, A.; Djaghout, I.; Houache, O.; Al-Kindi, M., Effect of a Natural Brightener, Daphne gnidium L. on the Quality of Nickel Electroplating from Watts Bath. Journal of New Materials for Electrochemical Systems 2016, 19 (2).

[15] Karima, H., Inhibition de la Corrosion D'un Acier Au Carbone Par Les Plantes Taxus Baccata Et Cedrus Atlantica Et Leurs Utilisations Comme Additives Dans Les Bains D'électrodéposition. Thèse de doctorat. 2020.

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

I. Introduction

La corrosion des métaux ou des alliages métalliques est un phénomène qui provoque leur dégradation, en présence de réactifs chimiques ou de conditions atmosphériques, pour les transformer en leur état d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable de trouvant dans la nature [1].

Le phénomène de corrosion cause de grandes pertes économiques et des dégâts environnementaux, en provoquant la destruction des structures métalliques, des bateaux et navires, etc. Il faut donc intervenir pour ralentir ou stopper la progression de ce phénomène, par une ou plusieurs méthodes de protection. Ces dernières dépendent du contexte ou du niveau de performance requis [2].

I.1. Corrosion

I.1.1. Définition de corrosion

La corrosion d'un matériau est sa dégradation ou l'altération de ses propriétés mécaniques sous l'effet de son milieu environnant, qui peut être le sol, l'air, l'eau, etc.

La corrosion est un phénomène très complexe. C'est une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal /environnement. Ce phénomène naturel dégrade les métaux pour les rendre à leur état d'oxyde sous l'influence du milieu corrosif [3].

I.1.2. Réaction de corrosion

La corrosion des métaux fait intervenir une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un oxydant de son environnement selon la réaction suivante [4] :



Ces réactions électrochimiques se produisent à l'interface métal/solution avec un échange d'électrons avec des espèces chimiques comme suit [5] :

- Réaction anodique de dissolution du métal (M)



- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (Ox)

Chapitre I : Synthèse bibliographique



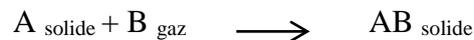
I.1.3. Processus de la corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion.

I.1.3.1. Corrosion chimique (sèche)

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal ou un alliage) et une phase gazeuse (O_2 , CO_2 , etc.) sans intervention du passage d'un courant électrique.

La réaction qui se produit est de la forme :



Exemple : $2\text{Fe} + 3/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (à haute température).

Ce type de corrosion est souvent accompagné de la corrosion électrochimique [6].

I.1.3.2. Corrosion électrochimique (humide)

Elle se produit lorsque le matériau présente des hétérogénéités. Ces dernières se trouvant à la surface du métal par exemple ou dans le milieu corrosif, représentent des micro-anodes (zones attaquées) et des micro-cathodes (une ou plusieurs réactions de réduction), formant des micro-piles où circule un courant électrique [7].

I.1.3.3. Corrosion bactérienne (biochimique)

Dans ce cas, les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de substances provenant de leur métabolisme sur le matériau, soit en accélérant un processus existant, soit en créant des conditions favorables à ce processus. C'est un cas particulier de la corrosion électrochimique entre un métal et une phase aqueuse [8].

I.1.4. Facteurs de corrosion

Les facteurs qui influent sur la corrosion des matériaux peuvent être classés en quatre groupes principaux comme le montre le tableau I.1.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Facteurs de corrosion [9,10] :

Type de facteur			
Facteur lié au milieu	Facteur lié au métal	Facteur définissant le mode d'emploi	Facteur dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif oxydant. - Teneur en oxygène et autre gaz dissous. - Résistivité du milieu. - Acidité du milieu, température et pression. -Présence de bactéries. -Vitesse d'écoulement. 	<ul style="list-style-type: none"> -Homogénéité du métal. -Composition de l'alliage. -Tendance à la passivation. -Impuretés. -Traitement thermique et mécanique. 	<ul style="list-style-type: none"> -Etat de surface. -Forme des pièces. -Emploi d'inhibiteurs. -Procédés d'assemblage (assemblage sous tension, couplage galvanique, etc.). 	<ul style="list-style-type: none"> -Fatigue. -Dégradation des revêtements protecteurs.

I.1.5. Différentes formes de corrosion

Les matériaux se corrodent de différentes manières selon la nature du métal et les conditions environnementales. Selon la forme et l'emplacement de la corrosion, elle peut être générale ou localisée et elles sont causées, par l'hétérogénéité de la surface du métal [11, 12].

I.1.5.1. Corrosion uniforme (généralisée)

C'est la dissolution quasi uniforme de toute la surface d'un matériau, qui est attaquée à la même vitesse et en même temps, par le milieu corrosif. La conséquence de ce type de corrosion est une diminution régulière de l'épaisseur du matériau (Figure I.1).

Chapitre I : Synthèse bibliographique



Figure I.1 : Corrosion uniforme [1].

I.1.5.2. Corrosion localisée

La Corrosion localisée intervient sur des sites discrets de la surface d'un matériau exposé à un environnement corrosif. Elle s'établit par hétérogénéité, soit du métal, soit du milieu, soit des conditions physico-chimiques présentes à l'interface. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. La corrosion localisée comporte plusieurs classes [13] :

a. Corrosion sélective

Cette corrosion implique la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage, si il est homogène, ou de l'une de ses phases, si il est polyphasé, conduisant ainsi à la formation de petits trous sur le matériau. La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton est l'exemple le plus connu (Figure I.2).



Figure I.2 : Corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

b. Corrosion galvanique

Lorsque deux métaux ou alliages métalliques sont en contact dans un milieu corrosif, ils forment une "pile" accélérant la dégradation du métal le moins résistant [14] (Figure I.3).



Figure I.3 : Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube en cuivre.

c. Corrosion caverneuse

Ce type de corrosion est généralement obtenu en présence de petits volumes de solutions stagnants dans : les trous, sous les dépôts, à l'interface des joints, les fissures, etc. C'est une attaque électrochimique avec plusieurs réactions secondaires consécutives. La corrosion par crevasse découle de la corrosion caverneuse (Figure I.4).

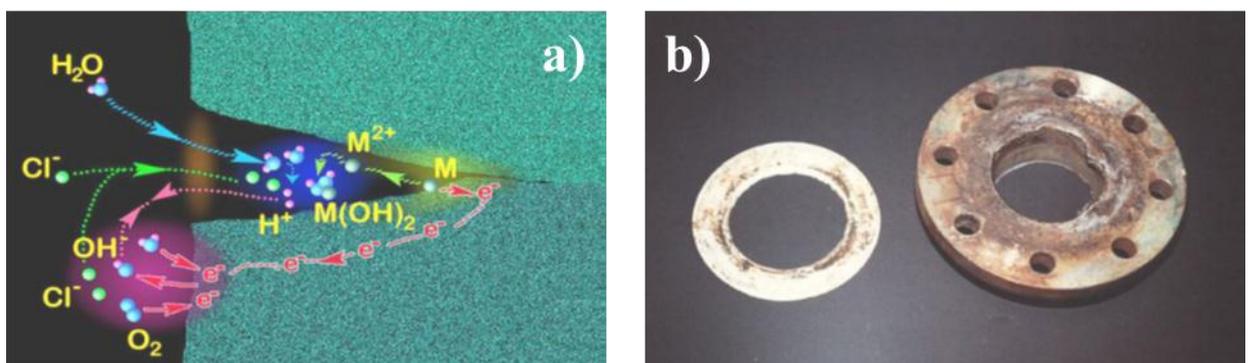


Figure I.4 : a) Corrosion par crevasse, b) Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

d. Corrosion sous contrainte

Lorsque le matériau subit des contraintes mécaniques et s'expose à des réactions électrochimiques, il se produit une fissuration qui conduira à une corrosion sous l'effet de la fatigue (Figure I.5) [15].

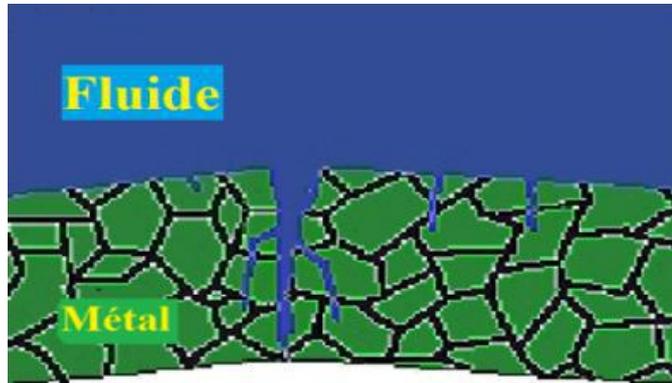


Figure I.5 : Fissuration par corrosion sous contrainte.

e. Corrosion inter-granulaire

Elle apparaît lors d'une attaque localisée aux joints de grains du matériau. L'hétérogénéité des joints de grains et l'existence d'un milieu corrosif favorisent le développement de cette forme de corrosion. Exemple : corrosion d'un inox en milieu acide (Figure I.6).

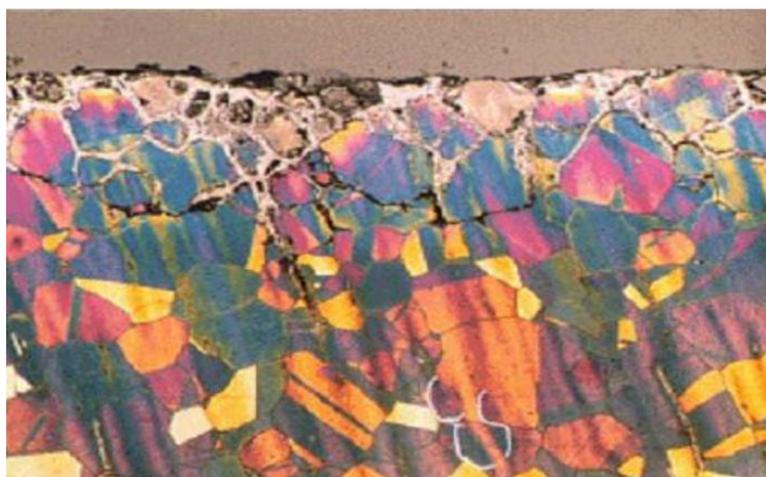


Figure I.6 : Corrosion inter-granulaire d'un inox par HCl [16].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

f. Corrosion par piqûre

Il s'agit d'attaques très ponctuelles, généralement liées à la création de petites anodes à côté de grandes cathodes [16]. Le métal se dissout rapidement à des endroits discrets de la surface, alors que le reste de la surface reste intact. La figure I.7 montre ce type de corrosion sur une cuve en acier inoxydable [17].



Figure I.7 : Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable.

I.2. Méthodes de protection contre la corrosion

Pour protéger les matériaux contre la corrosion, plusieurs méthodes sont utilisées, en plus du choix des matériaux, de leur forme et de leurs propriétés mécaniques et physiques. Ces protections engendrent des frais supplémentaires [18]. On peut citer :

I.2.1. Protection électrochimique

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle [19]. On distingue deux méthodes de protection:

- ❖ La protection cathodique.
- ❖ La protection anodique.

I.2.2. Protection par inhibiteurs

Un inhibiteur est une substance ajoutée, en petites portions, au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau à protéger [20]. Ils peuvent être utilisés dans les milieux acides, les eaux salines, etc. On peut les classer comme suit (Schéma I.1) [21] :

Chapitre I : Synthèse bibliographique

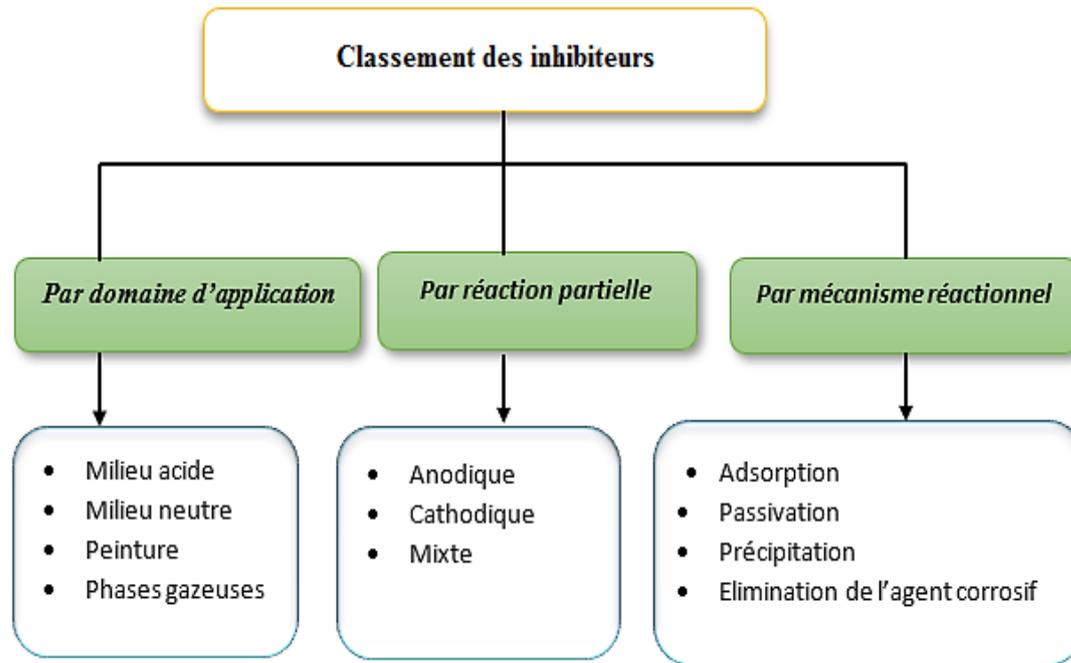


Schéma I.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

I.2.3. Protection par revêtements :

I.2.3.1. Revêtements non métalliques

Les revêtements non métalliques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles [22] :

- ❖ Les peintures et vernis.
- ❖ Les bitumes.
- ❖ Les composés polymériques.

I.2.3.2. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment utilisés pour protéger les matériaux contre la corrosion. Outre leurs effets anticorrosifs, ils sont aussi utilisés pour la décoration. On peut citer les revêtements de chrome et de nickel [23] comme exemples. Il y a deux types de revêtements métalliques :

a. Le revêtement anodique

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement par le zinc), qui consiste à couvrir la surface d'un métal par une couche de zinc. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et le zinc se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base (Figure I.8). Le métal reste

Chapitre I : Synthèse bibliographique

protégé tant qu'il y a une quantité suffisante de revêtement, donc l'épaisseur de ce dernier, joue un rôle important dans ce phénomène [24].

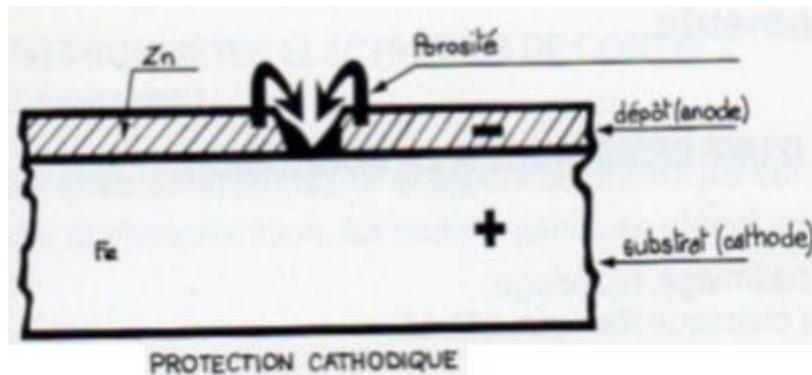


Figure I.8 : Revêtement anodique [24].

b. Le revêtement cathodique

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger (dépôt d'un métal moins réducteur). C'est le cas d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique" (Figure I.9). Dans ce cas, la continuité du revêtement est primordiale [24].

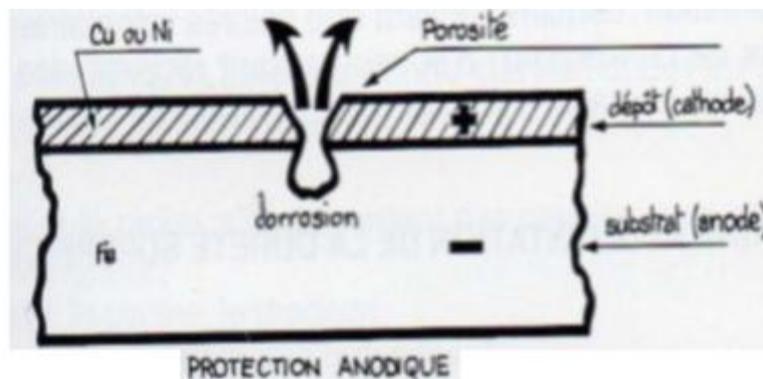


Figure I.9 : Revêtement cathodique [24].

I.3. Electrodeposition

I.3.1. Bref historique de l'électrodeposition et définition

L'électrodeposition a été étudiée et employée pendant plus de 200 ans, depuis qu'elle a été utilisée en 1805 par Luigi Brugnatelli, pour former des couches décoratives et protectrices [25]. C'est seulement dans les 75 dernières années, avec l'apparition de la microscopie électronique [26], que l'électrodeposition s'est étendue dans l'étude des

Chapitre I : Synthèse bibliographique

propriétés nano-structurelles des dépôts [27, 28]. Plus récemment, l'électrodéposition a été utilisée pour l'électroformage [29], les dispositifs d'enregistrement magnétiques à haute densité [30], la micro-fabrication électrochimique [31] et la nano-fabrication [32].

L'électrodéposition consiste à déposer une couche métallique sur un substrat conducteur, en présence d'un bain électrolytique contenant les ions de métal à déposer et une source de courant (Figure I.10). L'électrodéposition a plusieurs avantages : simplicité de mise en œuvre, peu coûteuse, gamme de températures étendue et possibilité de géométries complexes. Les revêtements par électrodéposition confèrent aux matériaux revêtus de nouvelles propriétés, telles que : la protection contre la corrosion, la brillance, la rugosité, etc.

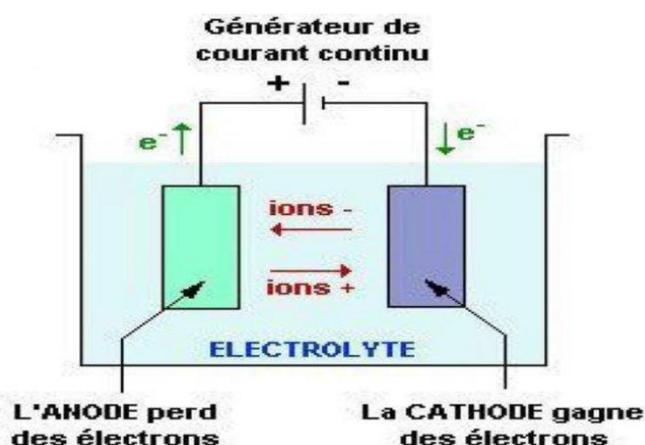


Figure I.10 : Schéma de montage d'une cellule d'électrodéposition.

I.3.2. Principe de l'électrodéposition

La déposition d'un métal sur une surface solide S , par électrodéposition, est un processus électrochimique, en quelques étapes, conduisant à la réduction des espèces dissoutes M^{Z+} , en atomes métalliques M , et à l'incorporation de ces atomes dans le réseau cristallin du substrat selon la réaction globale suivante : [33]



I.3.3. Mécanismes de l'électrodéposition

A un potentiel donné, il est alors possible de déposer un métal sur une électrode métallique, si l'électrolyte contient un sel de ce métal. Il est généralement admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires, dont les principales sont décrites ci-dessous [34, 35].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

a. Transport de masse

Dans ce processus, les substances consommées ou produites durant la réaction à l'électrode sont transportées de l'électrolyte vers la surface de l'électrode ou de la surface vers l'électrolyte. Le transport des ions en solution peut résulter de :

- **La diffusion** qui est un déplacement d'espèces chargés ou non sous l'effet d'un gradient de concentration.
- **La migration** qui est un transport d'espèces chargées, créé par un gradient de potentiel électrique.
- **La convection** est un déplacement forcé ou naturel de fluide [36].

b. Transfert de charge

C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double couche [37].

On schématise le mécanisme de transfert de charge à l'interface électrode-solution comme suit : $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$ (Adsorbé à la surface) [38].

I.3.4. Cinétique de l'électrodéposition

Le paramètre mesurable qui détermine la vitesse de l'électrodéposition est la densité du courant cathodique. La relation qui lie la densité de courant au potentiel de l'électrode permet d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Chacune des étapes du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique [39, 40].

I.3.5. Paramètres d'électrodéposition

On peut citer parmi les différents paramètres d'électrodéposition :

I.3.5.1. Paramètres de fonctionnement

a. Nature du substrat

L'état de surface du substrat et sa rugosité conditionnent la tenue à la corrosion. Généralement, à protection identique, plus une surface est rugueuse, plus elle nécessite un dépôt épais [41].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

b. Densité de courant

Lorsque la densité de courant augmente, la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il y a augmentation de la vitesse de diffusion des ions [42]. Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. Au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger.

c. Agitation de l'électrolyte [43].

Au cours de l'électrodéposition, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour :

- Provoquer le départ des bulles de gaz à la surface du dépôt et qui peuvent induire des piqûres sur le matériau,
- Uniformiser les concentrations pour obtenir un dépôt continu et régulier,
- Faciliter la diffusion des ions qui va s'opposer à l'épuisement de la couche de diffusion.

L'agitation peut être magnétique ou par ultrasons.

d. Température

L'augmentation de la température agit directement sur la vitesse de formation et la croissance des cristaux ainsi que sur la vitesse de diffusion. Ce facteur exerce une influence sur la vitesse de décomposition de certains sels en augmentant leur solubilité [44]. Elle va augmenter les densités de courant et donc la vitesse de formation du dépôt [45, 46].

I.3.5.2. Paramètres de bain

a. Concentration de l'électrolyte

En général, lorsque la concentration augmente, il y a une meilleure micro-cristallisation, mais lorsqu'elle diminue, il se forme des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre d'ions augmente, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt de grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure d'étain, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration

Chapitre I : Synthèse bibliographique

dépasse une certaine valeur, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [47].

b. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir de sels simples. Par exemple, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, le nitrate d'argent : $AgNO_3$) forme de longues aiguilles fines, alors qu'avec des solutions de complexe d'argent cyanurés, on obtient un dépôt très compact et très adhérent [8].

Les réactions cathodiques et anodiques qui ont lieu durant l'électrolyse donnent des variations de pH, il faut donc contrôler ce paramètre régulièrement. L'augmentation du pH au niveau de la cathode, entraîne la formation d'hydroxydes nuisibles à la qualité du dépôt. Donc, il faut maintenir le pH constant à l'aide de solutions tampons [49].

c. Additifs

Les bains électrolytiques contiennent, outre les espèces métalliques à réduire et les sels minéraux, des additifs organiques ou inorganiques. Malgré leurs faibles concentrations dans les bains, le rôle des additifs est déterminants, ils favorisent ou inhibent la réduction des espèces électro-actives, en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance, ce qui permet de maîtriser le procédé d'électrodéposition et donc les propriétés finales des dépôts [50-52].

I.3.6. Les additifs des bains électrolytiques

Les additifs agissent sur la morphologie des dépôts. Chacun d'eux possède sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu environnant. Ils influent sur la cinétique de la réaction selon trois types de mécanismes [41].

- **Blocage de surface**

L'additif va s'adsorber sur la surface métallique, et bloquer certains sites de transfert de charge [53], ce qui implique une modification de l'aire de la surface à déposer. La réduction des ions métalliques s'effectue sur une aire plus faible, sans pour autant modifier la constante cinétique (Figure I.11).

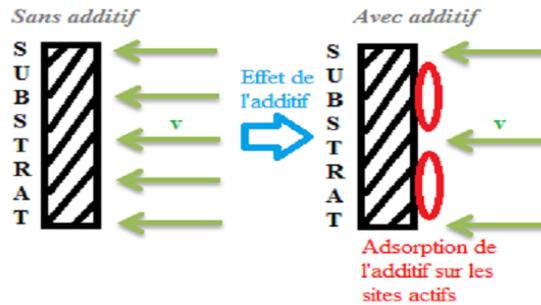


Figure I.11 : Mécanisme d'action d'un additif par blocage des sites actifs.

Ce paramètre est fonction de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface (pour des raisons géométriques, électroniques, etc.), du pH, du potentiel imposé, de la température, etc.

- **Adsorption réactive**

Lors de cette étape, il y a adsorption de l'additif à la surface du substrat, ce qui modifie la cinétique de réaction de certains sites (Figure I.12). L'additif agit principalement sur la constante de cinétique notée V' soit en modifiant le potentiel d'Helmholtz, soit en modifiant la tension de surface à l'interface du substrat, soit par effet de catalyse (effet de pontage) [53].

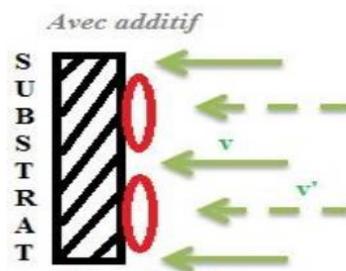


Figure I.12 : Mécanisme d'action d'un additif par adsorption réactive.

- **Complexation en solution**

Les additifs complexants peuvent, dans certains cas faciliter l'adsorption de l'ion métallique à la surface de la cathode, agissant comme un pont ionique; le transfert d'électron peut alors se faire sans l'étape de décomplexation [41, 53].

I.3.6.1. Classification des additifs

Les additifs peuvent être classés en trois catégories : agents mouillants, affineurs-brillanteurs et agents nivelants, en fonction de leurs effets sur les dépôts.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

a. Agents mouillants

L'utilisation de surfactants (agents mouillants) comme additifs, permet de modifier la tension superficielle de la cathode ou bien de nettoyer la surface de celle-ci, en supprimant les espèces bloquantes (impuretés, bulles de H₂, etc.). Lors de l'évacuation des bulles de gaz, les risques de piqûres et d'incorporation d'hydrogène sont diminués, ce qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques du dépôt. On peut citer comme exemples de surfactants : le laurylsulfate de sodium ou l'acide polyfluorosulfonique [50]. Ces composés forment un film hydrophobe à la surface de la cathode, ce qui permet de bloquer les ions hydrophiles [53]. Les ions hydratés sont alors plus facilement réduits à la surface de la cathode.

b. Affineurs-brillanteurs

La brillance est l'une des qualités les plus recherchées, parmi d'autres, dans un dépôt électrolytique surtout pour les revêtements décoratifs. La plupart des additifs se manifestent par une interaction avec la surface cathodique par le phénomène d'adsorption, surtout pour les métaux de transition, où les composés actifs sont presque toujours des molécules organiques insaturées [54-55].

Dans d'autres cas, ces affineurs-brillanteurs sont des agents complexant qui forment un complexe avec l'ion métallique, diminuant ainsi, la concentration en ions métalliques libres, ce qui permet de décaler le potentiel de réduction dans le domaine cathodique et donc d'augmenter la surtension et la vitesse de germination, pour obtenir un affinement de la microstructure. Ce phénomène pourrait être comparé à une inhibition [50].

c. Nivelants

Ces additifs permettent l'élimination des irrégularités de surface et inhiber certains sites présents sur la cathode. La vitesse de cristallisation augmente dans les trous (surface concave) et diminue sur les bosses (surface convexe), on appelle cet effet ; effet nivelant [50, 56, 57].

I.3.6.2. Additifs à base des plantes

Les additifs synthétiques sont très utilisés dans les bains électrolytiques. La plupart de ces substances sont toxiques et très dangereux pour l'être humain et l'environnement. On peut citer, comme exemples, le furfurale et la thiourée, qui sont des additifs très toxiques utilisés dans les bains de zincage [58]. La toxicité de ces composés, a poussé les

Chapitre I : Synthèse bibliographique

scientifiques à remplacer ces produits par d'autres à base des plantes présentant de bonnes qualités de dépôt et de résistance à la corrosion [69].

I.3.7. Avantages et inconvénients de l'électrodéposition

Le tableau I.2 résume la plupart des avantages et des inconvénients de l'électrodéposition.

Tableau I.2 : Avantages et inconvénients de l'électrodéposition [60].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">❖ Rentable (économique).❖ Équipement simple et peu coûteux.❖ Possibilité de dépôt sur de grandes surfaces et des surfaces irrégulières.❖ Haute pureté des métaux déposés.❖ Contrôle précis du processus assuré par le réglage de plusieurs paramètres.❖ Épaisseur de revêtement étroitement définie.❖ Dépôt continu.❖ Facile à automatiser.❖ Basse température de traitement.	<ul style="list-style-type: none">❖ Il nécessite un contact électrique tout au long du processus.

I.4. L'acier

I.4.1. Définition de l'acier

Un acier (Figure I.13) est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone dans des proportions comprises entre 0.02 % et 2 % en masse de carbone [61]. C'est un matériau usuel, présentant la plus grande résistance pour une faible section [62].

Chapitre I : Synthèse bibliographique



Figure I.13 : Les aciers.

I.4.2. Les différentes classes des aciers

On peut classer les aciers en plusieurs groupes correspondant à différentes particularités de composition ou d'emploi (norme NF EN 10020).

a. Aciers non alliés et aciers alliés

Les limites des teneurs en éléments d'alliages qui séparent le domaine des aciers non alliés du domaine des aciers alliés sont indiquées dans le Tableau I.3. Un acier est considéré comme allié dès qu'une de ces limites est atteinte [63].

Tableau I.3 : Délimitations entre aciers non alliés et aciers alliés [63].

Élément spécifié	Limite %	Élément spécifié	Limite %
Al	0.3000	Ni	0.3000
B	0.0008	Si	0.6000
Cr	0.3000	Ti	0.0500
Cu	0.4000	V	0.1000
Mn	1.6500	W	0.3000
Mo	0.0800	Zr	0.0500
Nb	0.0600	Autres (excepté C, P,	0.1000

Chapitre I : Synthèse bibliographique

		S, N)	
--	--	-------	--

- **Aciers de qualité**

Les aciers de qualité sont des aciers pour lesquels il existe, par exemple, des exigences de propriétés spécifiées de ténacité, de grosseur de grain et/ou de formabilité [63].

- **Aciers spéciaux**

Les aciers spéciaux présentent, par rapport aux aciers de qualité, une plus grande pureté, notamment vis-à-vis des inclusions non métalliques. Ils sont généralement destinés à un traitement thermique [63].

- **Aciers inoxydables [63].**

Les aciers inoxydables sont des aciers contenant au minimum 10.5% de chrome et au maximum 1.2 % de carbone. Ils peuvent être :

- Résistant à la corrosion;
- Résistant à l'oxydation à chaud;
- Résistant au fluage.

b. Les aciers au carbone

L'addition de carbone augmente la résistance à la traction, à la dureté et à la corrosion, mais diminue la ductilité et la malléabilité. Même en très petites quantités, le carbone modifie grandement la résistance du fer.

Les aciers au carbone se divisent en trois sous-familles: les aciers doux, les aciers à moyenne teneur en carbone et les aciers à forte teneur en carbone. Cette teneur peut varier entre 0.05% et 1.35%, donnant ainsi diverses nuances. Outre le carbone, il existe dans l'acier, en proportions minimales, d'autres éléments tels le manganèse (Mn), le phosphore (P), le soufre (S), et le silicium (Si). La dureté d'un acier est fonction de sa teneur en carbone [64].

- **Aciers à forte teneur en carbone (0.6% à 1.4%) :**

Ils sont caractérisés par une grande dureté, une grande résistance et une faible ductilité.

- **Aciers à moyenne teneur en carbone (0.25% à 0.6%) :**

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ces aciers offrent de meilleures combinaisons résistance-ductilité lorsqu'ils sont traités thermiquement. L'apport d'éléments addition tels que le chrome, le nickel et le molybdène facilitent leurs traitements.

- **Aciers à plus faible teneur en carbone (< 0.25%) :**

Ces aciers sont produits en grande quantité et à moindre coût et se caractérisent par une grande ductilité et une grande ténacité mais une faible résistance.

I.4.3. Application des aciers

L'acier trouve un grand nombre d'applications : la construction de bâtiments, la carrosserie, les bateaux, les boîtes de conserve, les puces électronique, etc. Les outils de coupe et les pièces couramment usinées sont en grande majorité constitués de métaux ferreux. Ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant vulnérables face à la corrosion (température, eau, etc.) [65].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Références bibliographiques

- [1] Khelifi, N.-E. Modélisation de la croissance sous irradiation de feuillards de zircaloy-4 détendus en fonction de leur texture. Université Paul Verlaine-Metz. 1991.
- [2] Karima, H., Inhibition de la Corrosion D'un Acier Au Carbone Par Les Plantes *Taxus Baccata* Et *Cedrus Atlantica* Et Leurs Utilisations Comme Additives Dans Les Bains D'électrodéposition. Thèse de doctorat. 2020.
- [3] Lekmine, F. Etude de la corrosion sous contraintes dans les pipelines. Memoire de fin d'études. Université de Mohamed Khider Biskra. 2012.
- [4] Rima, H.; Hiba, H. Évaluation de l'ajout de dérivé naturel dans le bain d'électrodéposition de zinc d'un acier. Memoire de master. Université Laarbi Tebessi Tebessa. 2021.
- [5] Boumeguet, F.; Aitout, R.; Iabbassen, D., Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie. Memoire de master. Université Abderrahmane Mira . 2017.
- [6] Daufin, G.; Talbot, J., Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. *Le Lait* 1971, 51 (507), 375-398.
- [7] Deng, W.; Lin, P.; Li, Q.; Mo, G., Ultrafine-grained copper produced by machining and its unusual electrochemical corrosion resistance in acidic chloride pickling solutions. *Corrosion Science* 2013, 74, 44-49.
- [8] Ekpe, U.; Ebenso, E.; Ibok, U., Inhibitory action of *Azadirachta indica* leaves extract on the corrosion of mild steel in H_2SO_4 . *JW Afri. Sci. Assoc* 1994, 37 (3), 13-30.
- [9] Nadji, A. Synthèse et étude de l'effet inhibiteur contre la corrosion d'un acier au carbone A283 Gr-C par une molécule organique. Memoire de master. Université Laarbi Tebessi Tebessa, 2020.
- [10] Bensaha, A. Etude d'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide par l'extrait de *periploca*. Memoire de master. Université Ghardaïa. 2020.
- [11] Lefèvre, B. Corrosion des aciers revêtus de zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles. Chimie ParisTech. Thèse de doctorat. 2004.
- [12] Gregoire, G.; Grosgeat, B.; Millet, P.; Rocher, P., Alliages dentaires. Société Francophone des Biomateriaux Dentaires (SFBBD), support de cours: 2009.
- [13] Asworth, V.; Booker, C.; Charlton, H.; Fairhurst, J., A Short Introduction to Corrosion and its Control Corrosion of Metals and its Prevention. *Corrosion & Protection/BM* 2012.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [14] Palou, R. M.; Olivares-Xomelt, O.; Likhanova, N. V., Environmentally friendly corrosion inhibitors. *Developments in corrosion protection* 2014, 19 (1), 431-432.
- [15] Grosgeat, B.; Colon, P., *La corrosion*. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires. 2009.
- [16] Rahmani, A.; Mazrag, L. Etude du comportement électrochimique de L'alliage d'aluminium 2017 A dans différents milieux électrolytique. *Memoire de master*. Université Mohamed Boudiaf de M'Sila. 2017.
- [17] Muylder, J. V., *Thermodynamics of corrosion*. In *Electrochemical Materials Science*, Springer: 1981; pp 1-96.
- [18] Elbakouri, H., Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. *Faculté des sciences d'Oujda* 2000, 3.
- [19] Toulmit, N. Etude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dans les circuits de refroidissement d'une centrale thermique par analyse comparative. *Memoire de master*. Université de Batna 2-Mustafa Ben Boulaid. 2014.
- [20] Zakia, F. Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux. *Thèse de Doctorat*, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen. 2013.
- [21] Bouzidi, B. Depot par electrodeposition et caracterisation de materiaux destines a la fabrication de cellules photovoltaïques a base de couches minces. *Memoire de master*. 2018.
- [22] Martinez, S., Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms. *Materials Chemistry and Physics* 2003, 77 (1), 97-102.
- [23] Ghilani, L. tenue a la corrosion d'un dépôt de chrome electrolytique sur un substrat en acier xc45. *Memoire de master*. Université de Batna 2. 2008.
- [24] Karima, H., Etude cinétique de l'électrodeposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide. *Memoire de master*. 2017.
- [25] Paunovic, M.; Schlesinger, M., *Fundamentals of electrochemical deposition*. John Wiley & Sons: 2006.
- [26] Schmuki, P.; Erickson, L., Selective high-resolution electrodeposition on semiconductor defect patterns. *Physical Review Letters* 2000, 85 (14), 2985.
- [27] Landolt, D., Electrodeposition science and technology in the last quarter of the twentieth century. *Journal of the Electrochemical Society* 2002, 149 (3), S9.
- [28] Blum, W., Fiftieth Anniversary: Fifty Years of Electrodeposition. *Journal of the Electrochemical Society* 1952, 99 (2), 31C.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [29] Bearss, J. G.; Chan, C.; Meyer, W. L., Compound bore nozzle for ink jet printhead and method of manufacture. Google Patents: 1987.
- [30] Andricacos, P. C.; Robertson, N., Future directions in electroplated materials for thin-film recording heads. *IBM Journal of Research and Development* 1998, 42 (5), 671-680.
- [31] Datta, M.; Landolt, D., Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication. *Electrochimica acta* 2000, 45 (15-16), 2535-2558.
- [32] Tseng, A. A.; Notargiacomo, A.; Chen, T., Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 2005, 23 (3), 877-894.
- [33] Hamadache, F. Réalisation de nano composites de fer, de cobalt et de leurs alliages à matrice silicium. Thèse de doctorat. Alger. 2005.
- [34] Boudinar, S. Electrodeposition du système manganèse-bismuth: Cinétique de dépôt. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri. 2015.
- [35] Paunovic, M.; Schlesinger, M.; Snyder, D. D., Fundamental considerations. *Modern Electroplating* 2010, 5.
- [36] Allongue, P.; Maroun, F., Self-ordered electrochemical growth on single-crystal electrode surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2006, 18 (13), S97.
- [37] Ech-Chahad, A.; Farah, H.; Bouyazza, L., Composition chimique de l'huile essentielle de *Satureja calamintha* (L.) Scheele du Maroc. *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie* 2013, 9 (3), 77-81.
- [38] Tebbakh, S. Etude de la cinétique d'électrodeposition des films d'alliages Co-Ni dans une solution de chlorure. Mémoire de master. 2018.
- [39] Godon, A. Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle. 2010.
- [40] Mentar, L. Effets des additifs organiques sur les propriétés de films minces granulaires de Co-Cu. Thèse de doctorat. 2018.
- [41] Oniciu, L.; Mureşan, L., Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition. *Journal of applied electrochemistry* 1991, 21 (7), 565-574.
- [42] Boussaggama, S. Caractérisations des dépôts Ni-TiO₂ élaborés par la voie électrochimique. Mémoire de master. 2015.
- [43] Nguyen, B., Électrodeposition par courants pulsés. Ed. Techniques Ingénieur: 1998.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [44] Djaghout, I. Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel. Thèse de doctorat. 2016.
- [45] Winand, R., Modern electroplating. Edited by Mordechai Schlesinger. Cap 2010, 10, 431.
- [46] Rasmussen, A. A.; Møller, P.; Somers, M. A., Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte. *Surface and Coatings Technology* 2006, 200 (20-21), 6037-6046.
- [47] Kanani, N., *Electroplating: basic principles, processes and practice*. Elsevier: 2004.
- [48] Trigueros, P. P.; Claret, J.; Mas, F.; Sagués, F., Some effects of cell dimensions on zinc electrodeposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1992, 328 (1-2), 165-178.
- [49] Li, J.-m.; Chao, C.; Song, L.-x.; Li, J.-f.; Zhang, Z.; Xue, M.-z.; Liu, Y.-g., Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2013, 23 (8), 2300-2306.
- [50] Lucas, L., *Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques. Formulaire M65*, France.
- [51] Dennis, J.; Such'Nickel, T., *Chromium Plating*'Third Edition Woodhead Publishing Ltd. Cambridge, UK 1993.
- [52] Božović, M.; Ragno, R., Calamintha nepeta (L.) Savi and its main essential oil constituent pulegone: Biological activities and chemistry. *Molecules* 2017, 22 (2), 290.
- [53] Franklin, T. C., Some mechanisms of the action of additives in electrodeposition processes. *Plating and surface finishing* 1994, 81 (4), 62-67.
- [54] Mimani, T.; Mayanna, S.; Munichandraiah, N., Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a Watts bath: a cyclic voltammetric study. *Journal of applied electrochemistry* 1993, 23 (4), 339-345.
- [55] Ciszewski, A.; Posluszny, S.; Milczarek, G.; Baraniak, M., Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte. *Surface and Coatings Technology* 2004, 183 (2-3), 127-133.
- [56] Al-thamthami, M. N. M., Effect of an organic additive on the behavior of an electrodeposited Ni-Co-SiC composite coatings.
- [57] Godon, A. *Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique*. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle. 2010.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [58] Meudre, C. Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec ajout d'additifs organique à base de gélatine. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté, 2015.
- [59] Mekkaoui, A. electrodeposition et caracterisation des couches minces nanostructurees a base d'oxydes. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra. 2018.
- [60] Merzoug, B. Contribution a l'étude phytochimique de deux plantes de la famille des Apiaceae: Carum montanum Coss. & Dur. et Bupleurum montanum Coss. Thèse de doctorat." Phytochimie". Universite Mentouri-Constantine. 2009.
- [61] Hamza, S. Etude de l'effet de la charge normale appliquée sur le comportement tribologique des couples métalliques. Universite de Mohamed Boudiaf m'sila faculte de technologie, 2016.
- [62] Butin, R.; Pinot, M., Fabrications mécaniques: technologie. Foucher: 1981.
- [63] Murry, G., Métallurgie. Aide-Mémoire. Métaux-Alliages-Propriétés. Dunod: 2010.
- [64] Boukhatem, A.; Aouf, R., Memoire de master. 2012.
- [65] Bommersbach, P. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques. Lyon, INSA. 2005.

CHAPITRE II
Matériels & Méthodes

II.1. Matériel végétal

II.1.1. Présentation de l'*Atriplex halimus* L.

Atriplex sont des plantes arbustives vivaces appartenant à la famille des Chenopodiaceae. L'Atriplex comprend environ 417 espèces, dont 48 dans le bassin méditerranéen [1].

L'*Atriplex halimus* L. se développe dans des conditions environnementales difficiles, c'est pour cela qu'il est utilisé comme source de fourrage pour le bétail dans les zones arides et semi-arides. Les différentes parties de cette plante sont montrés dans la (Figure II.1).

C'est une plante ramifiée à partir de la base, l'écorce est de couleur gris-blanc, arbrisseau de 50-200 cm, à tiges érigées, dressées et ligneuses. Ses Feuilles sont ovales-obtus. Les valves sont fructifères coriaces, arrondies et lisses. C'est une plante polymorphe des rocailles, des talus argileux et des zones d'épandage plus ou moins salées.



Figure II.1 : Différentes parties de l'*Atriplex halimus* L.

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1.2. L'*Atriplex halimus* dans le monde

L'*Atriplex halimus* se trouve dans la plus part des régions du monde (en grande Bretagne, en Sibérie, en Alaska, en Norvège, en Afrique du nord et du sud, au proche Orient, etc.) (Tableau II.1) [2, 3].

Tableau II.1: Répartition des espèces d'*Atriplex halimus* dans le monde [1].

Pays ou régions	Nombre d'espèces et/ou sous-espèces	Pays ou régions	Nombre d'espèces et/ou sous espèces
Australie	78	Californie(Mexique)	25
Bassin-Méditerranées	50	Afrique du nord	22
Europe	40	Texas	20
Proche orient	36	Afrique du Sud	20
Mexique	35	Iran	20
Argentine	35	Syrie	18
Californie	32	Palestine/Jordanie	17
Chili	30	Algérie/ Tunisie	17

II.1.3. Situation géographique

Notre choix du matériel végétal s'est porté sur *l'Atriplex Halimus L.*, communément appelée « Gtaf » très abondante dans la région de Tébessa.

Les caractéristiques de zone d'étude sont représentées sur le tableau II.2 et leur position est donnée sur la (Figure II.2).

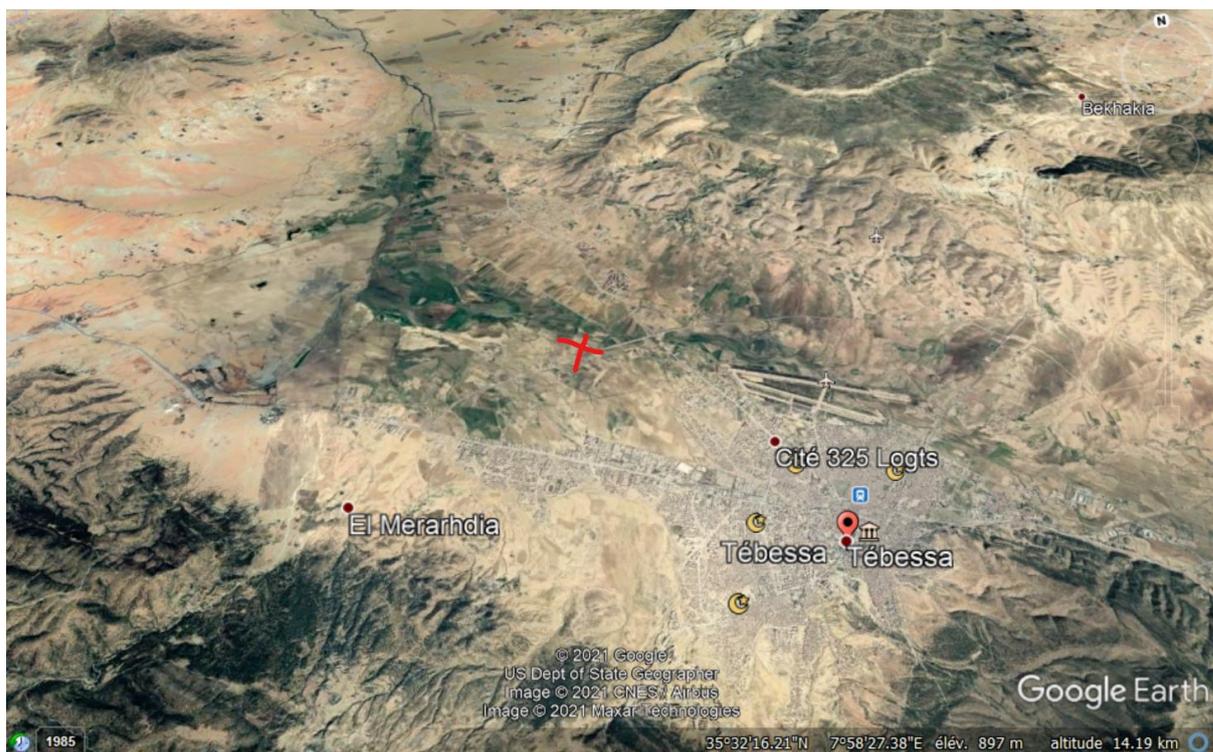


Figure II.2 : Carte géographique du lieu de récolte dans la ville de Tébessa.

Tableau II.2 : Caractéristiques de zone d'étude.

Région	Altitude (m)	Longitude	Etage	bioclimatique
Tébessa	960	N35.21284°	E8.11667°	Aride et semi-aride

II.1.4. Récolte et séchage

Pour cette étude nous avons utilisés les parties aériennes de l'*Atriplex Halimus L.* La récolte a été faite au mois de Décembre 2021, dans la ville de Tébessa.

Le traitement préliminaire des plantes, après la récolte, a été de les débarrasser des débris (mauvaises herbes) et des poussières (lavage à l'eau), puis de les sécher à l'ombre. Elles ont été broyées en poudre fine à l'aide d'un broyeur électrique et la poudre a été conservée à l'abri de l'humidité.

II.1.5. Extraction de l'*Atriplex halimus L.*

a. Extraction solide-liquide

100g de matière végétale a subi une macération dans 300 ml de mélange (méthanol 50%/eau 50%), durant 24 heures à température ambiante. Cette opération a été répétée trois fois afin de récupérer le maximum de principes actifs de la plante. Après la filtration, on procède à l'évaporation des solvants à l'aide d'un évaporateur rotatif sous pression réduite. L'extrait brut obtenu est dilué avec 100 ml d'eau distillée bouillante, puis tenu au repos pendant une nuit. Une deuxième filtration est effectuée pour débarrasser l'extrait brut aussi bien de la chlorophylle que des matières grasses. L'extraction est répétée plusieurs fois selon le besoin.

b. Extraction liquide-liquide

Des extractions liquide-liquide ont été effectuées successivement avec la phase aqueuse, dans une ampoule à décanter, en utilisant des solvants de polarité croissante, commençant par l'éther de pétrole, puis le dichlorométhane, puis l'acétate d'éthyle et enfin le n-butanol. Chaque extraction a été répétée trois fois et les fractions récupérées ont été évaporées à sec. Le schéma II.1 suivant présente le protocole d'extraction pour chaque phase.

Chapitre II : Matériels et méthodes

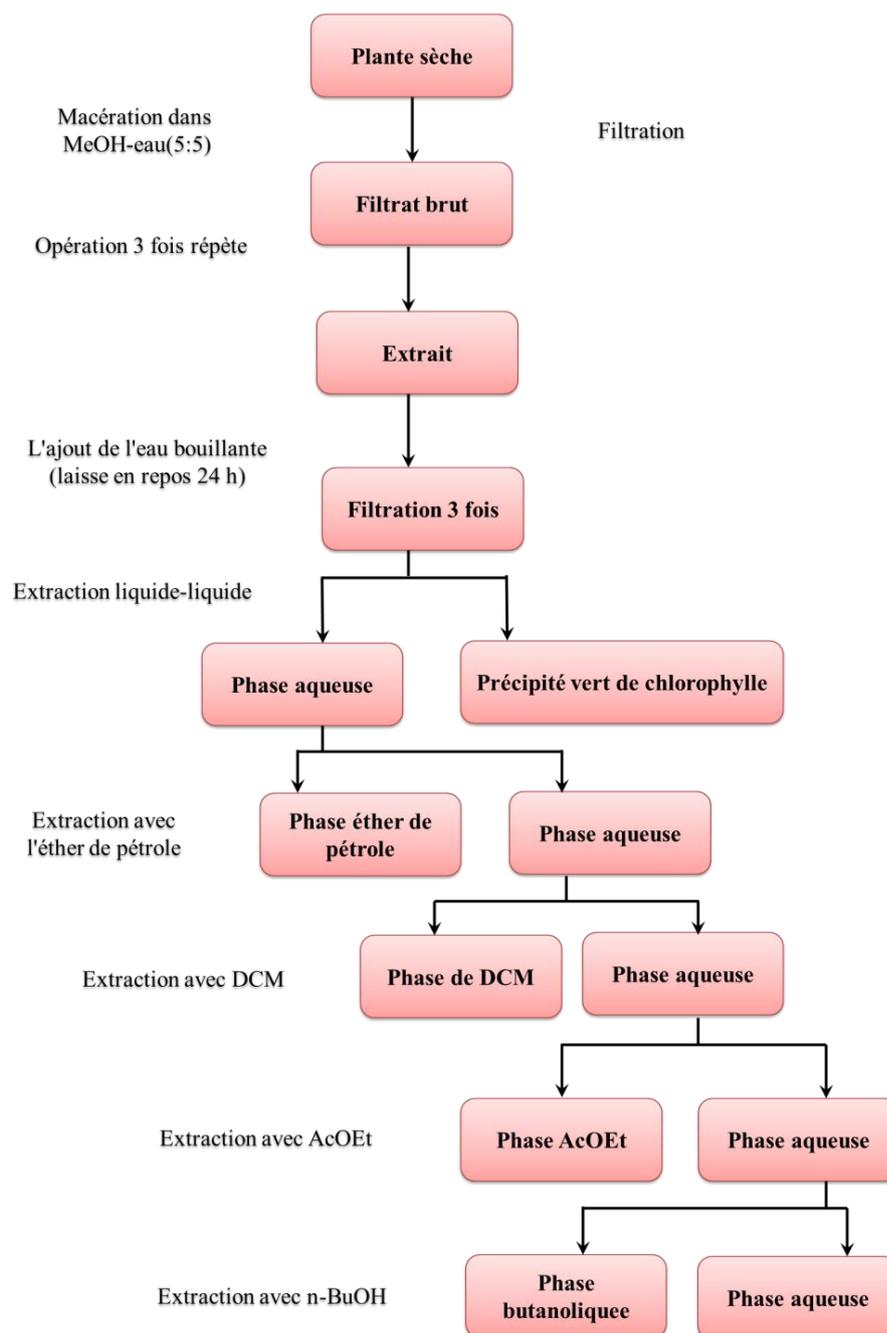


Schéma II.1: Protocole d'extraction de la plante *Atriplex halimus L.* par des solvants des polarités croissant.

II.2. Matériaux d'électrodéposition

II.2.1. Produits chimiques (Figure II.3)

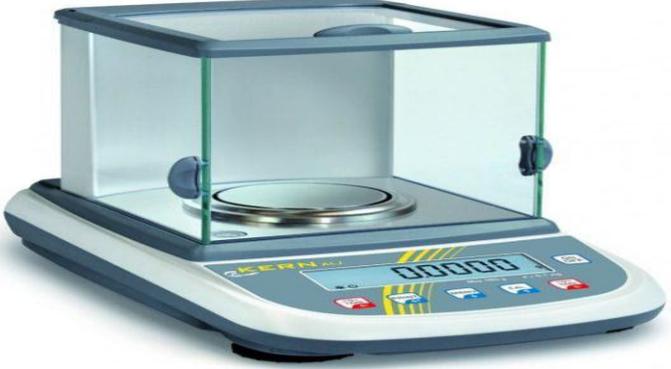
- Chlorure de zinc ($ZnCl_2$).
- Acide borique (H_3BO_3).
- Chlorure de potassium (KCl).

Chapitre II : Matériels et méthodes



Figure II.3 : Produits chimiques (KCl, ZnCl₂, H₃BO₃).

II.2.2. Matériel utilisé

Générateur de courant (model PS-303D)	 A grey DC power supply unit with a digital display showing 0.00 and 3.19. It has several control knobs for current and voltage, and a power button.
Agitateur magnétique	 A white magnetic stirrer with a circular top and two blue control knobs on the front.
Balance analytique	 A blue and white analytical balance with a glass enclosure and a digital display on the front.

Bain à ultrason (YX6-2050A)



II.2.3. Préparation des substrats

Le substrat choisi est l'acier E24-2 sous forme de plaques de 2 cm x 4 cm x 0.2 cm de dimensions recouvertes de résine époxy en laissant une seule face d'exposition (Figure II.4). Les plaques sont immergées à 1,5 cm de longueur dans la solution pour l'électrodéposition du zinc, en présence des extraits obtenus comme additifs dans les bains électrolytiques. Avant l'électrodéposition, les surfaces des substrats sont polies mécaniquement avec du papier abrasif de granulométries décroissantes (80, 120, 180, 220, 360, 400, 600, 800, 1200, 2000), nettoyées à l'acétone, puis rincées à l'eau distillée et soigneusement séchées au papier absorbant et conservées à l'abri de l'air.



Figure II.4 : Plaque d'acier avec la résine sur l'une des faces.

II.2.4. Bain électrolytique

Le bain électrolytique est un mélange complexe d'espèces solubles du métal à déposer, d'électrolyte et de différents additifs permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées.

Chapitre II : Matériels et méthodes

La solution pour le revêtement est un mélange de ZnCl_2 (3.23 g/l), KCl (10 g/l), H_3BO_3 (1 g/l) et différentes concentrations d'extraits de l'*Atriplex halimus L.* de 0.01 g/l à la concentration critique pour chaque extrait, dissouts dans 50ml d'eau distillée.

II.2.5. Dispositif expérimental pour l'élaboration des dépôts

Dans cette partie, nous allons présenter la technique classique d'électrodéposition utilisée dans notre étude afin d'élaborer les dépôts de zinc sur l'acier.

II.2.5.1. Avec AM

a. Montage expérimental (Figure II.5)

- Un support mobile, utilisé pour l'ajustement de la surface immergée;
- Un agitateur magnétique;
- Une cellule d'électrolyse : un bécher de 200 ml dans lequel est immergé la plaque d'acier branchée au pôle négatif et une plaque de zinc (99.91 % de pureté) branchée au pôle positif du générateur.
- Un chronomètre utilisé pour mesurer le temps d'obtention de dépôt;
- Une source de courant (générateur de courant continu).

b. Protocole d'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche du zinc sur l'acier réalisé en immergeant partiellement la plaque d'acier et l'électrode de zinc dans le bain électrolytique. Les électrodes de travail (cathode) sont les plaques d'acier de 3 cm² de surface immergées et une électrode de zinc est utilisée comme anode. Les deux électrodes, distantes de 2 cm, sont fixées verticalement dans la cellule.

Les solutions de placage ont été placées à tour de rôle dans le bêcheur et leur pH= 3 respectifs est ajusté par l'ajout de HCl et NaOH à température ambiante. La densité de courant est de l'ordre de 0.08 A. Les temps de placage utilisés pour chaque cellule sont de 30 min et sous agitation degré 1.

A chaque concentration, l'acier est revêtu en 30 min. Après chaque expérience, l'échantillon est prélevé, rincé à l'eau distillée, séché à l'air, puis stocké. Le poids du zinc déposé sur la surface de l'échantillon est calculé suivant le poids de l'échantillon prélevé avant et après le revêtement.

Chapitre II : Matériels et méthodes



Figure II.5 : Montage d'électrodéposition avec AM.

II.2.5.2. Avec AU

Le montage est le même que le précédent, seulement nous avons remplacé l'agitateur magnétique par un bain d'ultrason (Figure II.6).



Figure II.6 : Montage d'électrodéposition avec AU.

II.2.6. Milieu corrosif

Pour l'étude des effets de revêtements sur la corrosion, on a effectué une étude gravimétrique sur les aciers doux E24-2 revêtus. Cette fois ci la perte en poids a été déterminée après 30 jours d'immersion dans un milieu marin testé comme milieu agressif. L'eau de mer utilisée a été prélevée dans la région de Boumerdès, sa salinité est de 48 g/l.

L'eau de mer est un milieu très complexe contenant de nombreux éléments en solution. Ceux-ci sont classés en éléments majeurs et en éléments mineurs de concentration beaucoup plus faible (Tableau II.3). Ces derniers sont sous forme dissoute, colloïdale ou en suspension (animaux, végétaux ou leurs résidus), minérale ou organique et des gaz dissous.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Tableau II.3 : Teneur en éléments les plus abondants dans l'eau de mer [4].

Ion	Teneur (g/kg)	Ion	Teneur (g/kg)	Ion	Teneur (g/kg)
Cl ⁻	19.3540	Ca ²⁺	0.4120	Sr ²⁺	0.0080
Na ⁺	10.7700	K ⁺	0.3990	H ₃ BO ₄	0.0257
SO ₄ ⁻²	2.7120	HCO ₃ ⁻	0.1400	F ⁻	0.0013
Mg ²⁺	1.2900	Br ⁻	0.0670		

II.3. MÉTHODES

II.3.1. Optimisation des paramètres de revêtement

Le dépôt électrolytique est généré à partir d'une technique simple et robuste. Les propriétés de ce processus comprennent la résistance à la corrosion, la porosité, la dureté, l'adhérence de la couche déposée et la flexibilité. Toutes ces propriétés peuvent être améliorées par la sélection appropriée d'un certain nombre de variables, telles que le pH du bain électrolytique et sa composition, la valeur du courant imposé, la durée du revêtement, le rythme d'agitation et l'utilisation d'additifs électrolytiques [5].

a. Valeur du courant

Plusieurs expériences ont été menées pour choisir la meilleure valeur du courant à appliquer. Pour cela, tous les autres paramètres étudiés ont été fixés et la seule variable était le courant.

b. Effet du pH

L'optimisation de la valeur du pH du bain électrolytique a été élaborée pour la recherche de la meilleure valeur qui offre une bonne qualité de dépôt.

II.3.2. Évaluation de l'inhibition de la corrosion

II.3.2.2. Étude gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, nécessitant une balance électronique sensible aux faibles mesures de la perte de masse. Elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur.

Le principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface (S), pendant un temps (t) dans une solution agressive (eau de mer) pour évaluer la corrosion à température ambiante avec différentes concentrations des extraits examinés.

Chapitre II : Matériels et méthodes

La résistance à la corrosion de l'acier galvanisé a été testée dans l'eau de mer par gravimétrie.

La vitesse de la corrosion est calculée par la relation suivante [6] :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (\text{II.1})$$

Avec

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{II.2})$$

Où :

m_1 : Masse de l'échantillon avant l'essai en mg.

m_2 : Masse de l'échantillon après l'essai en mg.

S : Surface de l'échantillon en (cm^2).

t : Temps d'immersion d'échantillon dans la solution en (h).

V_{corr} : Vitesse de corrosion ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$).

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$\text{EI} (\%) = \frac{V_{\text{corr}}^0 - V_{\text{corr}}^{\text{add}}}{V_{\text{corr}}^0} \quad (\text{II.3})$$

V_{corr}^0 et $V_{\text{corr}}^{\text{add}}$ représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'additif testé.

II.3.2.3. Techniques électrochimiques

a. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Appelé aussi potentiel spontané, potentiel à l'abandon, de repos ou encore libre, l'**OCP**, est une grandeur électrochimique immédiatement mesurable. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu, est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence (électrode au calomel saturée $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$). Le suivi du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur le potentiel de corrosion [7].

b. Courbes de polarisation (courbe de Tafel)

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique. Cette méthode permet de déterminer, d'une façon précise, les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (V_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p) et les courants limites de diffusion (I_{corr}).

Chapitre II : Matériels et méthodes

Elle est simple à réaliser et donne des mesures rapides [8, 9]. Lors de cette expérience on obtient une droite, cathodique ou anodique suivant le cas, lorsque seule la réaction cathodique ou anodique intervient. Si on trace la courbe $\log i$ en fonction de E (Figure II.7), on peut déterminer la valeur de l'intensité du courant et la vitesse de corrosion en extrapolant la droite de Tafel, cathodique ou anodique, ou bien les deux en même temps, jusqu'au potentiel de corrosion [10].

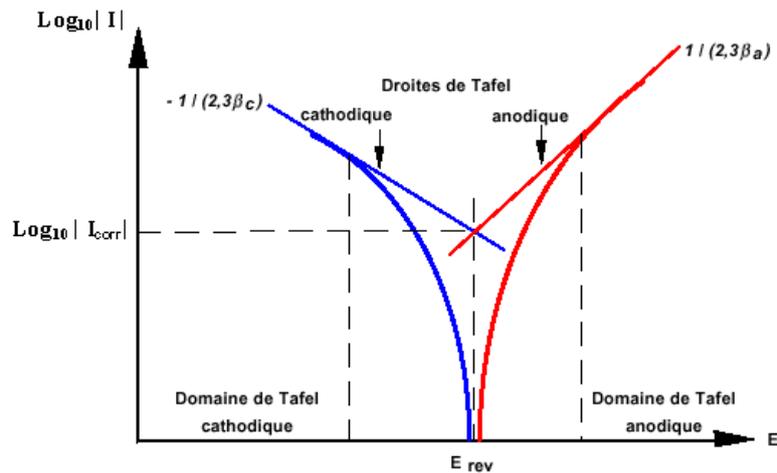


Figure II.7 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

La courbe de polarisation $i = f(E)$ d'un métal dans une solution aqueuse est composée de deux parties :

- Une partie anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations du matériau selon la réaction suivante :



- Une partie cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction du proton d'hydrogène dans le milieu acide suivant la réaction :



D'un point de vue cinétique, Les types de courbes de polarisation sont suivis en fonction de la cinétique de la réaction :

- Cinétique d'activation ou transfert de charge : le transport de charges à l'interface métal / électrolyte suit une cinétique d'activation pur.
- Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration) : le transport de masse de l'espèce électro-active ou produit de réaction suit une cinétique de diffusion pure.
- Cinétique mixte (activation+ diffusion) [11].

c. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est devenue un outil pratique appliqué avec succès en électrochimie en tant que méthode analytique dans plusieurs domaines tels que la corrosion, les revêtements, les matériaux, etc. [12-14].

L'impédance est un phénomène physique très important qui concerne la résistance du milieu à la propagation des électrons (impédance électrique, Z) produits par une impulsion électrique (courant alternatif (CA)) qui est appliquée aux électrodes conductrices, obtenant ainsi une réponse caractéristique de l'interface du système.

Certains systèmes forment des interfaces avec les matériaux permettant le transfert de charge ionique, la conduction et le flux d'électrons dans la région d'interface (appelée double couche), comme le montre la figure II.8. Les propriétés électriques de la double couche peuvent être mesurées par un circuit électrique équivalent (c'est-à-dire des résistances R , des condensateurs C et des inductances L), qui sont la représentation physique des processus électrochimiques se produisant à l'interface du système à l'étude. En considérant que la double couche se comporte comme un condensateur pur C_{dl} (charge d'ions) et que le flux d'ions à travers la surface métallique est vu comme une résistance R_{ct} de courant, selon la loi d'Ohm, la réponse de contribution des différents composants se traduit par une résistance de transfert de charge électronique, une capacité, une résistance de la solution, une inductance et d'autres phénomènes électrochimiques se déroulant à différentes vitesses de réactions.

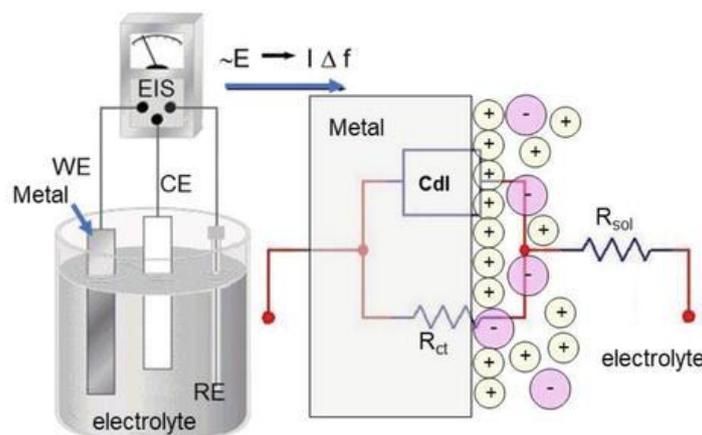


Figure II.8 : Simulation schématique de l'interface électrochimique métal/électrolyte (double couche électrique) et de son circuit électrique équivalent. R_{sol} est la résistance de la solution, R_{ct} est la résistance de transfert de charge, C_{dl} est la capacité de la double couche.

- **Analyse et interprétation des spectres EIS**

Les données EIS sont généralement représentées par des diagrammes de Bode ou de Nyquist, soutenues par sa forme plane complexe qui se rapporte à $Z_{réel}$ avec la partie imaginaire Z_{im} , et sont généralement interprétées par une corrélation mathématique à un certain modèle physico-électrique connu sous le nom de circuit électrique équivalent (CEE), qui est conçu par un agencement de composants idéaux (résistances R , condensateurs C et inductances L) connectés en série ou en parallèle afin de reproduire les spectres EIS expérimentaux.

Les valeurs d'impédance de ces éléments sont associées aux processus électrochimiques de systèmes réels tels que le transfert de charge électronique, les processus de diffusion, la détermination de la capacité de la double couche électrochimique, le mécanisme d'adsorption des ions, la cinétique de transfert de masse, la caractérisation de l'intégrité des revêtements, la résistance électrique de l'électrolyte, la détection de corrosion, la conductivité, les réactions électrochimiques, etc.

Le spectre d'impédance est composé d'arcs plus ou moins distincts, en fonction des différences entre les constantes de temps des différents processus. La résistance ohmique va correspondre à la résistance de tous les éléments de la cellule électrochimique. Le premier arc en partant de la gauche sur la figure II.9 est une boucle haute fréquence correspondant à la résistance de transfert de charge et la boucle basse fréquence (ou la droite linéaire inclinée à 45°) correspond à la résistance de transport de masse [15].

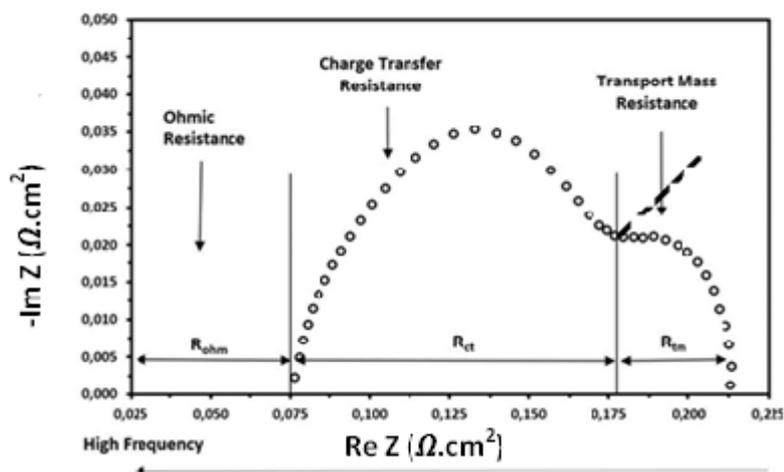


Figure II.9 : Spectre d'impédance idéalisé typique et modèle de circuit équivalent correspondant.

L'écrasement des demi-cercles est dû à la présence de rugosités ou de défauts dans les matériaux générant une distribution des propriétés locales mais aussi de très légères fuites électroniques va avoir tendance à modifier les propriétés du condensateur associé (élément de phase constant) [16].

II.3.2.3. Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Radiomètre PGZ301 avec un logiciel Volta Master 4, dans une cellule classique (en verre pyrex d'une contenance de 200 ml) à trois électrodes (Figure II.10) :

- Une électrode de travail (matériau sujet de l'étude);
- Une électrode de référence au calomel saturé : permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée;
- L'électrode auxiliaire (anode ou contre électrode) est un fil de platine (Pt). En raison de la formation d'oxyde sur la surface du matériau, les électrodes en platine sont recommandées car elles sont inertes [17, 18]. L'électrode auxiliaire permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors des tracés potentiodynamiques.

Chapitre II : Matériels et méthodes



Figure II.10 : Les électrodes : a) électrode de travail, b) électrode de référence, c) électrode de auxiliaire.

Avant chaque expérience, la cellule est nettoyée à l'acétone, rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant. Le système est connecté à un ordinateur (Figure II.11). Avant la mesure, l'électrode de travail est plongée dans la solution d'essai, en circuit ouvert, pendant 15 min pour atteindre un potentiel stable.

Pour tracer les courbes, traiter et analyser les mesures électrochimiques, tous les résultats sont transférés du logiciel Volta Master 4 au logiciel ORIGINE 95 (logiciel de traitement et d'analyse de données).

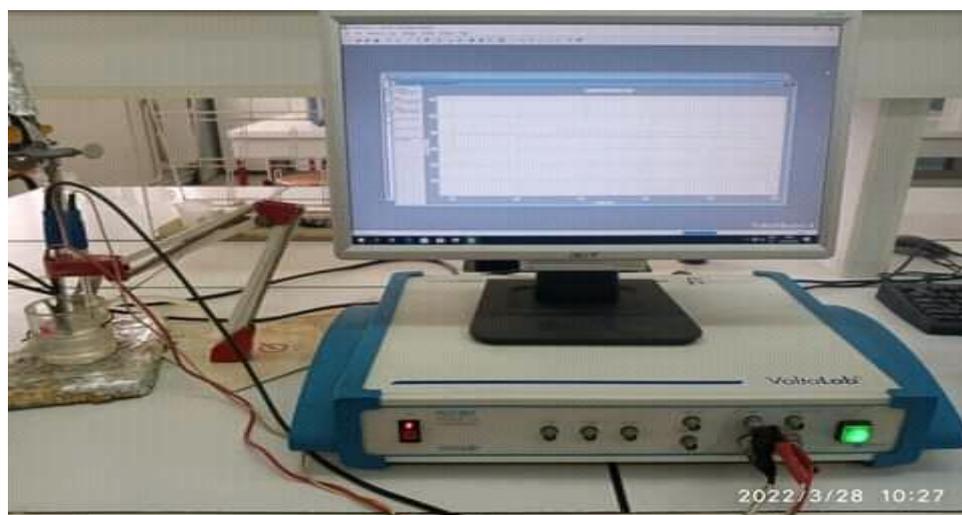


Figure II.11 : Dispositif de mesures électrochimiques.

II.4. Analyses des dépôts

II.4.1. Mesure de la brillance

La brillance est la mesure de la quantité de lumière réfléchiée par une surface. Les variables qui affectent la brillance sont : l'indice de réfraction du matériau, l'angle de lumière incidente et la topographie de la surface (structure et texture lisse ou rugueuse).

Chapitre II : Matériels et méthodes

Pour une mesure rapide, précise et surtout non destructive de la brillance des substrats revêtus, un "Poly Glossmètre" est utilisé (Figure II.12).



Figure II.12 : Image du Poly Glossmètre.

La brillance est mesurée en gloss units (GU). Une mesure de brillance doit être effectuée au moins à trois endroits différents sur un objet à mesurer. L'écart maximum de mesure ne doit pas excéder 5 unités (GU), sinon il est nécessaire de reprendre deux mesures supplémentaires. Le résultat correspond à la moyenne des mesures exprimées en unités (GU).

Les angles de mesure sont : 20° Haut brillant / 60° Semi brillant ou satiné / 85° Mat (figure II.13). Cette mesure de brillance répond aux normes ASTM D 523, ASTM D 2457, BS 3900, NF EN ISO 2813 et DIN 67530.

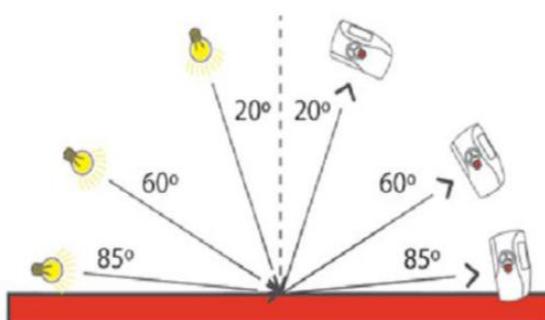


Figure II.13 : Différents angles de réflexion de la lumière du Poly Glossmètre.

La lecture des valeurs mesurées sur l'appareil se fait par l'angle et l'estimation de la brillance se fait en se référant au tableau II.4.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Tableau II.4 : Valeurs référentielles de la brillance.

Sélection de la géométrie	Unité (GU)	Degré de brillance
Hautement brillant 20°	70-100	Surface très brillante à peu brillante
Semi brillant ou satiné 60°	10-70	Surface satinée à mate
Très faiblement brillant 85°	0-10	Surface mate à mate profond

II.4.2. Épaisseur de revêtement

Pour la mesure de l'épaisseur de la couche de Zn déposée, plusieurs méthodes peuvent être employées telles que les méthodes microscopiques, les méthodes coulométriques, les courants de Foucault, les techniques de fluorescence X, la méthode des îlots, la méthode optipulse, etc.

Dans notre étude, les valeurs de l'épaisseur ont été calculées à partir de l'équation régie par la loi d'électrolyse de Faraday suivante :

$$e = \frac{m}{\rho * S} * 10000 \quad (\text{II.6})$$

Où : La constante 10000 est utilisée pour convertir l'unité cm en μm .

e: épaisseur du dépôt (cm).

ρ : masse volumique de dépôt (g.cm^{-3}).

S : surface soumise au test (cm^2).

m : masse de dépôt (g).

II.4.3. Adhérence

Un dépôt n'est bon et durable que si l'adhérence au substrat est meilleure. La méthode ASTM D3359 (ASTM, 2002) a été appliquée pour examiner l'adhérence du revêtement de zinc au substrat. Cette méthode est macroscopique et plus qualitative, basée sur une gravure de lettre « X » sur le dépôt, et un scotch adhésif attaché est appliqué à l'échantillon puis retiré fortement.

II.4.4. Morphologie

Afin de mieux inspecter la morphologie des surfaces des couches déposées sur les substrats revêtus par le zinc en présence de différentes concentrations des extraits investigués, employés comme additifs dans les bains d'électrodéposition, un microscope optique polarisant " LCD PORTABLE (G1200) " permettant des grossissements de 4 à 50 fois (Figure II.14) a été employé. Les images des différentes microstructures des surfaces

Chapitre II : Matériels et méthodes

étudiées sont prises à l'aide d'un capteur numérique monté sur ce microscope (avec un appareil photo).

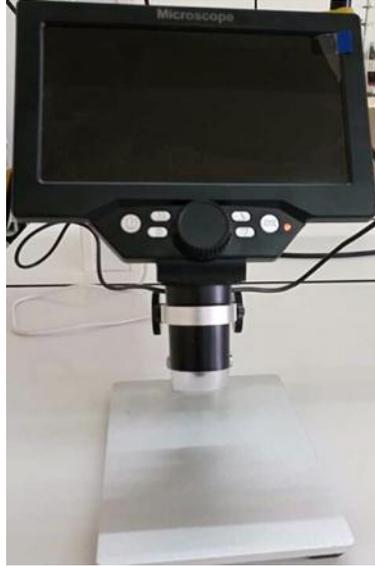


Figure II.14 : Microscope LCD PORTABLE (G1200) .

Références bibliographiques

- [1] Le Houérou, H., The role of saltbushes (*Atriplex* spp.) in arid land rehabilitation in the Mediterranean Basin: a review. *Agroforestry systems* 1992, 18 (2), 107-148.
- [2] Franclet, A.; Le Houérou, H., *Les Atriplex en Tunisie et en Afrique du Nord*. FAO, Rome 1971.
- [3] Choukr-Allah, R., The potential of halophytes in the development and rehabilitation of arid and semi-arid zones. *Halophytes and biosaline agriculture* 1996.
- [4] Béranger, G.; Mazille, H., *Les facteurs de la corrosion. Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique* 2004, 19.
- [5] AIDAOU, E. L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés. Université Mohamed Khider–Biskra. 2020.
- [6] Kertit, S.; Bekkouch, K.; Hammouti, B., Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu H_3PO_4 2M par des composés organiques de type «tetrazole». *Revue de métallurgie* 1998, 95 (2), 251-257.
- [7] Faustin, M. Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées). Antilles-Guyane. 2013.
- [8] Bentiss, F. Synthèses et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide. Lille 1. 1999.
- [9] Ouchenane, S., Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier a37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur *e. coli*. 2013.
- [10] Marmi, H. Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs. Université Mohamed Khider-Biskra. 2017.
- [11] Mansar, A.; Messiid, Z. Approche verte et durable pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion en milieu acide. Université laarbi tebessi tebessa. 2020.
- [12] Macdonald, D. D., A method for estimating impedance parameters for electrochemical systems that exhibit pseudoinductance. *Journal of the Electrochemical Society* 1978, 125 (12), 2062.
- [13] Barsoukov, E.; Macdonald, J. R., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed. (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005) 2005.
- [14] Lvovich, V. F., *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. John Wiley & Sons: 2012.

Chapitre II : Matériels et méthodes

- [15] Santana, J.; Espinoza-Andaluz, M.; Li, T.; Andersson, M., A Detailed Analysis of Internal Resistance of a PEFC Comparing High and Low Humidification of the Reactant Gases. *Frontiers in Energy Research* 2020, 217.
- [16] Tan, Y.; Yu, H.; Bi, W.; Wang, N.; Zhang, N., Hydration behavior of magnesium oxysulfate cement with fly ash via electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Materials in Civil Engineering* 2019, 31 (10), 04019237.
- [17] Lacourcelle, L., *Traité de galvanotechnique*. Galva-conseils édition: 1996.
- [18] Gilman, S., Studies of hydrocarbon surface processes by the multipulse potentiodynamic method. Part 3. Kinetics of adsorption of ethylene and acetylene on platinum and the structure of the adsorbed layer at low potentials. *Transactions of the Faraday Society* 1966, 62, 466-480.

CHAPITRE III

Résultats & discussion

III.1. Rendements des extractions

La préparation des extraits à partir de la plante *Atriplex halimus L.*, effectuée par macération dans un mélange méthanol/eau (50%/50%), suivi par l'utilisation de solvants de polarité croissante, a permis d'obtenir 5 extraits dont les rendements sont représentés sur la figure III.1.

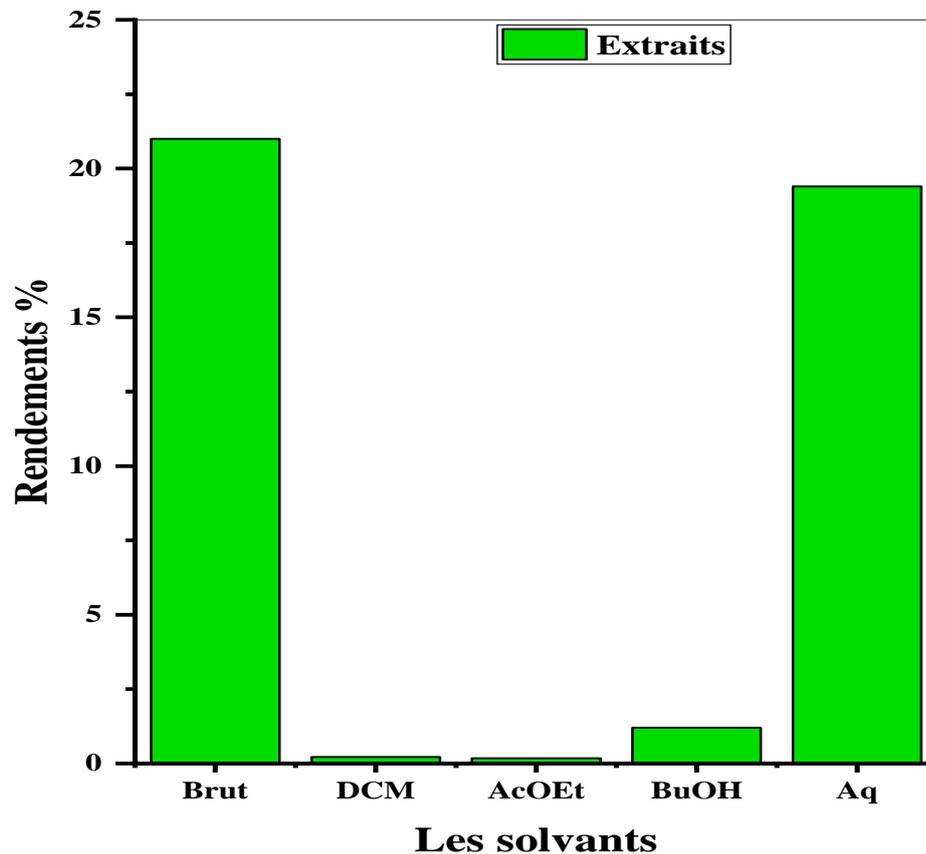


Figure III.1 : Rendements des différents extraits de l'*Atriplex halimus L.*

Des rendements d'extractions variables ont été obtenus pour 100g de la plante, celui de l'extrait brut était de 21%, l'extrait aqueux (EAq) était de 19.40%, suivi par l'extrait butanolique (EBuOH) avec 1.20 %, puis l'extrait dichlorométhanique (EDCM) avec 0.22 % et enfin l'extrait acétate d'éthyle (EAcOEt) avec 0.18 %.

III.2. Electrodeposition

III.2.1. Optimisation des paramètres de revêtement

a. pH de la solution

Les résultats de l'influence de la valeur du pH sur la qualité des couches déposées sur les échantillons d'aciers doux sont présentés dans le tableau III.1.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Influence du pH sur l'électrozingage de l'acier doux en absence d'additif.

Masse déposée (g)	Épaisseur (µm)	I (A)	pH	Agitation (tours/s)	Temps (min)	Adhésion	Image
0.0341	15.93	0.04	2.5	1	30	++	
0.0379	17.71	0.04	3.0	1	30	+++	
0.0365	17.05	0.04	3.5	1	30	++	
0.0351	16.40	0.04	4.0	1	30	++	
0.0359	16.77	0.04	4.5	1	30	++	
0.037	17.29	0.04	5.0	1	30	++	

Où: + : faible adhérence, ++ : forte adhérence, +++ : très forte adhérence.

En se référant aux résultats rassemblés dans le tableau ci-dessus, nous avons remarqué que le pH a un effet remarquable sur la qualité du dépôt du zinc sur les substrats d'acier doux utilisés. D'après la morphologie obtenue, l'épaisseur et l'adhérence des couches déposées, quand le pH est inférieur ou supérieur à 3, n'est pas bonne et les substrats ne sont pas bien revêtus. En revanche, quand le pH est égal à 3, les substrats sont bien revêtus.

Chapitre III : Résultats et discussions

b. Courant

D'après les résultats regroupés dans le tableau III.2, nous avons constaté que la valeur du courant affecte de manière importante la qualité de la couche de zinc déposée sur les substrats d'acier doux. Comme on peut le distinguer, d'après la morphologie obtenue, l'épaisseur et l'adhérence des couches déposées, lorsque le courant est inférieur ou supérieur à 0.08 A, les substrats ne sont pas de bonne qualité. En revanche, quand la valeur est égale à 0.08 A, un bon revêtement est obtenu.

Tableau III.2 : Évaluation de l'électrozingage de l'acier doux en variant les valeurs du courant, en absence d'additifs.

Masse déposée (g)	Épaisseur (µm)	I (A)	pH	Agitation (tours/s)	Temps (min)	Adhésion	Image
0.0209	9.76	0.02	3	1	30	++	
0.0276	12.89	0.03	3	1	30	++	
0.0391	18.26	0.04	3	1	30	++	
0.0392	18.31	0.05	3	1	30	+	
0.0460	21.49	0.06	3	1	30	++	

Chapitre III : Résultats et discussions

0.0487	22.75	0.07	3	1	30	++	
0.0606	28.31	0.08	3	1	30	+++	
0.0553	25.83	0.09	3	1	30	++	

Où: + : faible adhérence, ++ : forte adhérence, +++ : très forte adhérence.

Pour choisir le rythme d'agitation magnétique et la durée du processus d'électrodéposition de zinc sur les échantillons d'acier doux utilisés, nous avons travaillé selon les études précédentes d'électrodéposition, avec un rythme égal à 1 tours/s et un temps égal à 30 min.

III.2.2. Étude de l'effet des extraits de *Atriplex halimus L.* comme additifs dans les bains de zincage de l'acier doux sous agitation magnétique :

a. Qualité de la couche de zinc déposée

Grâce à des facteurs de dépôt tels que l'adhérence, l'épaisseur et la brillance, la qualité du zinc électro-déposé sur l'acier a été évaluée (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Évaluation de la masse, l'épaisseur, l'adhérence et la brillance de la couche de zinc déposée, en Absence et en présence des extraits de *Atriplex halimus L.*

Extrait	C (g/l)	Adhésion	Masse déposée (g)	Épaisseur (µm)	Brillance (GU)	Qualité du dépôt	Image
SE	0	++	0.0543	25.37	7.4	Moins lisse et matte	

Chapitre III : Résultats et discussions

EBrut	0.01	+++	0.0571	26.67	28.2	Lisse et semi brillant	
	0.02	++	0.0284	13.26	19.5	Moins lisse et semi brillant	
	0.03	+	0.0487	22.75	21.8	Moins Lisse et semi brillant	
	0.04	+	0.0526	24.57	21.6	Moins lisse et semi brillant	
	0.05	+++	0.0508	23.73	25.5	Moins lisse et semi brillant	
	0.06	++	0.0539	25.18	21.7	Moins Lisse et semi brillant	
	0.07	++	0.0522	24.39	24.3	Moins lisse et semi brillant	
	0.08	++	0.0520	24.29	21.6	Moins lisse et semi brillant	

Chapitre III : Résultats et discussions

	0.09	+	0.0494	23.08	13.1	Moins lisse et semi brillant	
	0.10	+	0.0432	20.18	33.8	Lisse et semi brillant	
	0.11	+	0.0517	24.15	25.3	Lisse et semi brillant	
	0.12	+	0.0556	25.97	26.8	Moins lisse et semi brillant	
	0.13	+	0.0541	25.27	20.8	Lisse et semi brillant	
	0.01	+++	0.0409	19.11	9.5	Moins lisse et matte	
	0.02	+++	0.0584	27.28	38.3	Lisse et semi brillant	
	0.03	+	0.0575	26.86	38.9	Lisse et semi brillant	
	0.04	++	0.0477	22.28	7.1	Lisse et matte	

Chapitre III : Résultats et discussions

EDCM	0.05	+++	0.0447	20.88	10.4	Lisse et matte	
	0.06	+++	0.0483	22.56	10.8	Lisse et matte	
	0.07	+++	0.0372	17.38	10.6	Lisse et matte	
	0.08	++	0.0508	23.73	5.2	Lisse et matte	
	0.09	++	0.0522	24.39	22.8	Moins lisse et semi brillant	
	0.10	++	0.0542	25.32	10.2	Lisse et matte	
	0.11	++	0.0552	25.79	10.8	Lisse et matte	
	0.01	++	0.0504	23.54	35	Lisse et semi brillant	
	0.02	++	0.0539	25.18	31.4	Lisse et semi brillant	

Chapitre III : Résultats et discussions

EAcOEt	0.03	+++	0.0534	24.95	38.9	lisse et semi brillant	
	0.04	++	0.0523	24.43	27.9	Lisse et semi brillant	
	0.05	+++	0.0496	23.18	30.7	Moins lisse et semi brillant	
	0.06	+++	0.0611	28.55	26.9	Moins lisse et semi brillant	
	0.07	+++	0.0416	19.44	33.8	Lisse et semi brillant	
	0.08	++	0.0405	18.92	41.5	Lisse et semi brillant	
	0.09	++	0.0378	17.66	30	Lisse et semi brillant	
	0.01	+++	0.0444	20.74	44.5	Lisse et semi brillant	

Chapitre III : Résultats et discussions

EBuOH	0.02	+	0.0481	22.47	15.5	Lisse et semi brillant	
	0.03	+	0.0542	24.29	19.4	Lisse et semi brillant	
	0.04	+	0.0486	22.71	13.6	Lisse et semi brillant	
	0.05	+	0.0505	23.59	28.7	Lisse et semi brillant	
	0.06	+++	0.0545	25.46	34.3	semi brillant	
	0.07	+	0.0434	20.27	46.0	Lisse et semi brillant	
	0.08	+	0.0510	23.82	45.9	Lisse et semi brillant	
	0.09	+	0.0508	23.73	52.4	Lisse et semi brillant	
		0.01	+++	0.0513	23.97	46.4	Lisse et semi brillant

Chapitre III : Résultats et discussions

EAq	0.02	+++	0.0544	25.42	31.9	Lisse et semi brillant	
	0.03	+++	0.0522	24.39	20.7	Lisse et semi brillant	
	0.04	++	0.0547	25.56	22.0	Lisse et semi brillant	
	0.05	+++	0.0538	25.14	27.0	Lisse et semi brillant	
	0.06	+++	0.0552	25.79	12.8	Lisse et semi brillant	

Où: + : faible adhérence, ++ : forte adhérence, +++ : très forte adhérence.

Via le tableau III.3 et selon la réglementation ASTM D 523, ASTM D 2457, BS 3900, NF EN ISO 2813 et DIN 67530 [1,2], nous avons observé pour la majorité des substrats recouverts en présence des extraits étaient semi brillant argentés. Pour l'extrait AcOEt, les dépôts présentaient une faible couleur doré, tandis que l'extrait BuOH montrait une variation de couleur allant de l'argenté au doré très prononcé.

Toutes les épaisseurs mesurées sont conformes aux normes ASTM A879 et ASTM B633 [3-5]. On note également que les échantillons présentant les meilleurs résultats (de masse déposée, d'épaisseur et d'adhérence) correspondent à l'ajout des concentrations (0.06 g/l), (0.06 g/l), (0.02 g/l), (0.06 g/l) et (0.01 g/l) pour l'EBuOH, l'EAcOEt, l'EDCM, l'EAq et l'EBrut respectivement. Cela est lié peut être à deux considérations, soit l'adsorption des additifs sur la surface conduisent à un recouvrement partiel de l'acier, bloquent ainsi les sites actifs et entraînent une diminution de la vitesse de nucléation ; soit l'additif va se complexer avec l'une des espèces électro-actives en solution et donc l'étape

Chapitre III : Résultats et discussions

de dissociation du complexe introduit une nouvelle constante cinétique avant la réaction d'oxydoréduction de l'espèce électro-active à la surface de l'électrode [6].

III.2.3. Effet de l'Agitation par Ultrason (AU) dans l'électrodéposition

III.2.3.1. Optimisation des paramètres de revêtement par AU

On a travaillé dans les mêmes conditions que précédemment sauf qu'on a optimisé la durée de l'agitation du bain à ultrasons.

a. Effet du temps

L'évaluation de la qualité de dépôt selon la durée du processus d'électrodéposition du zinc par bain à ultrason sur les échantillons d'acier doux utilisés sans extraits de plante, a donné les résultats regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Paramètres de dépôt de la couche de zinc lors de l'utilisation de différentes durées dans le bain à ultrason sans la présence d'extraits de plante.

Temps (min)	I (A)	pH	Masse déposée (g)	Épaisseur de la couche déposée (μm)	Adhésion	Aspect	Image
5	0.08	3	0.0086	4.01	+	Rugueu	
10	0.08	3	0.0145	6.77	+	Rugueu	
15	0.08	3	0.0278	12.98	+	Lisse	
20	0.08	3	0.0378	17.66	++	Rugueu	
25	0.08	3	0.0505	23.59	++	Lisse	
30	0.08	3	0.0550	25.69	+++	Lisse	

Où: + : faible adhérence, ++ : forte adhérence, +++ : très forte adhérence.

Chapitre III : Résultats et discussions

Selon les résultats du tableau III.4, on a constaté que la surface recouverte, était généralement lisse avec moins de pores et plus adhérente quand la durée d'agitation par ultrason est de 30 min. Nous n'avons pas dépassé 30 min pour garder les mêmes conditions que l'agitation magnétique et comparer les deux types d'agitations.

III.2.4. Étude de l'effet des extraits de *Atriplex halimus L.* comme additifs dans les bains de zincage de l'acier doux avec AU

a. Qualité de la couche de zinc déposée

Le même protocole a été utilisé dans cette partie en employant les meilleures concentrations des extraits obtenues lors de l'agitation magnétique sauf qu'on a utilisé un bain à ultrason. Le tableau III.5 donne une comparaison entre les valeurs de la masse, de l'épaisseur et de l'adhérence de la couche de zinc déposée avec AM et AU.

Tableau III.5 : Comparaison entre les valeurs de la masse déposée, de l'épaisseur et de l'adhérence de la couche de zinc déposée avec AM et AU.

Type		C (g/l)	Masse déposée (g)	Épaisseur de la couche déposée (μm)	Adhésion	Aspect	Image
SE	AM	/	0.0543	25.37	++	Semi lisse	
	AU	/	0.0550	25.69	++	lisse	
EBrut	AM	0.01	0.0571	26.67	+++	lisse	
	AU	0.01	0.0546	25.51	++	lisse	
EDCM	AM	0.05	0.0447	20.88	+++	Moins lisse	
	AU	0.05	0.0568	26.53	++	Rugueu	

Chapitre III : Résultats et discussions

EAcOEt	AM	0.03	0.0534	24.95	+++	lisse	
	AU	0.03	0.0613	28.64	+++	lisse	
EBuOH	AM	0.01	0.0444	20.74	+++	lisse	
	AU	0.01	0.0584	27.28	+++	lisse	
EAq	AM	0.02	0.0544	25.42	+++	lisse	
	AU	0.02	0.0642	29.99	++	Semi lisse	

Où: + : faible adhérence, ++ : forte adhérence, +++ : très forte adhérence.

D'après le tableau III.5 nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Toutes les épaisseurs mesurées étaient conformes aux normes ASTM A879 et ASTM B633 [3-5].
- ✓ On note également que les échantillons présentant les meilleurs résultats (de masse déposée, d'épaisseur et d'adhérence), en utilisant l'agitation à ultrasons, correspondent aux extraits BuOH et AcOEt seulement.

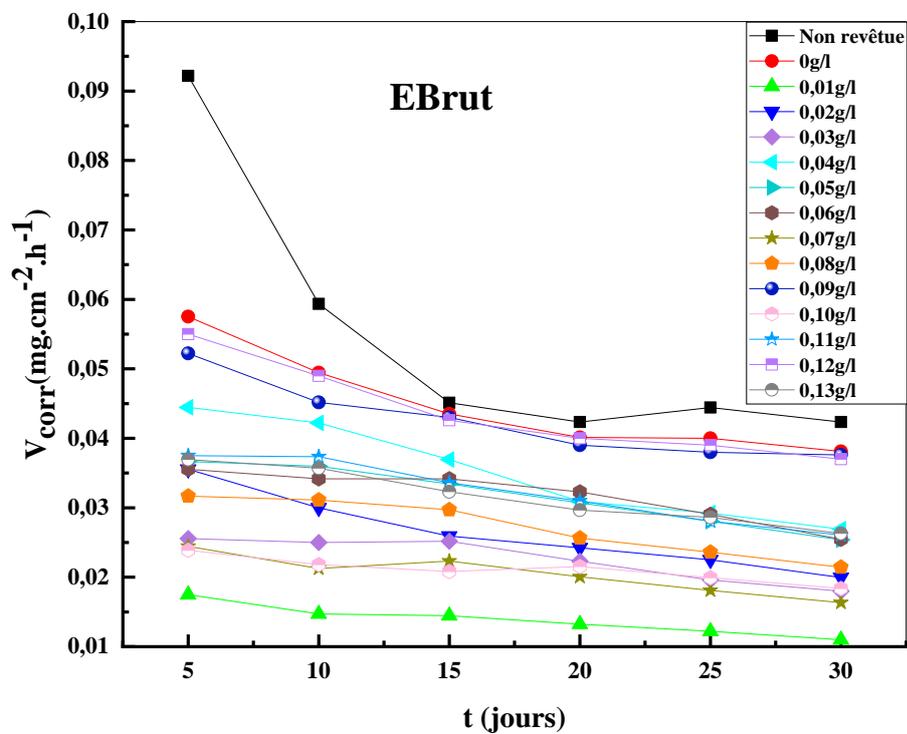
Sachant que l'onde sonore est une propagation rapprochée d'une déformation qui provoque localement des variations de pressions et des oscillations des molécules autour de leur position d'équilibre, le passage de l'onde provoque des zones de détente et de compression des molécules qui vibrent dans le sens de propagation de l'énergie. L'interaction des ultrasons avec la matière dans un milieu hétérogène peut provoquer son atténuation selon que le mécanisme est une absorption, une réflexion / réfraction ou une diffusion. Selon cette définition, nous pouvons dire que les molécules contenues dans les extraits BuOH et AcOEt ont réagi de façon positive avec ces vibrations pour créer des liaisons avec l'acier lors de son plaquage avec le zinc.

III.3. Évaluation de l'inhibition de la corrosion

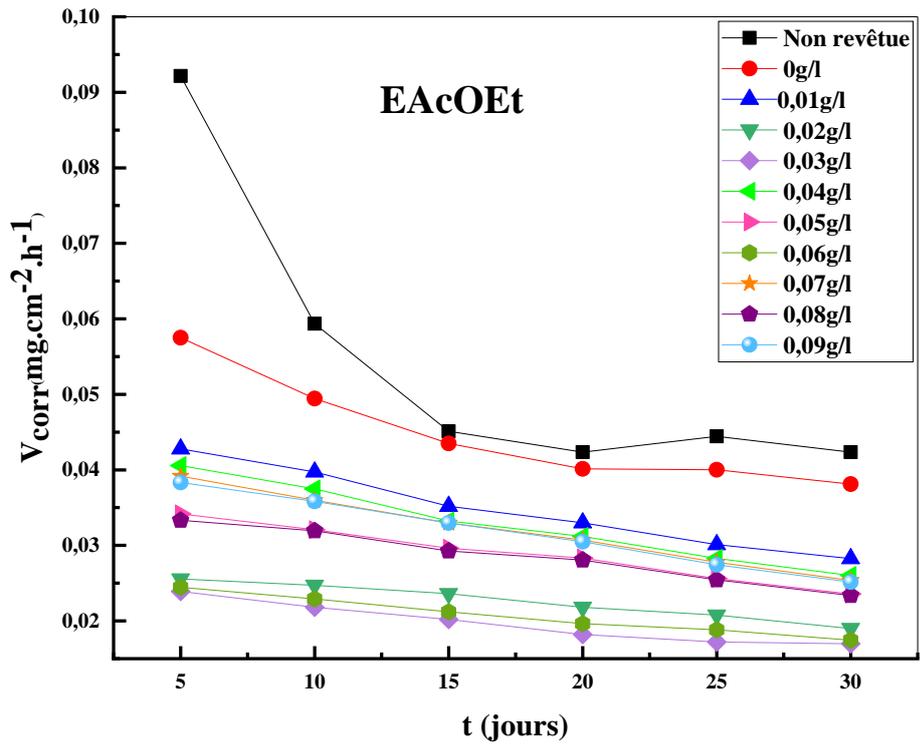
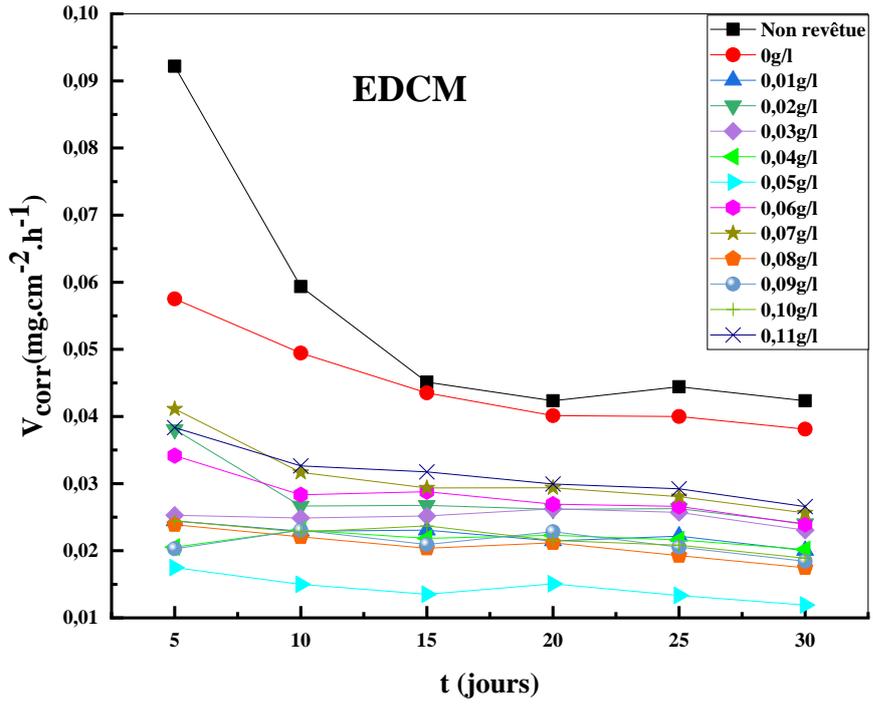
III.3.1. Pour les aciers électro-déposés avec le zinc sans et avec les extraits sous AM

a. Étude gravimétrique

Pour évaluer la résistance à la corrosion des substrats revêtus, des mesures de perte en poids ont été faites. Chaque échantillon revêtu, dans des bains de chlorure contenant différentes concentrations des extraits de *Atriplex halimus L.*, a été partiellement immergé dans de l'eau de mer (milieu corrosif) et les mesures ont été recueillies tous les cinq jours pendant un mois (Figure III.2).



Chapitre III : Résultats et discussions



Chapitre III : Résultats et discussions

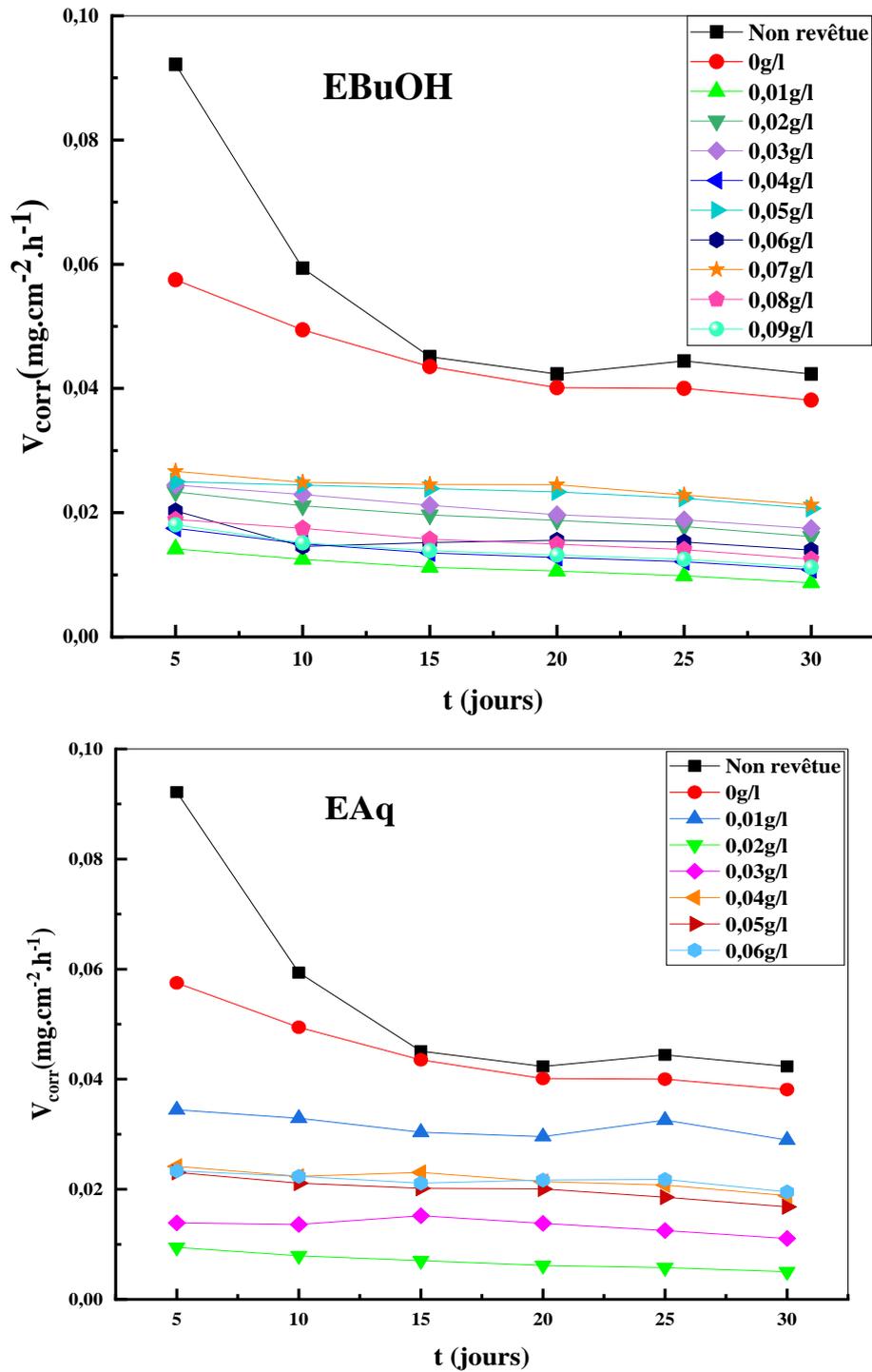


Figure III.2 : Courbes de vitesse de corrosion de l'acier doux en absence et en présence de diverses concentrations des extraits utilisés comme additifs lors de leur immersion dans l'eau de mer pendant un mois.

Tableau III.6 : Vitesse de corrosion et efficacité des échantillons électro déposés contre la corrosion en milieu marin pendant 1 mois.

Les extraits		V_{corr} ($mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$)	EI%										
	Temps	5 Jours		10 Jours		15 Jours		20 Jours		25 Jours		30 Jours	
	C (g/l)												
EBrut	Non revêtue	0.092	/	0.059	/	0.045	/	0.042	/	0.044	/	0.0423	/
	0	0.058	/	0.049	/	0.044	/	0.040	/	0.04	/	0.0381	/
	0.01	0.018	69.57	0.015	70.24	0.014	66.89	0.013	63.34	0.012	67.00	0.0110	71.19
	0.02	0.036	38.09	0.030	39.27	0.026	40.46	0.024	39.65	0.023	43.75	0.0199	47.77
	0.03	0.026	55.48	0.025	49.39	0.025	42.07	0.022	44.39	0.020	51.00	0.018	52.76
	0.04	0.044	22.78	0.042	14.57	0.037	15.17	0.031	22.94	0.029	27.00	0.0269	29.39
	0.05	0.037	36.17	0.036	27.33	0.033	23.22	0.031	23.44	0.028	29.75	0.0254	33.33
	0.06	0.036	38.09	0.034	30.77	0.034	21.38	0.032	19.45	0.029	27.25	0.0255	33.07
	0.07	0.024	57.57	0.021	56.88	0.022	48.74	0.020	49.88	0.018	54.75	0.0163	57.22
	0.08	0.032	44.87	0.031	37.04	0.030	31.72	0.026	36.12	0.024	41.00	0.0214	43.83
	0.09	0.052	9.22	0.045	8.50	0.043	1.15	0.039	2.74	0.038	5.00	0.0376	1.30
	0.1	0.024	58.43	0.022	55.87	0.021	52.19	0.022	46.38	0.020	50.25	0.0184	51.70

Chapitre III : Résultats et discussions

	0.11	0.038	34.78	0.037	24.29	0.034	22.76	0.031	22.94	0.028	29.75	0.0261	31.49
	0.12	0.055	4.35	0.049	0.81	0.042	2.76	0.040	0.25	0.039	2.50	0.0370	2.80
	0.13	0.037	35.83	0.036	27.73	0.032	25.52	0.030	25.92	0.029	28.50	0.0263	30.97
EDCM	0.01	0.024	57.57	0.023	53.64	0.023	46.89	0.022	46.38	0.022	44.50	0.0200	47.51
	0.02	0.038	33.74	0.027	45.95	0.027	38.39	0.026	34.66	0.026	34.25	0.0240	37.01
	0.03	0.025	56.00	0.025	49.59	0.025	42.07	0.026	34.41	0.026	35.75	0.0231	39.37
	0.04	0.021	64.17	0.023	53.29	0.022	49.66	0.022	44.39	0.022	46.00	0.0202	46.98
	0.05	0.018	69.57	0.015	69.64	0.014	68.97	0.015	67.33	0.013	69.25	0.0119	68.77
	0.06	0.034	40.52	0.028	42.71	0.029	33.79	0.027	32.92	0.027	33.50	0.0239	37.27
	0.07	0.041	28.52	0.032	35.83	0.029	32.41	0.029	26.68	0.028	29.75	0.0256	32.81
	0.08	0.024	58.43	0.022	55.26	0.020	53.10	0.021	47.13	0.019	51.75	0.0175	54.07
	0.09	0.020	64.69	0.023	53.24	0.021	51.95	0.023	43.14	0.021	48.75	0.0184	51.71
	0.1	0.024	57.57	0.023	53.85	0.024	45.52	0.022	46.38	0.021	48.00	0.0188	50.66
	0.11	0.038	33.39	0.033	34.01	0.032	26.89	0.030	25.43	0.029	27.00	0.0266	30.18
EAcOEt	0.01	0.043	25.74	0.040	19.63	0.035	19.08	0.033	17.96	0.030	24.75	0.0282	25.98
	0.02	0.026	55.65	0.025	50.00	0.024	45.75	0.022	45.64	0.021	48.00	0.0189	50.39
	0.03	0.024	58.43	0.022	55.87	0.020	53.56	0.018	54.61	0.017	57.00	0.0157	58.79
	0.04	0.041	29.39	0.038	24.09	0.033	23.68	0.031	22.19	0.028	29.25	0.0260	31.76
	0.05	0.034	40.52	0.032	35.02	0.030	31.95	0.028	29.43	0.026	36.00	0.0236	38.06
	0.06	0.024	57.57	0.023	53.64	0.021	51.26	0.020	50.87	0.019	53.00	0.0175	54.07

Chapitre III : Résultats et discussions

	0.07	0.039	31.83	0.036	27.33	0.033	24.37	0.031	23.44	0.028	30.50	0.0254	33.33
	0.08	0.033	42.09	0.032	35.43	0.029	32.87	0.028	29.93	0.025	36.50	0.0234	38.58
	0.09	0.038	33.39	0.036	27.53	0.033	24.37	0.031	23.94	0.027	31.50	0.0252	33.86
EBuOH	0.01	0.014	75.30	0.013	74.69	0.011	74.25	0.011	73.57	0.01	75.50	0.0087	77.17
	0.02	0.023	59.48	0.021	57.29	0.020	54.94	0.019	53.37	0.018	55.50	0.0162	57.48
	0.03	0.024	57.57	0.023	53.64	0.021	51.26	0.020	51.12	0.019	53.00	0.0175	54.07
	0.04	0.018	69.57	0.015	69.64	0.014	68.97	0.013	68.33	0.012	69.75	0.0108	71.65
	0.05	0.025	56.52	0.024	50.61	0.024	45.29	0.023	41.89	0.022	44.25	0.0207	45.67
	0.06	0.020	64.69	0.015	70.45	0.015	65.06	0.016	61.09	0.015	61.75	0.0139	63.52
	0.07	0.027	53.74	0.025	49.59	0.025	43.68	0.025	38.90	0.023	43.00	0.0213	44.09
	0.08	0.019	67.13	0.018	64.57	0.016	63.91	0.015	62.84	0.014	64.75	0.0125	67.19
	0.09	0.018	68.52	0.015	69.23	0.014	68.28	0.013	67.08	0.013	68.75	0.0112	70.60
EAg	0.01	0.034	40.17	0.033	33.40	0.030	30.11	0.030	26.18	0.033	18.50	0.0289	24.15
	0.02	0.009	83.65	0.008	84.01	0.007	83.91	0.006	84.54	0.006	85.50	0.0052	86.35
	0.03	0.014	75.83	0.014	72.47	0.015	65.06	0.014	65.59	0.013	68.75	0.0111	70.87
	0.04	0.024	57.91	0.022	54.66	0.023	46.89	0.021	46.63	0.021	48.00	0.0188	50.66
	0.05	0.023	59.83	0.021	57.29	0.020	53.56	0.020	49.87	0.019	53.50	0.0168	55.91
	0.06	0.023	59.49	0.022	54.66	0.021	51.49	0.022	45.88	0.022	45.50	0.0195	48.82

Chapitre III : Résultats et discussions

L'examen du tableau III.6 a montré une meilleure résistance à la corrosion pour tous les échantillons revêtus en présence des extraits testés en tant qu'additifs par rapport à celui revêtu en leur absence et même celui non revêtu. D'autre part, l'échantillon revêtu sans additif a enregistré une valeur de taux de corrosion de $0.0381 \text{ (mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{)}$. Les vitesses de corrosion des échantillons revêtus en présence des additifs varient entre $0.0052 \text{ mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ et $0.0376 \text{ mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$. La meilleure efficacité a été enregistrée pour l'échantillon électro-déposé en présence de 0.02 g/l d'EAq avec une valeur de 86.35% , suivi par 0.01 g/l de l'EBuOH (77.17%), ensuite 0.01 g/l de l'EBrut (71.19%), puis 0.05 g/l de l'EDCM (68.77%) et enfin 0.03 g/l de l'EAcOEt (58.79%). Ceci est certainement dû aux types de molécules contenues dans chaque extrait qui seront déterminés par HPLC ultérieurement.

Chapitre III : Résultats et discussions

b. Mesures de polarisation potentiodynamique

Afin d'évaluer la résistance à la corrosion de l'acier doux électro-déposé, des mesures de polarisation potentiodynamiques ont été réalisées dans l'eau de mer à température ambiante. Ces mesures ont été appliquées dans la gamme de potentiel $\pm 250\text{mV}$, à une vitesse de balayage de 1 mV/s , autour du potentiel de corrosion estimé par la mesure de l'OCP.

Les paramètres électrochimiques tels que : E_{corr} , β_a , β_c , R_p , V_{corr} et la porosité (P) (calculée selon l'équation (III.1) et (III.2)), sont regroupés dans le tableau III.7.

$$P = \frac{R_{PS}}{R_p} 10^{\frac{\Delta E_{\text{corr}}}{\beta_a}} \quad (\text{III.1})$$

Avec
$$\Delta E_{\text{corr}} = E_{\text{corr}} - E_{\text{corrFe}} \quad (\text{III.2})$$

Où

R_{PS} : Résistance de polarisation des substrats non revêtus ($\Omega \cdot \text{cm}^2$).

R_p : Résistance de polarisation des substrats revêtus en présence des extraits ($\Omega \cdot \text{cm}^2$).

β_a et β_c : Coefficient de Tafel anodique et cathodique (mVDec^{-1}) respectivement.

V_{corr} : Vitesse de corrosion (mm/y).

E_{corr} : Potentiel de corrosion des aciers revêtus avec et sans extraits (V/SCE).

E_{corrFe} : Potentiel de corrosion du fer (V/SCE).

i_{corr} : Densité de courant (mAcm^{-2}).

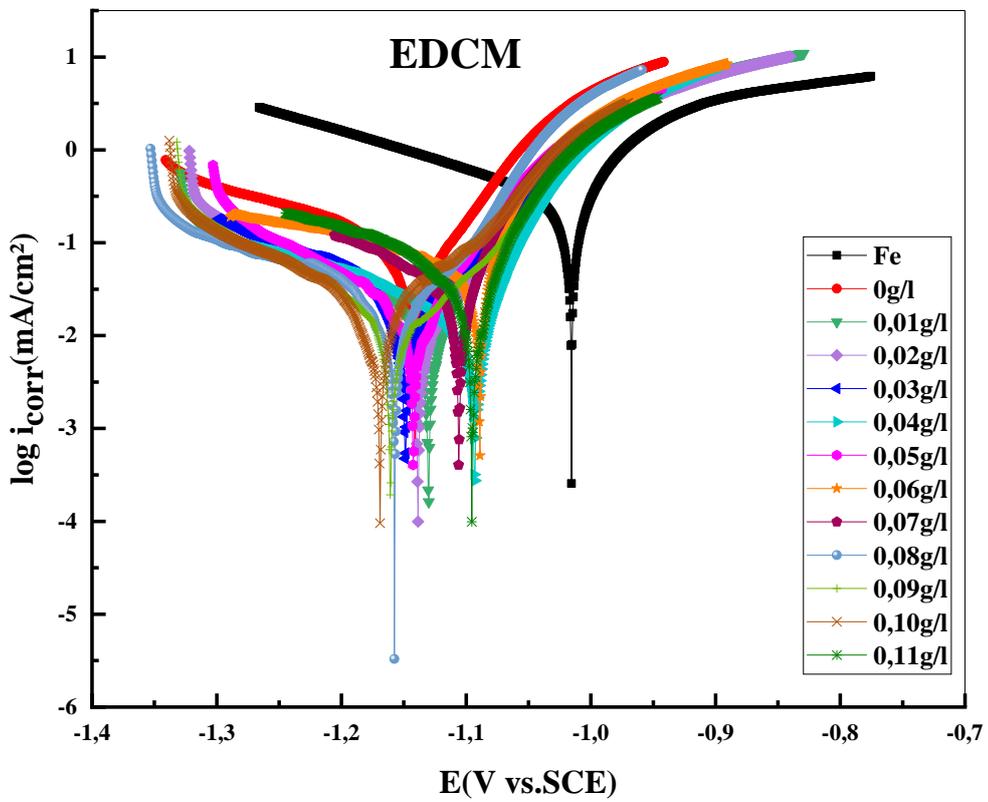
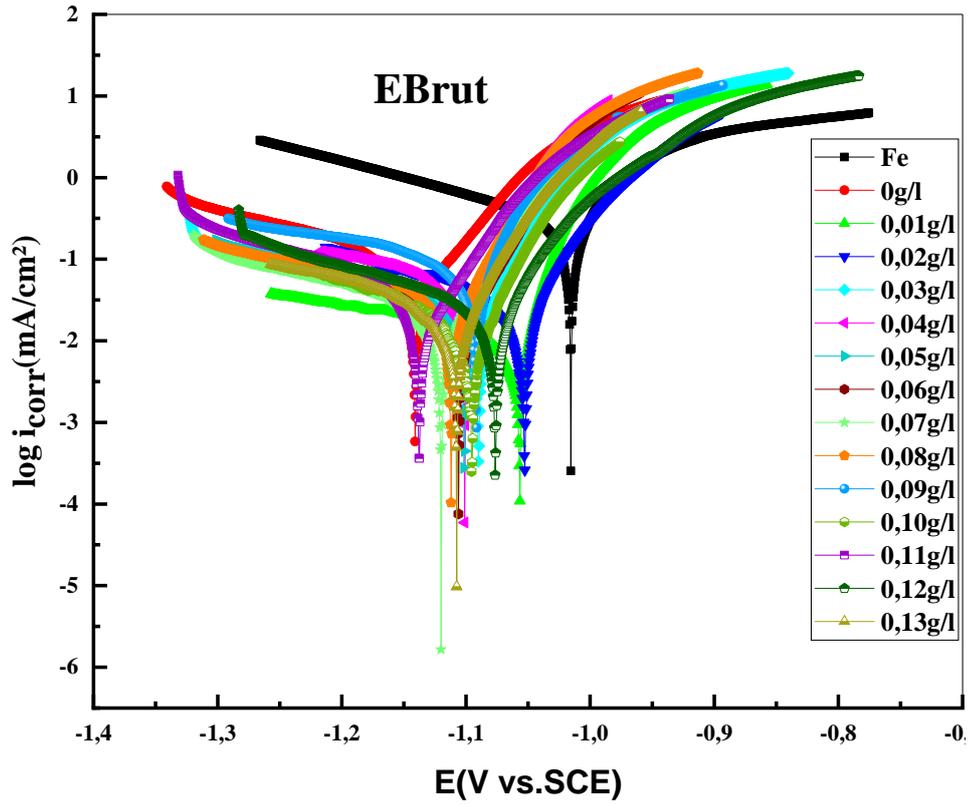
L'efficacité de l'inhibition (EI %) est calculée selon l'équation suivante:

$$\text{EI}(\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^0}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

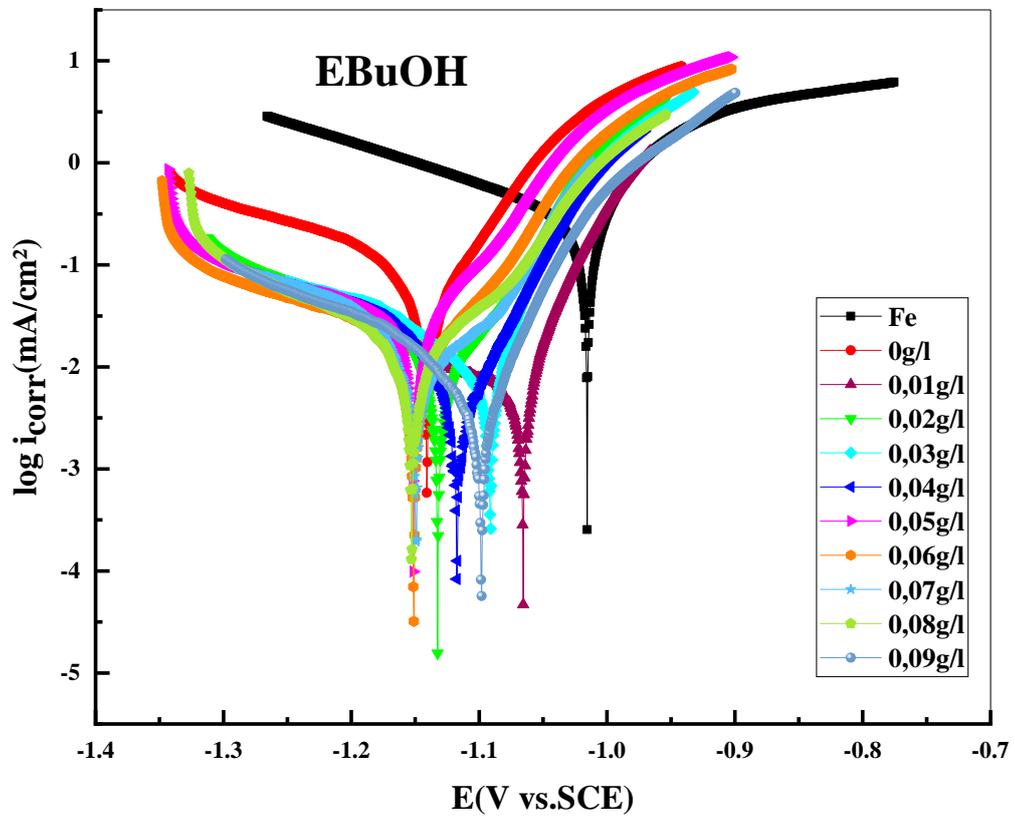
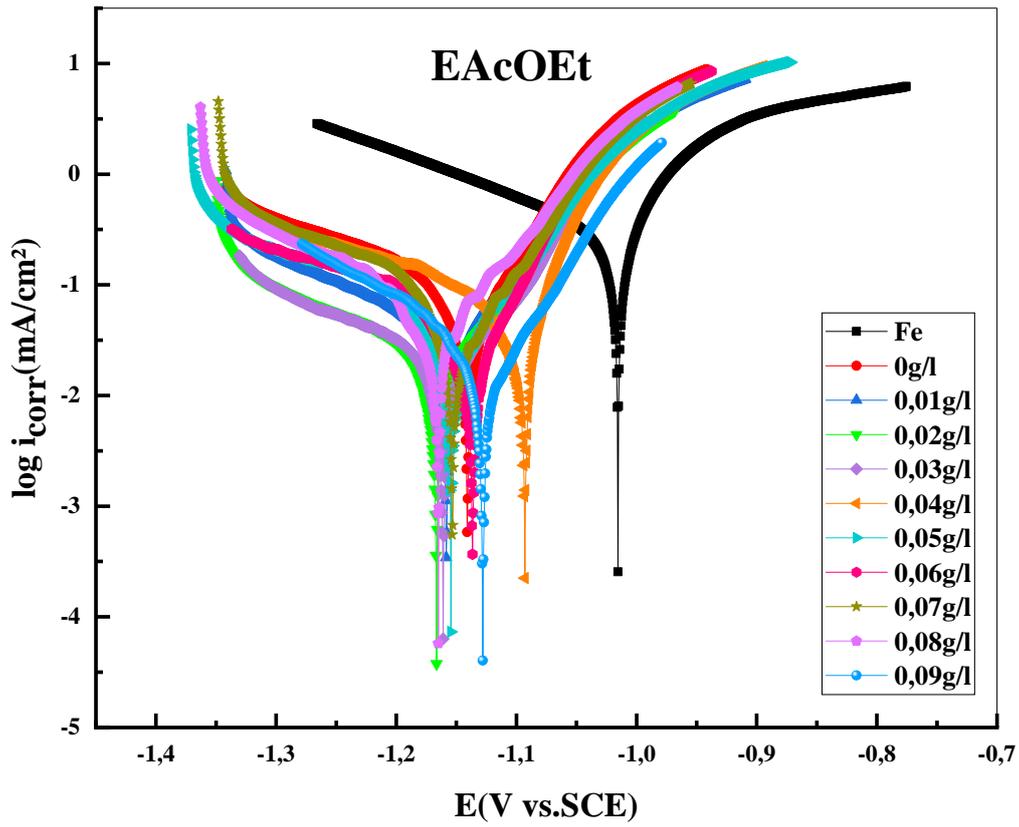
Où i_{corr} et i_{corr}^0 sont les valeurs de résistances de polarisation obtenues avec et sans additifs respectivement.

La figure III.3 montre les courbes de polarisation de Tafel anodique et cathodique de l'acier électro-déposé, sans et avec ajout de différentes concentrations d'extraits de plante.

Chapitre III : Résultats et discussions



Chapitre III : Résultats et discussions



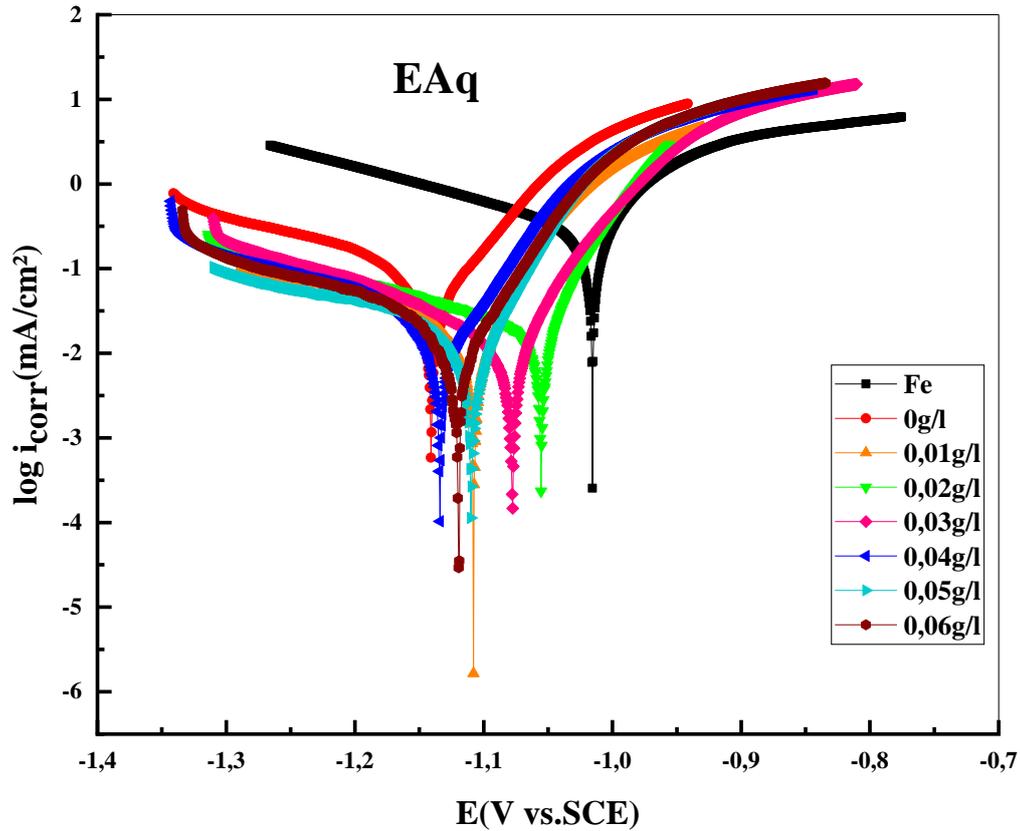


Figure III.3 : Courbes de Polarisation potentiono-dynamique pour l'acier dans l'eau de mer, sans et avec l'ajout, des extraits de la plante.

Tableau III.7 : Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier dans l'eau de mer contenant différentes concentrations des extraits de notre plante.

Extraits	C (g/l)	-E _{corr} (V/SCE)	i _{corr} (mAcm ⁻²)	β _a (mVDec ⁻¹)	-β _c (mVDec ⁻¹)	V _{corr} (mm/y)	R _p (Ω.cm ²)	P	EI (%)
/	Fe	1015.5	0.3235	95.4	264.8	3.7830	62.20	/	/
/	SE	1140.9	0.1208	87.1	311.1	1.4130	340.78	0.00661	/
EBrut	0.01	1076.7	0.0110	27.7	371.6	0.1291	1510.00	0.00022	90.89
	0.02	1059.8	0.0346	34.2	265.1	0.4051	905.09	0.00341	71.36
	0.03	1090.0	0.0413	50.2	506.1	0.4824	708.01	0.00283	65.81
	0.04	1100.9	0.0903	51.9	1165.0	1.0550	387.12	0.00363	25.24
	0.05	1101.2	0.0475	51.9	409.7	0.5551	583.52	0.00242	60.67

Chapitre III : Résultats et discussions

	0.06	1106.1	0.0356	48.1	372.7	0.4165	883.87	0.00092	70.52
	0.07	1120.1	0.0333	61.0	368.0	0.3889	967.76	0.00122	72.43
	0.08	1112.0	0.0349	46.4	310.5	0.4084	606.25	0.00081	71.11
	0.09	1100.7	0.1073	62.6	473.2	1.2550	438.83	0.00621	11.70
	0.1	1096.6	0.0256	53.6	312.7	0.2991	337.34	0.00562	78.80
	0.11	1137.8	0.0478	71.6	245.4	0.5590	712.40	0.00170	60.43
	0.12	1096.3	0.1031	74.7	574.2	1.2050	824.61	0.00630	11.04
	0.13	1107.5	0.0472	61.9	667.1	0.5515	951.35	0.00213	60.93
EDCM	0.01	1130.4	0.0264	69.5	265.4	0.3091	1140.00	0.00123	78.15
	0.02	1138.6	0.0380	88.1	264.4	0.4450	1060.00	0.00233	68.54
	0.03	1148.8	0.0288	81.8	192.5	0.3373	800.26	0.00183	76.16
	0.04	1093.1	0.0171	45.2	233.8	0.1998	1290.00	0.00094	85.84
	0.05	1142.5	0.0122	55.8	118.5	0.1421	800.89	0.00044	89.90
	0.06	1089.0	0.0443	38.2	248.3	0.5181	304.29	0.00242	63.33
	0.07	1105.8	0.0388	50.9	196.5	0.4541	467.98	0.00221	67.88
	0.08	1157.6	0.0250	68.6	224.0	0.2925	1010.00	0.00052	79.30
	0.09	1160.6	0.0173	82.8	153.7	0.2028	1250.00	0.00080	85.67
	0.1	1169.0	0.0260	89.6	191.8	0.3039	1050.00	0.00111	78.47
	0.11	1095.0	0.0468	59.1	210.9	0.5469	806.08	0.00341	61.25
EAcOEt	0.01	1158.3	0.0520	92.2	292.6	0.6076	619.66	0.00282	56.95
	0.02	1113.7	0.0262	85.3	255.9	0.3062	940.84	0.00464	78.31
	0.03	1161.2	0.0151	68.7	175.6	0.1769	1020.00	0.00043	87.50
	0.04	1092.9	0.0661	53.4	291.4	0.7736	425.65	0.00512	45.81
	0.05	1153.1	0.0350	80.1	193.5	0.4095	232.84	0.00511	71.02
	0.06	1115.9	0.0162	48.4	155.8	0.1891	708.46	0.00073	86.58
	0.07	1153.4	0.0529	83.3	175.6	0.6185	434.57	0.00310	56.20
	0.08	1165.2	0.0486	84.5	172.8	0.5684	346.63	0.00302	59.76
	0.09	1128.1	0.0405	87.7	218.8	0.4737	915.36	0.00351	66.47
EBuOH	0.01	1105.9	0.0106	42.7	203.1	0.1235	1880.00	0.00022	91.23
	0.02	1092.3	0.0231	74.5	243.4	0.2702	1660.00	0.00351	80.00
	0.03	1091.5	0.0269	52.9	457.4	0.3149	1400.00	0.00164	77.73
	0.04	1115.9	0.0183	66.2	252.4	0.2139	1027.89	0.00182	84.85

Chapitre III : Résultats et discussions

	0.05	1151.4	0.0278	70.0	260.6	0.3249	672.91	0.0010	76.98
	0.06	1151.0	0.0170	72.0	227.1	0.1989	1590.00	0.0005	85.93
	0.07	1149.4	0.0286	89.4	277.2	0.3340	1300.00	0.0015	76.32
	0.08	1152.7	0.0160	82.0	180.5	0.1869	1470.00	0.0008	86.75
	0.09	1098.1	0.0120	58.2	226.1	0.1404	3440.00	0.0006	90.07
EAq	0.01	1107.7	0.0355	62.1	426.2	0.4149	1220.00	0.0016	70.61
	0.02	1075.3	0.0103	26.5	208.4	0.1203	1880.00	0.0001	91.47
	0.03	1077.8	0.0189	55.6	216.0	0.2208	1420.00	0.0033	84.35
	0.04	1133.9	0.0343	68.4	282.9	0.4010	1020.00	0.0011	71.60
	0.05	1109.7	0.0162	48.2	257.0	0.1894	1630.00	0.0004	76.49
	0.06	1120.1	0.0202	57.0	219.5	0.2362	1008.00	0.0009	83.28

D'après la figure III.3 et le tableau III.7, il a été remarqué que l'ajout d'additifs a généré des diminutions importantes des densités de courant, ainsi que la vitesse de corrosion des substrats revêtus en présence des additifs comparés à ceux revêtus en leurs absences, ce qui indique que les extraits évalués ont fortement modifié la qualité du dépôt, produisant des revêtements plus résistants à la corrosion, particulièrement l'EAq avec une efficacité de 91.47 %.

Toutefois, il est à noter que la corrélation entre la densité du courant et la vitesse de corrosion avec la concentration d'additifs n'était pas linéaire, probablement du fait que dans chaque procédé d'électrodéposition, il existe une concentration d'additif idéale qui offre une meilleure qualité de dépôt [7].

De plus, en absence d'additifs, la porosité est plus prononcée avec une valeur plus élevée au niveau du substrat revêtu, ce qui indique que ce dépôt est moins compact que ceux revêtus en leur présence.

L'efficacité maximale d'inhibition obtenue à la concentration critique des extraits est de :

- ✓ 91.47 % en présence de 0.02 g/l de l'EAq.
- ✓ 91.23 % en présence de 0.01 g/l de l'EBuOH.
- ✓ 90.89 % en présence de 0.01 g/l de l'EBrut.

Chapitre III : Résultats et discussions

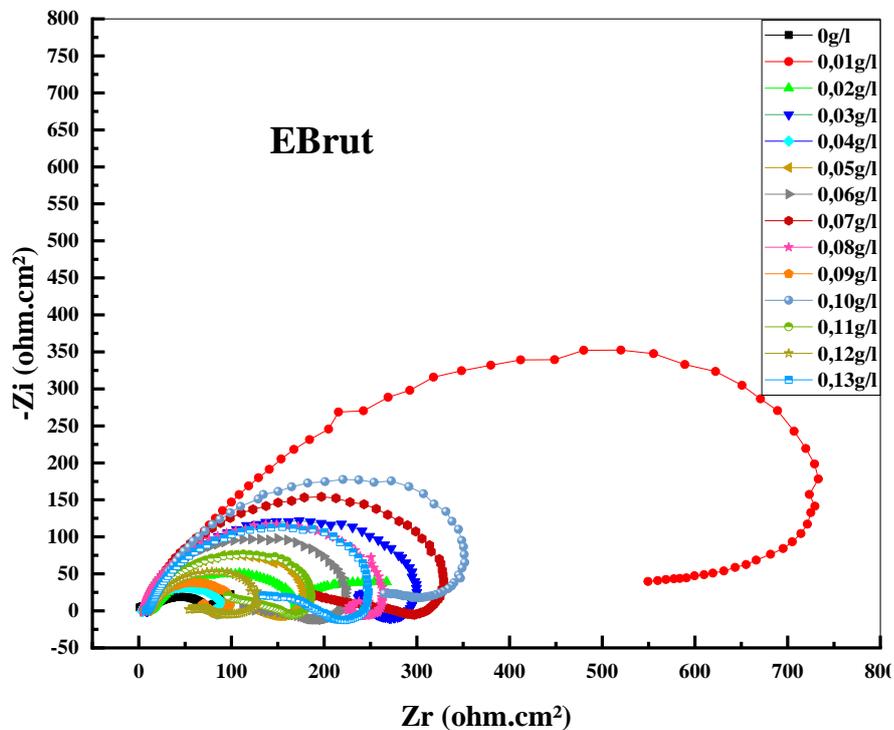
✓ 89.90 % en présence de 0.05 g/l de l'EDCM.

✓ 87.50 % en présence de 0.03 g/l de l'EAcOEt.

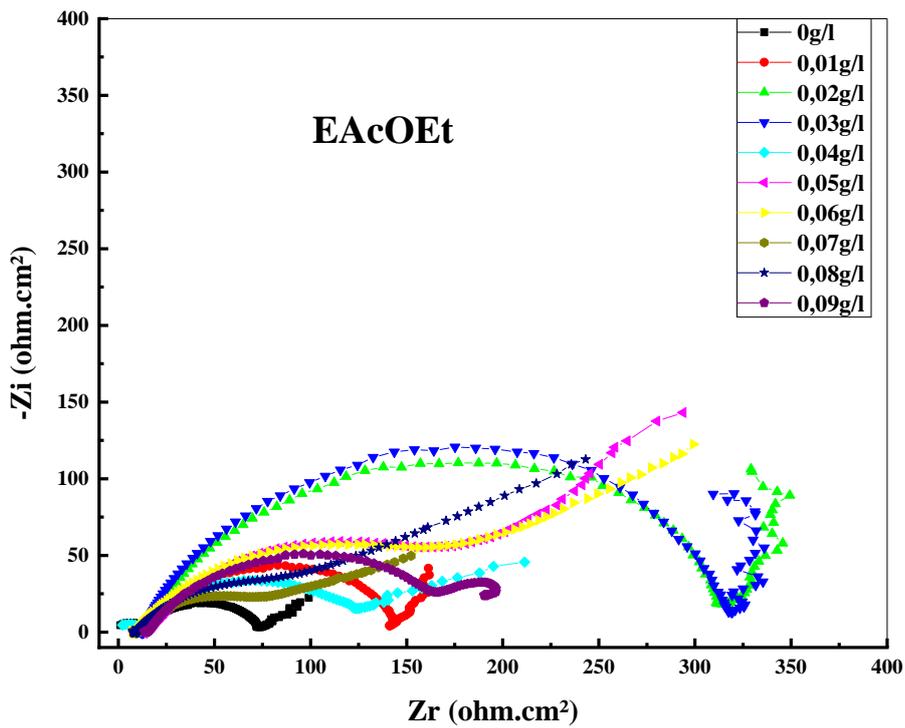
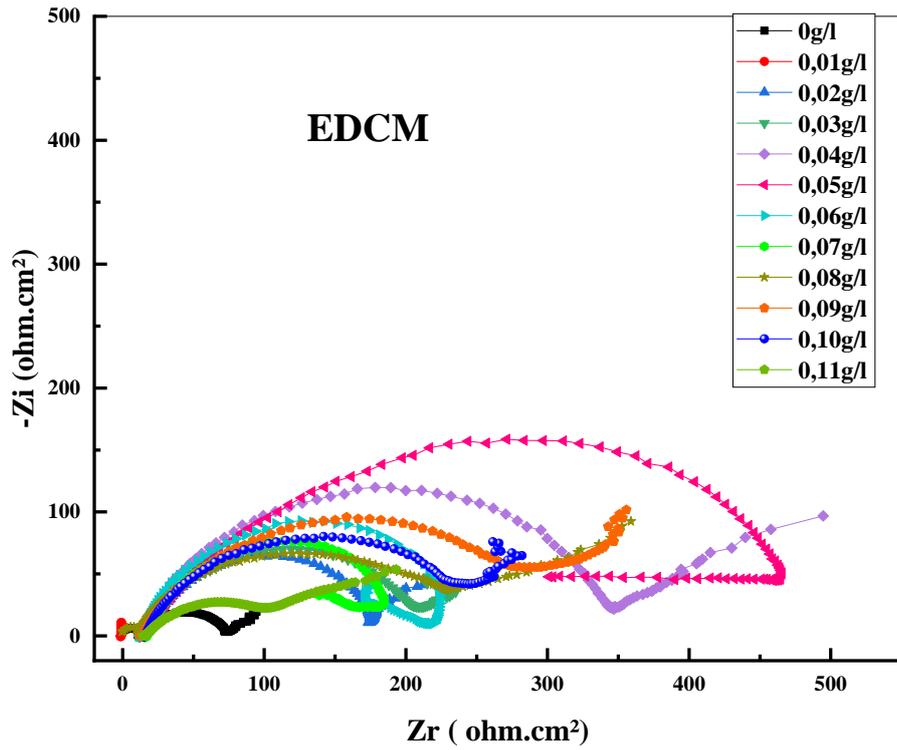
C. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les spectres d'impédance de Nyquist de l'électrodéposition de zinc sur l'acier doux, sans et avec l'ajout de différentes concentrations des extraits de notre plante dans les bains électrolytiques sont tracés dans les mêmes conditions que précédemment, et présentés dans la figure III.4

Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenues par EIS sont rassemblées dans le tableau III.8.



Chapitre III : Résultats et discussions



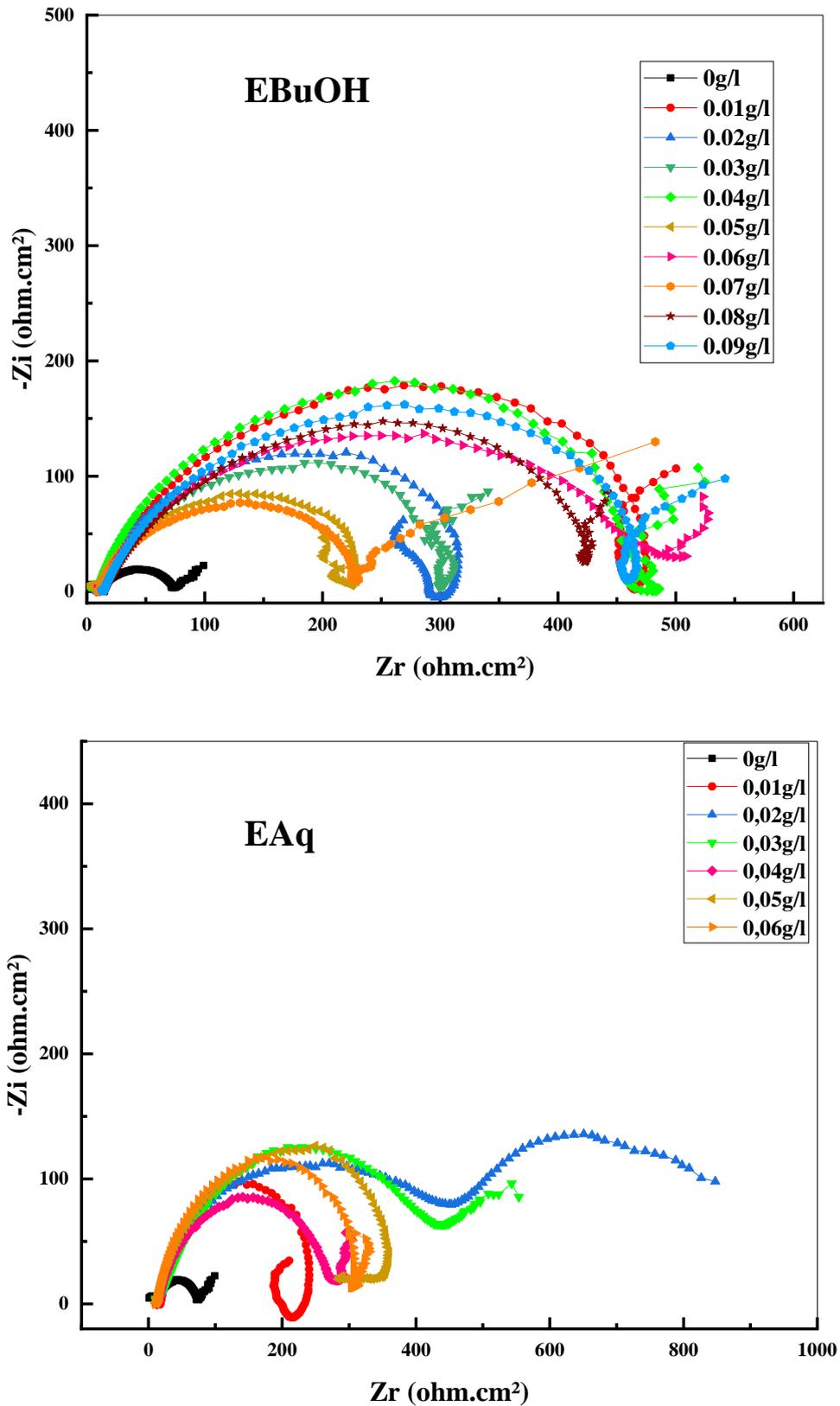


Figure III.4 : Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus, sans et avec l'ajout des extraits.

Chapitre III : Résultats et discussions

Deux phénomènes ont été observés pour tous les spectres.

La première boucle aux hautes fréquences relatives aux spectres relevés lors du revêtement des substrats avec l'ajout d'additifs, est attribuée à la relaxation de la capacité de la double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge [8].

Cependant, la seconde boucle aux fréquences intermédiaires (0.02 g/l de l'EAq) contrôlée par le transfert de masse montre une résistance à la diffusion (à travers une couche mince formée en surface de l'électrode par adsorption additive lors de l'électrodéposition du zinc sur l'acier doux [9]).

De plus, la portion linéaire (à 45° ou le vague retour) est également remarquée à la fin de la première boucle qui est contrôlée par le transport de masse et caractéristique d'un phénomène de diffusion dans le métal [10, 11].

La petite boucle en dessous de zéro (0.02 g/l de l'EBuOH et 0.01 g/l de l'EAq) est une boucle inductive à basse fréquence souvent attribuée à une électro-cristallisation [12].

L'effet additif peut être démontré par les diamètres des boucles capacitives qui est très différent sans et avec les additifs (le diamètre de la boucle en absence d'additif est beaucoup plus petit comparée à ceux prélevés en présence d'additifs). Les écarts par rapport à une forme circulaire parfaite sont souvent liés à la dispersion fréquentielle de l'impédance, résultant d'un manque d'homogénéité de surface des électrodes, dû à la rugosité, aux dislocations et à la formation de couches poreuses et aux impuretés, [13-15] ou à des phénomènes inter-faciaux [12].

Le comportement des différentes concentrations de l'EBrut est le même à cause d'une synergie établie entre les différents extraits de cette plante.

L'efficacité de l'inhibition (EI %) est donnée par la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad \text{(III.4)}$$

Où R_p et R_p^0 sont les valeurs de résistances de polarisation obtenues avec et sans additifs respectivement.

Les paramètres électrochimiques, y compris R_{ct} , C_{dl} et l'efficacité inhibitrice sont répertoriés dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Paramètres d'impédance et valeurs d'efficacité d'inhibition de la corrosion

Chapitre III : Résultats et discussions

de l'acier revêtu par le zinc (sans et avec addition de différentes concentrations des extraits) dans l'eau de mer.

Extrait	C (g/l)	$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	C ($\mu F.cm^{-2}$)	EI(%)
SE	0	68.58	232.00	/
EBrut	0.01	445.40	14.01	84.60
	0.02	180.60	49.34	62.03
	0.03	255.80	17.41	73.19
	0.04	82.21	48.39	16.57
	0.05	145.70	21.84	52.93
	0.06	180.50	31.37	62.01
	0.07	205.00	43.47	74.60
	0.08	239.5	37.21	71.36
	0.09	73.51	30.31	6.71
	0.1	296.30	16.96	76.85
	0.11	147.70	24.12	53.56
	0.12	72.24	97.84	5.06
	0.13	158.70	35.69	56.78
EDCM	0.01	284.20	27.99	75.87
	0.02	171.10	74.39	59.92
	0.03	223.70	99.58	69.34
	0.04	372.70	38.26	81.60
	0.05	442.30	25.61	84.43
	0.06	198.10	50.75	65.38
	0.07	163.20	67.33	57.98
	0.08	306.70	232.40	77.64
	0.09	363.20	196.30	81.12
	0.1	278.20	180.70	75.35
	0.11	167.30	4756.00	59.01
AcOEt	0.01	130.30	86.94	47.37
	0.02	252.00	88.41	72.78
	0.03	281.30	56.57	78.62
	0.04	146.90	606.30	53.32

Chapitre III : Résultats et discussions

	0.05	199.30	997.40	65.59
	0.06	309.60	3248.00	77.85
	0.07	164.80	10810.00	58.39
	0.08	199.40	11100.00	65.61
	0.09	196.60	90.63	65.12
EBuOH	0.01	539.40	11.86	87.28
	0.02	252.90	22.40	72.88
	0.03	266.30	33.50	75.95
	0.04	475.10	21.60	85.56
	0.05	217.70	46.19	68.49
	0.06	400.10	99.43	82.85
	0.07	212.90	53.20	67.78
	0.08	432.90	82.34	84.16
	0.09	464.80	21.63	85.25
EAg	0.01	193.60	12.98	64.57
	0.02	840.20	11.70	91.83
	0.03	520.60	54.40	86.88
	0.04	288.30	49.45	76.21
	0.05	212.40	53.33	79.33
	0.06	309.20	36.64	77.82

L'analyse des résultats du tableau III.8, montre que l'évolution des valeurs de la résistance de transfert de charge ainsi que la capacité de la double couche et la concentration d'additif n'est pas linéaire, probablement dû, au fait que, dans chaque procédé d'électrodéposition il existe une concentration d'additif optimale pour laquelle la qualité du dépôt est meilleure [16].

L'efficacité maximale d'inhibition, obtenue à la concentration critique des différentes électrodes électro-déposées en présence d'extraits de notre plante, est de :

- ✓ 91.83 % en présence de 0.02 g/l de l'EAg.
- ✓ 87.28 % en présence de 0.01 g/l de l'EBuOH.

Chapitre III : Résultats et discussions

- ✓ 84.6 % en présence de 0.01 g/l de l'EBrut.
- ✓ 84.43 % en présence de 0.05 g/l de l'EDCM.
- ✓ 78.68 % en présence de 0.03 g/l de l'EAcOEt.

Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenus par les courbes de polarisation, ainsi que ceux obtenus par la technique gravimétrique.

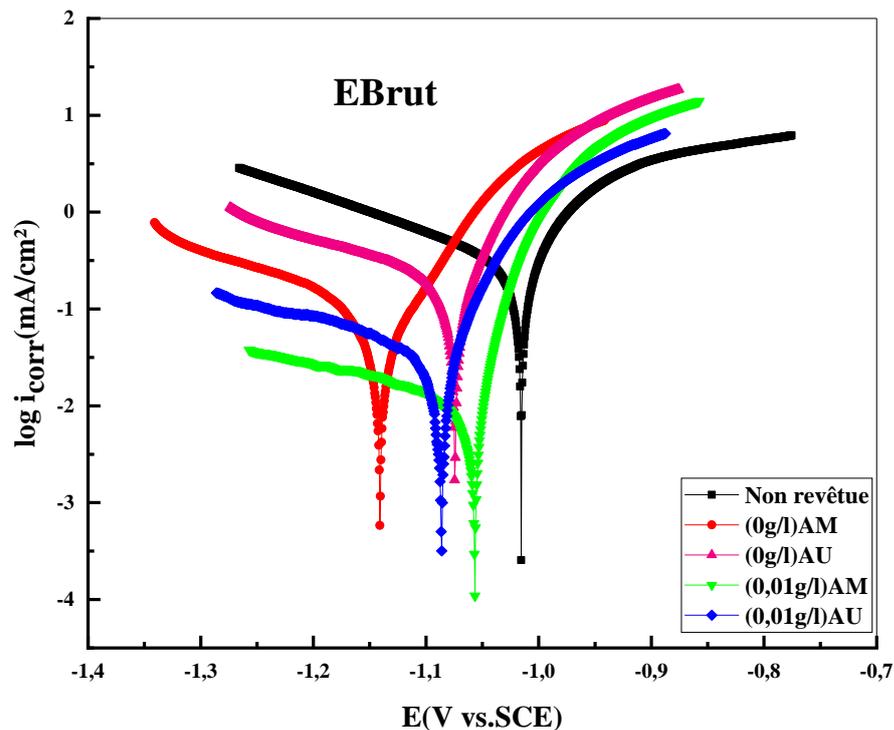
III.3.2. Aciers électro-déposés avec le zinc sans et avec les extraits sous l'agitation par bain à Ultrasons (AU)

a. Mésures de polarisation potentiodynamique

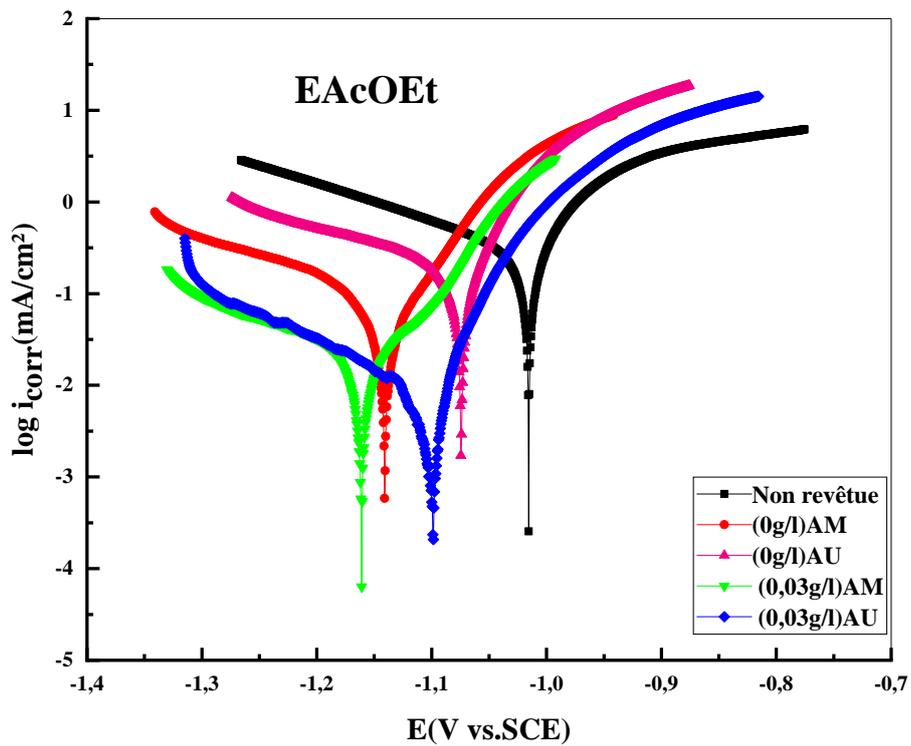
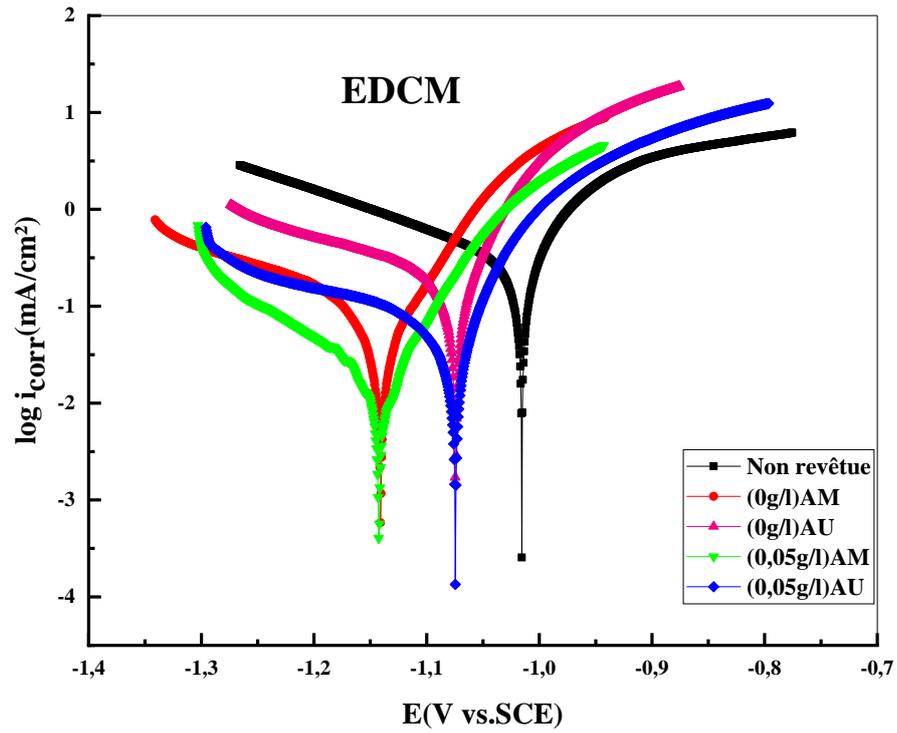
Les mêmes mesures ont été effectuées dans cette partie en utilisant les meilleures concentrations des extraits selon l'adhésion et l'étude électrochimique de la partie 1 (AM).

La résistance à la corrosion de l'acier doux électrodéposé a été testée dans l'eau de mer pour évaluer l'effet de l'ajout des extraits dans les bains de chlorures. Les paramètres électrochimiques tels que E_{corr} , β_a , β_c et i_{corr} sont regroupés dans le tableau III.9.

Les courbes de polarisation anodique et cathodique de Tafel de l'acier doux électrodéposé, sans et avec l'ajout des meilleures concentrations d'extraits (AU) sont illustrées dans la figure III.5.



Chapitre III : Résultats et discussions



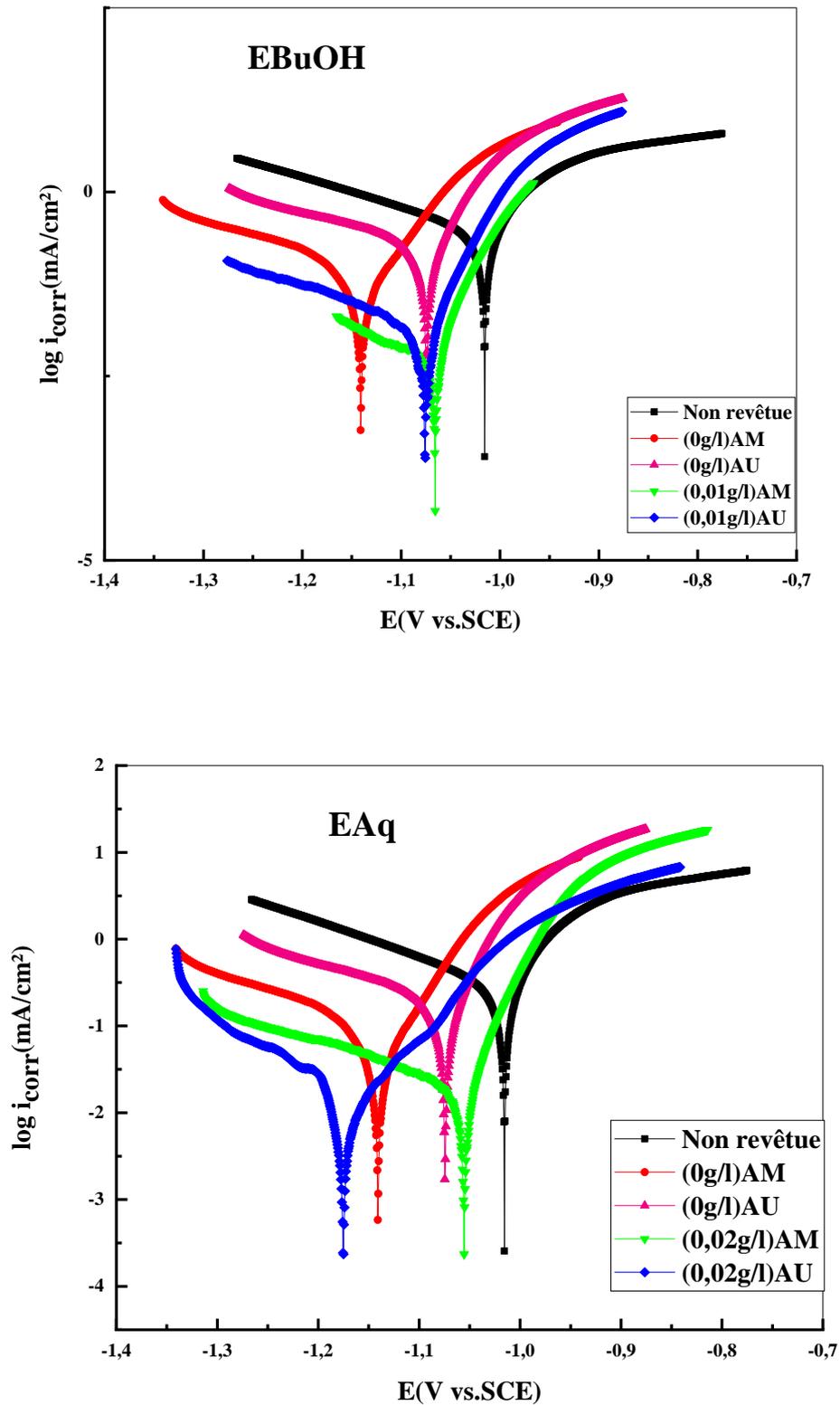


Figure III.5 : Courbes de polarisation potentiodynamiques pour l'acier doux dans l'eau de mer, sans et avec l'ajout des extraits avec les deux forme d'agitation.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.9 : Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux revêtu en présence des meilleures concentrations des extraits dans l'eau de mer avec AM et AU.

Extraits- type d'agitation	C (g/l)	-E _{corr} (V/SCE)	i _{corr} (mAcm ⁻²)	β _a (mVDec ⁻¹)	-β _c (mVDec ⁻¹)	V _{corr} (mm/y)	R _p (Ω.cm ²)	P	EI%
/	Fe	1015.5	0.3235	95.4	264.8	3.7830	62.20	/	/
/	SE-AM	1140.9	0.1208	87.1	311.1	1.4130	340.78	0.00661	/
/	SE-AU	1074.3	0.2061	61.1	317.0	2.4100	109.26	0.06210	/
EBrut-AM	0.01	1076.7	0.0110	27.7	371.6	0.1291	1510.00	0.00022	90.89
EBrut-AU	0.01	1086.3	0.0182	46.5	289.7	0.3297	801.43	0.00233	91.16
EDCM-AM	0.05	1142.5	0.0122	55.8	118.5	0.1421	800.89	0.00041	89.90
EDCM-AU	0.05	1074.6	0.0370	41.2	226.9	0.4326	386.35	0.00593	85.35
EAcOEt-AM	0.03	1161.2	0.0151	68.7	175.6	0.1769	1020.00	0.00041	87.50
EAcOEt-AU	0.03	1098.0	0.0082	40.7	177.2	0.0959	5280.00	0.00012	96.02
EBuOH-AM	0.01	1105.9	0.0106	42.7	203.1	0.1235	1880.00	0.00021	91.23
EBuOH-AU	0.01	1074.9	0.0050	23.5	146.3	0.0588	3840.00	0.000048	97.57
Eaq-AM	0.02	1075.3	0.0103	26.5	208.4	0.1203	1880.00	0.00013	91.47
Eaq-AU	0.02	1175.2	0.0179	84.2	100.4	0.1440	1350.00	0.00061	91.31

Chapitre III : Résultats et discussions

D'après la figure III.5 et le tableau III.9, on a constaté que :

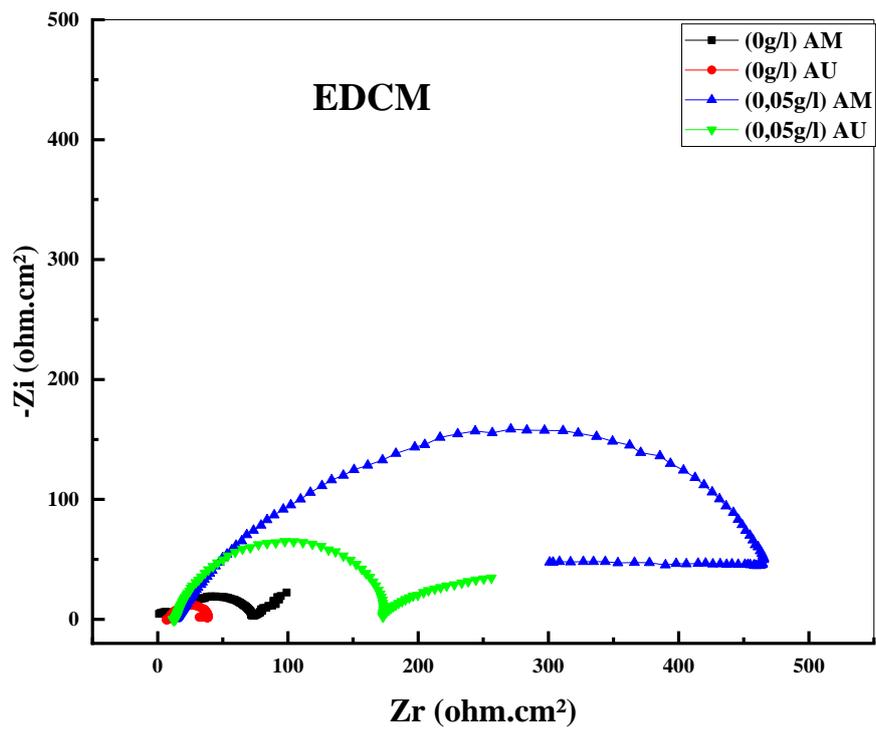
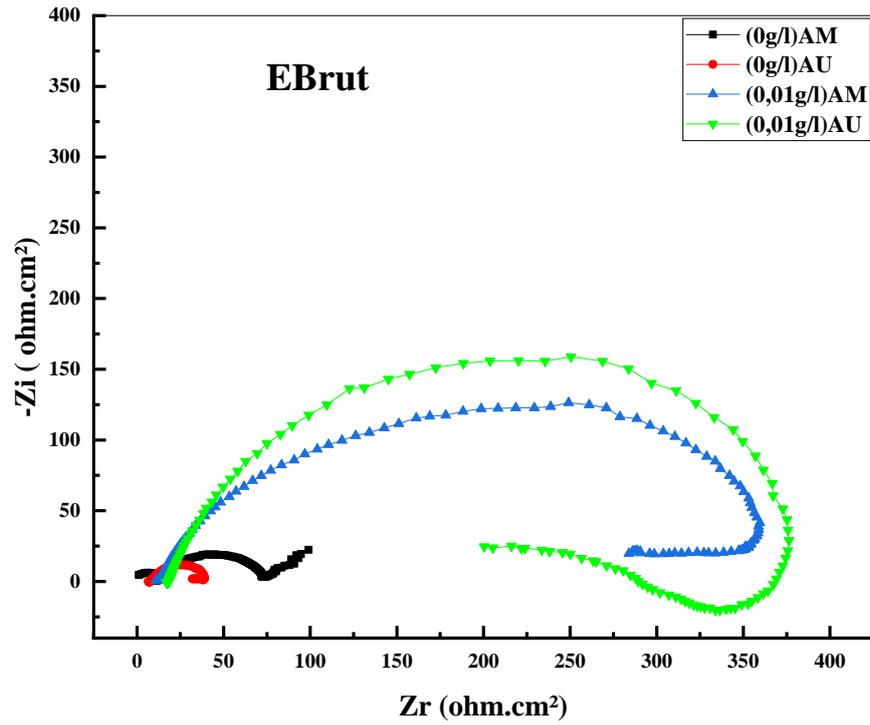
- L'addition des extraits de notre plante, en particulier les extraits BuOH et AcOEt, (en utilisant les bains à ultrasons) a donné lieu à des diminutions importantes des densités de courant, ainsi que la vitesse de corrosion. Cela indique que les ultrasons ont fortement modifié l'agencement des molécules et donc la qualité du dépôt produisant des revêtements plus résistants à la corrosion.
- L'efficacité maximale d'inhibition obtenue à la concentration critique des extraits avec la faible vitesse de corrosion, la meilleure résistance et la faible porosité est de :
 - ✓ 97.57 % en présence de 0.01 g/l de l'EBuOH-AU.
 - ✓ 96.02 % en présence de 0.03 g/l de l'EAcOEt-AU.
 - ✓ 91.47 % en présence de 0.02 g/l de l'EAq-AM.
 - ✓ 91.16 % en présence de 0.01 g/l de l'EBrut-AU.
 - ✓ 89.90 % en présence de 0.05 g/l de l'EDCM-AM.

b. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

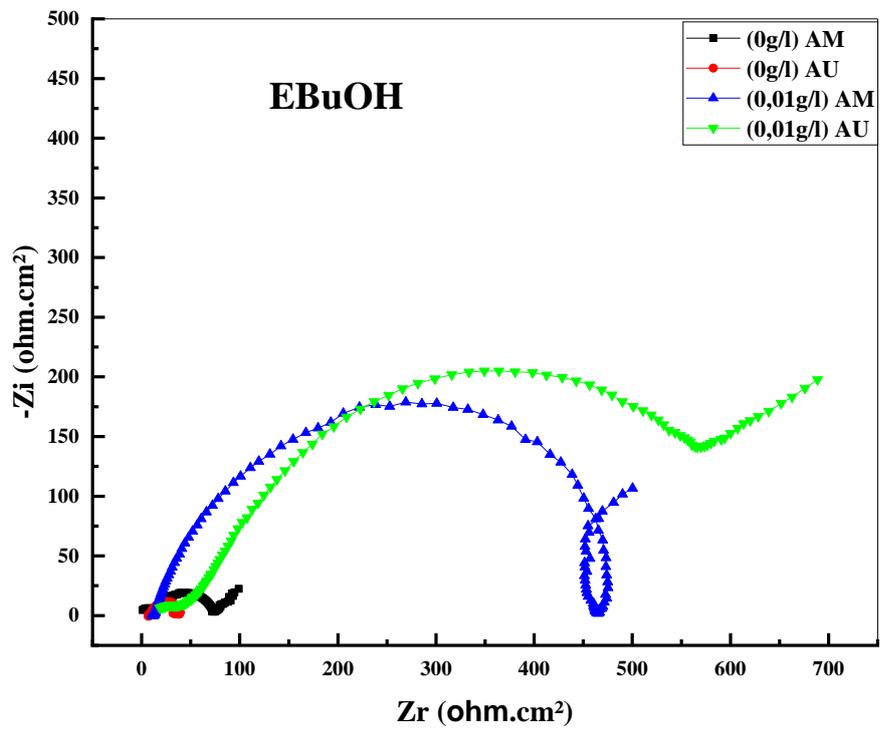
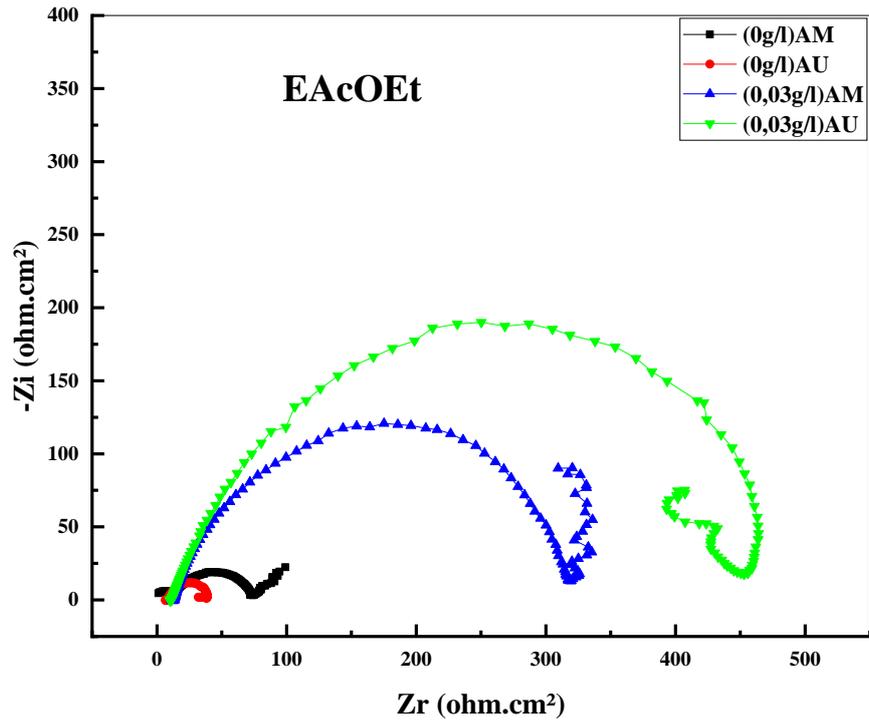
Les mêmes mesures ont été réalisées dans cette partie en se basant sur les meilleures concentrations des extraits (selon l'adhésion et l'étude électrochimique) mais en se servant de l'agitation avec un bain à ultrasons. Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenues par S.I.E sont rassemblées dans le tableau III.10.

Les spectres d'impédance de Nyquist de l'électrodéposition de zinc, sans et avec l'ajout de meilleurs concentrations des extraits dans les bains électrolytiques, avec les deux types d'agitation, sont présentés dans la figure III.6.

Chapitre III : Résultats et discussions



Chapitre III : Résultats et discussions



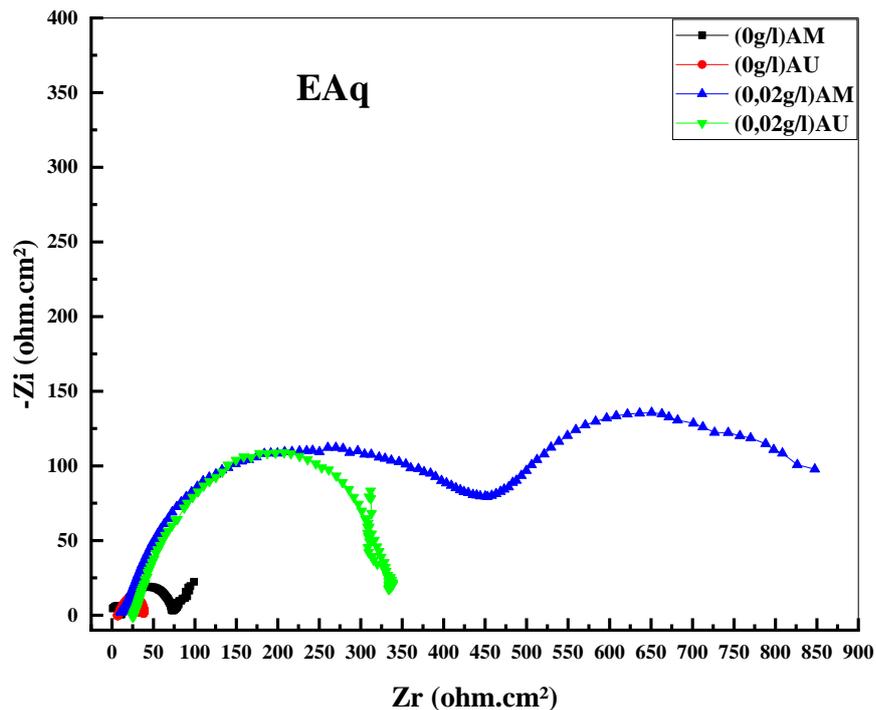


Figure III.6 : Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus, sans et avec l'ajout des concentrations optimales des extraits de notre plante (avec agitation magnétique (AM) et avec agitation par ultrasons (AU)).

L'utilisation de l'agitation avec le bain à ultrasons a donné une meilleure efficacité avec les extraits AcOEt et BuOH avec les deux phénomènes de transfert de charge et de diffusion. L'extrait Brut a présenté lui aussi une bonne efficacité contre la corrosion avec une boucle de transfert de charge à haute fréquence, mais une autre boucle en-dessous de zéro, qui est une boucle inductive attribuée à une électro-cristallisation [12].

Concernant l'extrait Aq, les valeurs d'efficacité sont très proches main, en utilisant les ultrasons, nous avons perdu la deuxième boucle relative à la résistance à la diffusion et donc la perte de la fine couche protectrice.

Quant à l'extrait DCM, l'efficacité a diminué considérablement avec les mêmes phénomènes.

Les paramètres électrochimiques, y compris R_{ct} , C_{dl} et l'efficacité inhibitrice sont répertoriés dans le tableau III.10.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.10 : Paramètres d'impédance et valeurs d'efficacité d'inhibition pour les substrats revêtus en présence de différentes concentrations d'extraits.

Extraits-type d'agitation	C (g/l)	R_{ct} (Ω.cm²)	C (μF.cm⁻²)	EI%
SE-AM	0	68.58	232.00	/
SE-AU	0	30.47	73.12	/
EBrut-AM	0.01	445.40	14.01	84.60
EBrut-AU	0.01	302.30	18.74	89.92
EDCM-AM	0.05	442.30	25.61	84.43
EDCM-AU	0.05	181.10	122.90	83.18
EAcOEt-AM	0.03	281.30	56.57	78.62
EAcOEt-AU	0.03	438.30	22.94	93.05
EBuOH-AM	0.01	539.40	11.86	87.28
EBuOH-AU	0.01	722.80	7.40	95.78
EAq-AM	0.02	840.20	11.70	91.83
EAq-AU	0.02	317.50	50.12	90.40

L'efficacité maximale d'inhibition qui a été obtenue à la concentration critique des extraits avec la meilleurs résistance de transport de charge est de :

- ✓ 95.78 % en présence de 0.01 g/l de l'EBuOH-AU.
- ✓ 93.05 % en présence de 0.03 g/l de l'EAcOEt-AU.
- ✓ 84.43 % en présence de 0.05 g/l de l'EDCM-AM.
- ✓ 91.83 % en présence de 0.02 g/l de l'EAq-AM.
- ✓ 89.92 % en présence de 0.01 g/l de l'EBrut-AU.

Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenu par les courbes de polarisation.

Chapitre III : Résultats et discussions

Références bibliographiques

- [1] Astm, D., 523-89. Standard Test Method for Specular gloss 1999, 6, 36-40.
- [2] Gurleyen, L.; Ayata, U.; Esteves, B.; Cakicier, N., Effects of heat treatment on the adhesion strength, pendulum hardness, surface roughness, color and glossiness of Scots pine laminated parquet with two different types of UV varnish application. *Maderas. Ciencia y tecnología* 2017, 19 (2), 213-224.
- [3] Paul, T.; Srinivasan, R. In Reaction Mechanism Analysis of Zn Electrodeposition Process in Acidic Sulphate Bath Using Potentiodynamic Polarization Technique, ECS Meeting Abstracts, IOP Publishing : 2019; p 2098.
- [4] Hickey, S., 061000-Rough Carpentry. 2013.
- [5] Almeraya-Calderón, F., Characterization of Corrosion Behavior of Painted Galvanized Steel under Accelerated Conditions. *Int. J. Electrochem. Sci* 2015, 10, 4654-4665.
- [6] Youssef, K. M.; Koch, C.; Fedkiw, P., Influence of additives and pulse electrodeposition parameters on production of nanocrystalline zinc from zinc chloride electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* 2004, 151 (2), C103.
- [7] Muresan, L. M.; Varvara, S. C., Leveling and brightening mechanisms in metal electrodeposition. *Metal electrodeposition* 2005, 1-45.
- [8] Dahmani, K.; Galai, M.; Elhasnaoui, A.; Temmar, B.; El Hessni, A.; Cherkaoui, M.; Zarrouk, A., Environmental cinnamon extracts effect on electrodeposition of copper in an acidic bath. *Portugaliae Electrochimica Acta* 2018, 36 (2), 119-131.
- [9] Ohno, I.; Wakabayashi, O.; Haruyama, S., Anodic oxidation of reductants in electroless plating. *Journal of the Electrochemical Society* 1985, 132 (10), 2323.
- [10] Randviir, E. P.; Banks, C. E., Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. *Analytical methods* 2013, 5 (5), 1098-1115.
- [11] Mamuru, S. A.; Jaji, N., Voltammetric and impedimetric behaviour of phytosynthesized nickel nanoparticles. *Journal of Nanostructure in Chemistry* 2015, 5 (4), 347-356.
- [12] Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Majidi, L., Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. *Materials Letters* 2006, 60 (23), 2840-2843.
- [13] Ghazoui, A.; Benchat, N.; El-Hajjaji, F.; Taleb, M.; Rais, Z.; Saddik, R.; Elaattiaoui, A.; Hammouti, B., The study of the effect of ethyl (6-methyl-3-oxopyridazin-2-yl) acetate on mild steel corrosion in 1M HCl. *Journal of Alloys and Compounds* 2017, 693, 510-517.

Chapitre III : Résultats et discussions

[14] Yurt, A.; Ulutas, S.; Dal, H., Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. *Applied Surface Science* 2006, 253 (2), 919-925.

[15] Zheng, X.; Zhang, S.; Gong, M.; Li, W., Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of mild steel by 1-octyl-3-methylimidazolium L-prolinate in sulfuric acid solution. *Industrial & engineering chemistry research* 2014, 53 (42), 16349-16358.

[16] Karima, H., Inhibition de la Corrosion D'un Acier Au Carbone Par Les Plantes *Taxus Baccata Et Cedrus Atlantica Et Leurs Utilisations Comme Additives Dans Les Bains D'électrodéposition*. Thèse de doctorat. 2020.

Conclusion générale

Conclusion générale

Nos travaux dans ce mémoire ont porté sur l'évaluation des effets des extraits de la plante *Atriplex halimus L.*, de la région de Tébessa, comme additifs naturels dans les bains de zingage électrochimique de l'acier doux E24-2 sous l'effet de deux formes d'agitation (magnétique et par ultrasons).

Cette étude travail a combiné la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques, appuyées par une caractérisation de la surface utilisant la microscopie optique polarisante.

Les résultats suivants obtenus regroupent les points suivants:

- L'ajout de ces extraits dans les bains électrolytiques a nettement amélioré les paramètres de dépôt (résistance à la corrosion, porosité, dureté et adhérence de la couche déposée) et a diminué significativement la vitesse de corrosion de l'acier étudié.
- Pour l'agitation magnétique (AM) :
 - ✓ L'étude gravimétrique a dévoilé une meilleure efficacité inhibitrice de corrosion de 86.35 % pour l'EAq, 77.17% pour l'EBuOH, 71.19% pour l'EBrut, 68.77% pour l'EDCM et 58.79% pour l'EAcOEt,
 - ✓ La polarisation potentiodynamique (courbes de Tafel) a montré une meilleure efficacité inhibitrice de la corrosion de 91.47 % pour l'EAq, 91.23 % pour l'EBuOH, 90.89 % pour l'EBrut, 89.9 % pour l'EDCM et 87.5 % pour l'EAcOEt,
 - ✓ La spectroscopie d'impédance (courbes EIS) a confirmé les résultats obtenus par les deux méthodes précédentes, avec une efficacité de 91.83 % pour l'EAq, 87.28 % pour l'EBuOH, 84.6 % pour l'EBrut, 84.43 % pour l'EDCM et 78.68 % pour l'EAcOEt,
- Pour l'agitation par Ultrason (AU) :
 - ✓ L'étude effectuée par polarisation a donné de bons résultats, par rapport à
 - ✓ l'agitation magnétique, avec une efficacité inhibitrice de la corrosion pour l'EBuOH (97.57 %), l'EAcOEt (96.02 %) et l'EBrut (91.16 %). Concernant l'extrait Aq, les valeurs d'efficacité (91.47%) sont très proches, quant à l'extrait DCM, l'efficacité a diminuée considérablement (85.35%).
 - ✓ La spectroscopie d'impédance a confirmé les résultats obtenus par polarisation avec une bonne efficacité pour l'EBuOH (95.78 %), l'EAcOEt (93.05 %) et l'EBrut (89.92%). Concernant l'extrait Aq, les valeurs d'efficacité (90.40%) sont

Conclusion générale

proches avec perte de la résistance à la diffusion, quant à l'extrait DCM, l'efficacité a diminuée considérablement (83.18%).

- Avec l'AM, la meilleure efficacité est obtenue pour l'EAq, qui constitue la plus grande quantité des extraits de notre plante, avec une résistance à la diffusion.
- Avec l'AU, la meilleure efficacité est obtenue pour l'EBuOH.
- En plus d'être mouillants et nivelant, tous les extraits testés peuvent être considérés comme des brillanteurs à des concentrations bien définies et surtout pour l'EBuOH avec une couleur dorée brillante.
- Les extraits de notre plante sont d'excellents additifs de zingage électrochimique, pour protéger l'acier doux contre la corrosion, en plus d'une protection de l'environnement avec ces produits naturels biodégradables.

Pour une valorisation plus étendue de la plante investiguée, de nombreuses perspectives sont envisagées à savoir :

- ✓ Evaluer la synergie entre les extraits à la recherche d'une meilleure efficacité.
- ✓ Etudier l'efficacité de ces extraits dans d'autres milieux corrosifs et sur d'autres types d'aciers.
- ✓ Tester leur convenance dans d'autres industries utilisant ces matériaux.
- ✓ Enfin, une analyse chimique par HPLC de ces extraits nous donnerait plus d'idées sur les composés responsables de ces effets.