



-République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi TEBESSI-Tébessa

Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Science de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie des produits naturels

Thème

Effets de l'ajout des extraits d'une plante comme additifs dans les bains de revêtements métalliques

Présenté par :

TOUALBIA Khaoula

ABBAS Moufida

Devant le jury :

BOUKHEDENA Wafia	M.C.A Université de Tébessa	Présidente
HANINI Karima	M.C.A Université de Tébessa	Rapporteur
HAOUAM Chahrazed	M.A.A Université de Tébessa	Examinatrice

Date de soutenance : 22/06/2022



Université Larbi Tébessi - Tébessa
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie
Département : Science de la matière
Filière : chimie
Spécialité : chimie des produits naturels
Année universitaire : 2021/2022



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

Données d'identification du candidat (es):

Nom et prénom du candidat : ABBAS Manfida . Touallia . Khacha .
Intitulé du Sujet : Effets de l'ajout des extraits d'une plante comme additifs dans les bains de revêtement métallique .

Données d'identification du membre de jury:

Nom et prénom : Boudhe'ina . Safia .
Grade : M. C. A.
Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi - Tébessa

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

Quelques fautes d'orthographe
Corrections des références, des figures, etc.

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

corrections faites selon les recommandations.

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)
Boudhe'ina . Safia .



Université Lashfi Tlemcen - Tlemcen
 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: **ABBAS Mounfida**
 Équivalent inscrit (e): **maître**
 N° de carte d'étudiant: **251634022 675**
 Année universitaire: **2021/2022**
 Domaine: **Sciences de la Matière**
 Filière: **Chimie**
 Spécialité: **Chimie des produits naturels**

Déclaré :

Avant que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur intégralité, 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.

Sans quoi en cas de plagiat/piratage :

L'étudiant sera considéré devant le conseil de discipline, les sanctions prévues même la peine 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.

أقرت هذه الوثيقة من طرف
 الطالب : **أبباس مونفيدا**
 عن بابن المدرسة العليا



Fait à Tlemcen, le :
 Signature de l'étudiant (e)



Université Lomi 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 : *Khaoula Yacoub*
 Régulièrement inscrit(e) : *Master*
 N° de carte d'identité : *541F34018060*
 Année universitaire : *2021/2022*
 Domaine : *Sciences de la Matière*
 Filière : *chimie*
 Spécialité : *chimie des produits naturels*

Je déclare :

Attester 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.

Sous peine 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.



2021 nov 12

Fait à Tébessa, le *12/07/2022*

Signature de l'étudiant (e)



الملخص

تم إجراء بحث تجريبي لتحديد آثار المستخلصات من نبات *Centaurea romana* L كمضافات في حمام الطلاء الكهربائي للزنك على الفولاذ، وتم إجراء هذا الأخير باستخدام مصدر طاقة تيار مستمر في معايير تشغيل محددة جيداً. إن وجود المستخلصات كمضافات في الحمام الإلكتروليتي يحسن جودة الترسيب. لوحظ هذا من خلال معاملات الترسيب مثل السطوع والالتصاق والسمك. تم تقييم مقاومة التآكل من خلال تقنيات فقدان الوزن والاستقطاب والمطيافية للممانعة الكهروكيميائية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها انخفاضاً في معدل التآكل وتيار التآكل وزيادة مقاومة نقل الشحنة في وجود تراكيز مختلفة من المواد المضافة في حمام الزنك مقارنةً بغيابها.

الكلمات المفتاحية: حمام الطلاء الكهربائي، ترسيب كهربائي، مادة مضافة.

Résumé

Des recherches expérimentales ont été réalisées pour déterminer les effets des extraits de la plante *Centaurea romana* L. comme additifs dans le bain d'électrodéposition du zinc sur l'acier, ce dernier a été réalisé à l'aide d'une alimentation en courant continu à des paramètres de fonctionnement bien définis. La présence des extraits comme additifs dans le bain électrolytique améliore la qualité de dépôt. Cette constatation a été observée à travers les paramètres du dépôt comme la brillance, l'adhérence et l'épaisseur. La résistance à la corrosion a été évaluée par l'étude gravimétrique, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats obtenus montrent une diminution de la vitesse de corrosion et de courant de corrosion et une augmentation de la résistance de transfert de charge en présence et absence de différentes concentrations d'additifs dans le bain de zingage.

Mots clés : Électrodéposition, bain électrolytique, additif.

Abstract

Experimental investigations were carried out to determine the effects of the extracts of the plant *Centaurea romana* L as additives in the bath of electroplating of zinc on steel, the latter was carried out with a direct current supply at well-defined operating parameters. The presence of extracts as additives in the electroplating bath improves the deposition quality. This was observed through the deposition parameters such as brightness, adhesion and thickness. The corrosion resistance was evaluated by gravimetric study, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results obtained show a decrease in the corrosion rate and corrosion current and an increase in the charge transfer resistance in the presence and absent of different concentrations of additives in the zinc-plating .

Key Word: Electrodeposition, electrolytic bath, additive.

Dédicace

Je dédie ce travail

à qui l'âme s'accroche

à ma cote femme

Ma famille

à ma compagne et soutien dans ce travail, ma sœur

Doursaf Sid

Khaoula

Dédicace

Je dédie entièrement ce travail

*À mon âme pure ma mère "Akila", à la joie de mon cœur à la précieuse qui
a toujours recherché mon succès et grâce à elle j'ai aidé pas se toutes les
obstacles et les difficultés*

*Ma chérie maman, mon bijou que le destin n'a pas destiné à être présente le
jour de ma soutenance.*

*Sur ta morale ta sagesse et ton chemin, je vivrai... mon adorable est
immortelle dans mon cœur.*

*À mon cher père "Abderrahmane" qui m'a toujours mis la vie, l'amour et le
courage.*

*J'exprime mes sincères sentiments, pour leur patience illimitée, leur
encouragement contenu, leur aide, en témoignage de mon profond amour et
respect pour ses grands sacrifices*

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

*À mes chères sœurs " Abba khaoula Hassna Assia Takoua" et à la femme
de mon frère "Soundes", vous êtes ma famille*

*Aux oiseaux de notre maison, Mohamed Racim et Hour al-Ain. Que Dieu
bénis leurs âges*

*À mon binôme, merci pour toutes les journées qui nous ont réunis, pour tous
mes moments avec vous, et pour toutes les joies et les peines que nous avons
eues ensemble. Merci d'être dans ma vie.*

*À mes jolies princesses " Abir Mayada Ilham Roufaida Hanan Khaoula
et Raouya"*

Et bien sûr à tous mes camarades de la 2ème année

Moufida

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et la patience pour terminer ce travail.

*Je remercie très sincèrement Madame **HANINI Karima**, maitre de conférences à l'université de Tébessa d'avoir accepté de m'encadrer, pour sa confiance, sa disponibilité, ses discussions constructives et pour ses qualités humaines et scientifiques qui m'ont permis la réalisation de ce travail.*

*Je voudrais exprimer mes remerciements à madame **BOUKHEDENA Wafia** maitre de conférences à l'université de Tébessa d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.*

*J'adresse également mes remerciements à madame **HAOUAM Chahrazed** maître assistant à l'université de Tébessa d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Sans oublier de remercier **SOLTANI Habiba** et tous les enseignants de la science de la matière qui ont contribué à la formation et l'encadrement dont nous avons bénéficié tout au long de nos études.*

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières	Page
Introduction générale	I
Références	III
Chapitre I : Aperçu bibliographique	
I.1. Introduction	1
I.1 Corrosion	1
I.1.1. Définition de la corrosion	1
I.1.2 Mode de corrosion	1
I.1.2.1 Corrosion chimique (sèche)	1
I.1.2.2 Corrosion électrochimique (humide)	1
I.1.2.3 Corrosion biochimique (bactérienne)	2
I.1.3 Morphologie de corrosion	2
I.1.3.1 Corrosion uniforme (généralisé)	2
I.1.3.2 La corrosion localisée	2
I.1.3.2.1 Corrosion galvanique	2
I.1.3.2.2 La Corrosion par piqûre	3
I.1.3.2.3 Corrosion par érosion	3
I.1.4 Facteurs de corrosion	3
I.1.4.1 Influence de l'oxygène	3
I.1.4.2 Effet de l'acidité	4
I.1.4.3 La salinité	4
I.1.4.4 Température	4
I.1.5 Méthodes de protection contre la corrosion	4
I.1.5.2 Protection par revêtements	4
I.1.5.2.1 Revêtements non métalliques	5

I.1.5.2.2 Revêtements métalliques	5
a- Définition et principe de Galvanisation	5
b- Electrodeposition	6
I.1.6 Définitions et principe d'électrodeposition	6
I.1.6.1 Étapes d'électrodeposition	7
I.1.6.1.1 Transfert de masse	7
I.1.6.1.2 Transfert de charge	8
I.1.6.1.3 Electrocrystallisation (formation de dépôt)	8
I.1.6.2 Avantages et inconvénients de l'électrodeposition	8
I.1.6.2.1 Avantages	8
I.1.6.2.2 Inconvénients	9
I.1.6.3 Conditions de formation des dépôts électrolytiques	9
I.1.6.3.1 Composition de l'électrolyte	9
I.1.6.3.2 Agitation de l'électrolyte	9
I.1.6.3.3 ph du bain	9
I.1.6.3.4 Température	9
I.1.6.3.5 Densité de courant	10
I.1.6.3.6 Concentration	10
I.1.6.3.7 Nature du dépôt	10
I.1.6.3.8 Nature du substrat	11
I.1.6.3.9 Additifs	11
I.1.7 Aditifs	12
I.1.7.1 Aditifs à base de plante	12
I.1.7.2 Utilisation des additifs	12
I.1.7.3 Mécanisme d'action d'aditifs	12

I.1.7.3.1 Blocage de surface	13
I.1.7.3.2 Adsorption réactive	13
I.1.7.3.3 Complexation en solution	14
I.1.7.4 Classification des additifs	14
I.1.7.4.1 Agents mouillants	14
I.1.7.4.2 Affineurs-brillanteurs	14
I.1.7.4.3 Agents nivelant	15
Références	16
Chapitre II : Techniques et procédures expérimentales	
II.1 Introduction	22
II.1 Méthode gravimétrique	22
II.2 Mesures électrochimiques	22
II.2.1 Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert	23
II.2.2 Courbes de polarisation	24
II.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	25
II.3 Microscopes optiques	29
II.4 Matériaux utilisés	30
II.4.1 Le zinc	30
II.4.2 L'acier E24-2	30
II.4.3 Bain d'électrodéposition	30
II.4.4 Dispositif d'électrodéposition	31
II.5 Les propriétés d'un dépôt	31
II.5.1 La compacité	31
II.5.2 L'homogénéité de l'épaisseur	32
II.5.3 Adhérence	32

II.5.4 Brillance mètre	32
II.6 Description de la plante	34
II.6.1 Description	34
II.6.2 Protocole d'extraction de la plante <i>Centaurea romana</i> L	34
Références	36
Chapitre III : Résultats et discussions	
III. Introduction	39
III.1 Conditions expérimentales	39
III.2 Étude de l'effet des extraits de <i>Centaurea romana</i> L comme additifs dans les bains de zincage de l'acier doux E24-2	40
III.2.1 Qualité de la couche de zinc déposée	40
III.3 Étude électrochimique	44
III.3.1 Suivi de potentiel de corrosion au cours du temps	46
III.3.2 Mesures de polarisation potentiodynamique	48
III.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)	56
III.4 Étude gravimétrique dans les bains d'électrodéposition	62
III.5 Morphologie de surface	67
Références	73
Conclusion générale	76
Perspective	77

Liste des tableaux		
Tableaux N°	Titre	Page
II.1	Composition chimique de l'acier E24-2.	30
II.2	La lecture de la brillance.	33
III.1	L'adhérence, la masse, l'épaisseur de la couche de zinc déposées lors de l'utilisation de l'EMCR comme additifs.	41
III.2	L'adhérence, la masse, l'épaisseur de la couche de zinc déposées lors de l'utilisation de l'EACR comme additifs.	42
III.3	L'adhérence, la masse, l'épaisseur de la couche de zinc déposées lors de l'utilisation de l'EBCR comme additifs.	43
III.4	Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer contenant différentes concentrations de EMCR à T ambiante.	51
III.5	Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer contenant différentes concentrations de EACR à T ambiant.	52
III.6	Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer contenant différentes concentrations de EBCR à T ambiante.	53
III.7	Paramètres impédance métriques de la corrosion de l'acier dans sans et avec addition de différentes concentrations de EMCR.	59
III.8	Paramètres impédance métriques de la corrosion de l'acier dans sans et avec addition de différentes concentrations de EACR.	60
III.9	Paramètres impédance métriques de la corrosion de l'acier dans sans et avec addition de différentes concentrations de EBCR.	61
III.10	Représenté les valeurs de la vitesse de corrosion en	63

	absence et en présence de EMCR testés séparément comme additifs dans les bains de zingage.	
III.11	Représenté les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de EACR testés séparément comme additifs dans les bains de zingage.	64
III.12	Représenté les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de EBCR testés séparément comme additifs dans les bains de zingage.	65
III.13	Montrent des images de la morphologie de surface d'acier non revêtu, et revêtus avec différentes concentrations d'extraits de <i>Centaurea romana</i> L EMCR respectivement.	68
III.14	Montrent des images de la morphologie de surface d'acier non revêtu, et revêtus avec différentes concentrations d'extraits de <i>Centaurea romana</i> L EACR respectivement.	70
III.15	Montrent des images de la morphologie de surface d'acier non revêtu, et revêtus avec différentes concentrations d'extraits de <i>Centaurea romana</i> L EBCR respectivement.	71

Liste des figures		
Figure N°	Titre	Page
I.1	Exemple de Galvanisation.	6
I.2	Schéma de montage d'une cellule d'électrodéposition.	7
I.3	Trois modes de description des étapes initiales de la croissance des couches de revêtement.	11
II.1	Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.	23
II.2	Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion.	24
II.3	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	25
II.4	Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist).	26
II.5	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge.	27
II.6	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie.	27
II.7	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse.	28
II.8	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode.	29
II.9	Représentation de microscope optique.	29
II.10	Montage d'électrodéposition.	31
II.11	Photographie de Poly Gloss mètre.	32
II.12	Les différents angles de la réfléchie de la lumière de Poly Gloss-mètre.	33
II.13	Photographies de la plante <i>Centaurea romana</i> L.	34

II.14	Protocole d'extraction de la plante <i>Centaurea romana</i> L.	35
III.1	Evolution du potentiel d'abandon pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EMCR	46
III.2	Evolution du potentiel d'abandon pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EACR.	47
III.3	Evolution du potentiel d'abandon pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EBCR.	47
III.4	Courbes de polarisation potentiodynamiques pour l'acier doux dans l'eau de mer, sans et avec l'ajout, de l'EMCR.	49
III.5	Courbes de polarisation potentiodynamiques pour l'acier doux dans l'eau de mer, sans et avec l'ajout, de l'EACR.	50
III.6	Courbes de polarisation potentiodynamiques pour l'acier doux dans l'eau de mer, sans et avec l'ajout, de l'EBCR.	50
III.7	Tracés d'impédance électrochimique de l'acier revêtu en absence d'additif dans l'eau de mer à T ambiante.	56
III.8	Tracés d'impédance électrochimique de l'acier à différentes concentrations à. Sans et avec l'ajout, de l'EMCR.	57
III.9	Tracés d'impédance électrochimique de l'acier à différentes concentrations à. Sans et avec l'ajout, de l'EACR.	57
III.10	Tracés d'impédance électrochimique de l'acier à différentes concentrations à. Sans et avec l'ajout, de l'EBCR.	58

III.11	Représentation de l'étude gravimétrique dans l'eau de mer des aciers revêtues.	62
III.12	Variation du taux de corrosion en fonction du temps d'exposition pour des échantillons d'acier doux non revêtu et revêtu sans et avec l'EMCR .	66
III.13	Variation du taux de corrosion en fonction du temps d'exposition pour des échantillons d'acier doux non revêtu et revêtu sans et avec l'EACR .	66
III.14	Variation du taux de corrosion en fonction du temps d'exposition pour des échantillons d'acier doux non revêtu et revêtu sans et avec l'EBCR.	67
III.15	la morphologie de surface d'acier revêtu en absence de l'additif.	67

Symbole	Signification	Unité
θ	Taux de recouvrement	-
k	Constante cinétique	-
kt	Constante cinétique globale	-
S	Surface totale de l'échantillon	cm^2
t	Temps d'immersion de l'échantillons dans la solution	S
V_{corr}	La vitesse de corrosion	$mg.cm^{-2}.h^{-1}$
m	Masse de l'échantillon avant l'essai	g
β_c	Coefficient de Tafel cathodique	$V/décade$
β_a	Coefficient de Tafel anodique	$V/décade$
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V
R_{ps}	La résistance de polarisation du substrat revêtus en absences des extraits	$\Omega.cm^2$
ΔE	Perturbation sinusoïdale	-
ΔI	Courant sinusoïdal	-
R_s	La résistance de la solution	Ω
R_{tC}	La résistance de transfert de charges	$\Omega.cm^2$
C_{dC}	La capacité de double couche	$F.cm^2$
R_e	Résistance d'électrolyte	$\Omega.cm^2$
R_T	Résistance de transfert de charge	$\Omega.cm^2$
I_F	Le courant faradique	-
I_C	Le courant de charge de la double couche	-
I	Courant globale	-
C	Concentration	g/l
i_{corr}	Densité de courant de corrosion	$A.cm^{-2}$
R_p	Résistance de polarisation	$\Omega.cm^2$
ρ	La densité du zinc	-

Abréviation	Signification
[1], [2],...	Désignation mentionnée dans la partie bibliographique
NACE	National Association of Corrosion Engineers
H ₂ S	Hydrogen sulfide
PH	Potentiel d'hydrogène
Ag	Argent
Pb	Plomb
Sn	Étain
Cu	Cuivre
Zn	Zinc
Cd	Cadmium
Co	Cobalt
Ni	Nickel
H ₂	Hydrogène
SDS	Laury sulfate de sodium
E24-2	EURONORME, 24-2 indiquant sa limite d'élasticité minimale
ASTM D523	Standard Test Method for Specular Gloss
ASTM D2457	Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics
BS 3900	Methods of test for paints
NF EN ISO 2813	Peintures et vernis - Détermination de l'indice de brillance à 20°, 60° et 85°
DIN 67530	Reflectometer as a means for gloss assessment of plane surfaces of paint coatings and plastics
H ₃ BO ₃	Acide borique
ZnCl ₂	Chlorure de zinc
KCl	Chlorure de potassium
C, Mn, P, S, Si, Al, N, Fe	Carbone, manganèse, phosphore, soufre, silicium, aluminium, azote, fer
DCM	Dichlorométhane
AcOEt	Acétate d'éthyle
n-BuOH	Butanol
EDCR	Extrait dichlorométhane de la plante <i>Centaurea romana</i> L
EACR	Extrait acétate d'éthyle de la plante <i>Centaurea romana</i> L
EMCR	
EBCR	Extrait de butanol de la plante <i>Centaurea romana</i> L
SE	Sans extrait
Fe	Fer
P	Porosité

E	Épaisseur
E_{ocp}	Potentiel à circuit ouvert



Introduction générale

Introduction générale

L'acier doux a des propriétés mécaniques exceptionnelles ; il est relativement bon marché, recyclable et facile à fabriquer, ce qui lui confère une application polyvalente dans presque toutes les industries [1]. L'acier souffre de phénomènes de corrosion, entraînant d'énormes pertes économiques et des implications environnementales en raison de sa vaste application [2,3].

La nécessité de protéger ces matériaux de la corrosion, prolonger leur durée de vie et d'améliorer leur aspect esthétique à continuer d'attirer l'intérêt de la recherche scientifique.

La technologie des revêtements est utilisée dans divers domaines d'industries telles que la navigation, l'automobile, la construction, les pipelines pétrochimiques, etc. [4]. Il existe des revêtements non métalliques et d'autre métalliques comme la galvanisation et l'électrodéposition. Ce dernier son concept de base consiste à séparer l'acier de l'environnement corrosif en appliquant une couche d'un métal hautement résistif - généralement du zinc, non seulement parce que le zinc est anodique à l'acier et protège ainsi sacrificiellement les métaux de base, mais aussi du son faible coût et son abondance naturelle [5-7].

De nombreuses industries avaient utilisé des additifs synthétiques ou inorganiques dans les applications de revêtement. Ils présentent d'excellentes propriétés pour le revêtement , ils contribuent à réduire la rugosité de surface et à améliorer l'adhérence et la brillance du dépôt. Cependant, la plupart sont toxiques et nocifs pour l'homme et l'environnement. La nouvelle tendance de la recherche actuelle est axée sur la substitution des additifs synthétiques par des produits naturels [8,9].

Comme on le sait universellement, les plantes sont une énorme source de composés naturels, qui ont des structures moléculaires complexes avec différentes propriétés chimiques, biologiques et physiques. Ces composés sont principalement utilisés car ils sont écologiques, moins coûteux, biodégradables et efficaces qui peuvent être utilisés comme additifs pour améliorer la morphologie et les caractéristiques physiques du dépôt en affectant le mécanisme d'électrodéposition du zinc [10,11].

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail développé dans ce mémoire, qui consiste à évaluer l'influence de L'ajout des additifs à base des extraits de la plante *Centaurea romana* L dans les bains des revêtements métalliques. Ce travail est réparti en trois chapitres, de la façon suivante :

Le premier chapitre consacré à un rappel bibliographique sur la corrosion et sa protection.


Le deuxième chapitre présente les techniques électrochimiques et les conditions expérimentales adoptées ainsi que les méthodes de caractérisation mises en œuvre dans cette recherche.

Le troisième chapitre : Résultats et discussions.

A la fin de ce manuscrit seront présentées une conclusion générale et les perspectives envisagées.

Référence

- [1] H. Elmsellem, T. Harit, A. Aouniti, F. Malek, A. Riahi, A. Chetouani, B. Hammouti, Adsorption properties and inhibition of mildsteel corrosion in 1 M HCl solution by some bipyrazolic derivatives: experimental and theoretical investigations, *Prot. Met. Phys. Chem.* 51 . 873–884 (2015) .
- [2] T.A. Saleh, K. Haruna, A.-R.I. Mohammed, Octanoate grafted graphene oxide as an effective inhibitor against wellacidizing corrosion, *J. Mol. Liq.* 325, 115060. (2021)
- [3] K. Haruna, T.A. Saleh, N,N'-Bis-(2-aminoethyl)piperazine functionalized graphene oxide (NAEP-GO) as an effective green corrosion inhibitor for simulated acidizing environment, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 , 104967.(2021)
- [4] A.S.M. Makhlof, Current and advanced coating technologies for industrial applications, in book: *Nanocoatings and ultrathin-films: Technologies and applications*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 2011. <http://doi.org/10.1533/9780857094902.1.3>.
- [5] M.P. O'Connor, R.M. Coulthard, D.L. Plata, Electrochemical deposition for the separation and recovery of metals using carbon nanotube-enabled filters, *Environ. Sci. Wat. Res.* 4 ,58–66.(2018).
- [6] L.P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, L. D'Urzo, A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 356–408, (2008).
- [7] Yang, Y., et al., *Effect of additive on zinc electrodeposition in acidic bath*. *Surface Engineering*, **31**(6): p. 446-451, 2015.
- [8] Alsultani, K.F. and L.M. Tajaldeen, Investigation of Pineapple as Addition on the Electrode Position of Zn-nAl₂O₃ on Carbon Steel in Acidic Medium. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, **7**(2): p. 146. 2016.
- [9] Ong, G., R. Kasi, and R. Subramaniam, *A review on plant extracts as natural additives in coating applications*. *Progress in Organic Coatings*, 151: p. 106091. 2021.
- [10] Hanini, K., et al., *Influence of different polyphenol extracts of Taxus baccata on the corrosion process and their effect as additives in electrodeposition*. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **14**: p. 100189. 2019.
- [11] A.P. Abbott, J.C. Barron, G. Frisch, K.S. Ryder, A.F. Silva, The effect of additives on zinc electrodeposition from deep eutectic solvents, *Electrochim. Acta* 56 (14) 5272–527; (2011).



Chapitre I
Recherche
bibliographique

I. Introduction

La corrosion est la destruction du métal due à leur réaction avec l'environnement. C'est un processus naturel qui devenu un problème majeur pour la plupart des métaux. Il provoque des pertes économiques en raison du remplacement des structures ou des équipements corrodés. Pour éviter ou minimiser ce phénomène de dégradation, différentes techniques peuvent être utilisées.

Ce chapitre présente une généralité sur la corrosion et ses formes et quelques méthodes utilisé pour lutter contre la corrosion, nous intéresse beaucoup plus sur l'électrodéposition la méthode utilisée dans le cadre de notre étude.

I.1 Corrosion

I.1.1. Définition de la corrosion

Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers), la corrosion est la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles - chimique ou pétrochimique - ou d'extraction pétrolière) [1].

I.1.2 Mode de corrosion

I.1.2.1 Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide. Elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Il est très difficile d'en donner des exemples car elle est le plus souvent accompagnée de la corrosion électrochimique [2].

I.1.2.2 Corrosion électrochimique (humide)

Du fait de sa complexité, la corrosion électrochimique focalise le plus intérêt des chercheurs, il se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. Ces hétérogénéités déterminent la formation à la surface du métal de microanodes et de microcathodes qui constituent des micro-piles. Un courant

électrique circule entre les électrodes. Les zones appelées anodes sont attaquées et les zones appelées cathodes sont le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction [3].

I.1.2.3 Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure. La pollution locale du milieu corrosif en H_2S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries [3].

I.1.3 Morphologie de corrosion

I.1.3.1 Corrosion uniforme (généralisé)

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration [4].

I.1.3.2 La corrosion localisée

Elle se caractérise par une attaque très localisée, elle est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète dans le cas d'une quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple. La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées [5].

I.1.3.2.1 Corrosion galvanique

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu biologique. La partie la moins noble est l'anode et la plus noble est la cathode. Le rapport de surface anode / cathode joue un rôle très important. Il faut retenir que, plus l'anode est de petite taille, plus la vitesse

de dissolution est élevée. Ce fait a une grande importance dans la pratique clinique en odontologie, en particulier lors du choix des alliages utilisés pour les réalisations prothétiques [4].

I.1.3.2.2 La Corrosion par piquûre

Produite par certains anions, notamment le chlorure. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [6].

I.1.3.2.3 Corrosion par érosion

Elle affecte particulièrement le cuivre en milieu marin. Elle correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un rétrécissement local qui donne souvent l'aspect d'une piqure allongée. Elle affecte particulièrement le cuivre en milieu marin [7].

I.1.4 Facteurs de corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grandes rubriques : les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal.

I.1.4.1 Influence de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion des métaux et de leurs alliages en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants : échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc... La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression [7].

I.1.4.2 Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [8].

I.1.4.3 La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [9].

I.1.4.4 Température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [10].

I.1.5 Méthodes de protection contre la corrosion

Etant donné que la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal / milieu, il existe plusieurs méthodes pour lutter contre ce phénomène de dégradation :

I.1.5.2 Protection par revêtements

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant des revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques [11, 12]:

I.1.5.2.1 Revêtements non métalliques

Les revêtements non métalliques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu comme : [13]

✓Peintures.

✓Matières plastiques.

✓Résine.

I.1.5.2.2 Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Les revêtements métalliques outre leurs effets anticorrosifs remplissent souvent une fonction décorative [14]. On cite, la galvanisation et l'électrodéposition :

a- Définition et principe de Galvanisation

La galvanisation consiste à appliquer des revêtements de zinc pur ou d'alliages de zinc en plongeant une pièce généralement en acier prétraité dans un bain de zinc en fusion à une température voisine de 460°C. Cette opération a pour but de former des couches intermétalliques fer/zinc provenant de l'inter diffusion mutuelle du fer de la tôle d'acier, et du zinc du bain de galvanisation [15]. Lorsqu'on retire l'acier du bain, il entraîne avec lui les composés solides fer-zinc, formés à sa surface, ainsi qu'un film de zinc liquide. La réaction de diffusion se poursuit encore quelques instants hors du bain, pendant la période de refroidissement tant que la température reste supérieure à environ 300°C [16].

A la température de galvanisation il y a diffusion du zinc dans l'acier et formation de composés intermétalliques fer-zinc qui confèrent au revêtement des bonnes adhérences et résistance à l'abrasion. Ces composés possèdent une dureté supérieure à celle du zinc et de l'acier. La plupart des revêtements sont effectués dans un but précis, décoration, contre la corrosion, résistance à l'usure...etc [17].

Les principales étapes sont

1. La préparation de la surface à protéger ;
2. L'immersion dans le métal fondu ;
3. La sortie du bain ;
4. Le refroidissement.



Figure.I.1 : Exemple de Galvanisation.

b- Electrodeposition

Le but de l'électrodeposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : la dureté, la résistance contre l'érosion ou la corrosion, la brillance etc... En outre, l'adhérence de cette couche au substrat doit être parfaite.

I.1.6 Définitions et principe d'électrodeposition

L'électrodeposition est un processus électrochimique qui se fait selon un certain nombre d'étapes élémentaires de cristallisation électrolytique conduisant à la réduction des espèces dissoutes M^{+n} en atomes métalliques M , et à l'incorporation de ces atomes dans le réseau cristallin du substrat. Dans la plupart des cas, le dépôt métallique ainsi obtenu est cristallin ; ce processus peut donc être appelé aussi Electrocrystallisation ; ce terme a été introduit par le chimiste russe V. Kistiakovski au début du XXe siècle [18]. Dans les procédés d'électrodeposition, les revêtements peuvent être formés à partir de métaux purs, d'alliages de métaux et de non-métaux. Les couches de surface, en fonction de l'usage auquel elles sont destinées, répondent aux fonctions suivantes : protection, décoration, protection + décoration.

L'électrodéposition est maintenant utilisée dans de nombreux secteurs, par exemple : industrie d'automobile, aviation, électronique, bijouterie...etc. (**Figure I.2**).

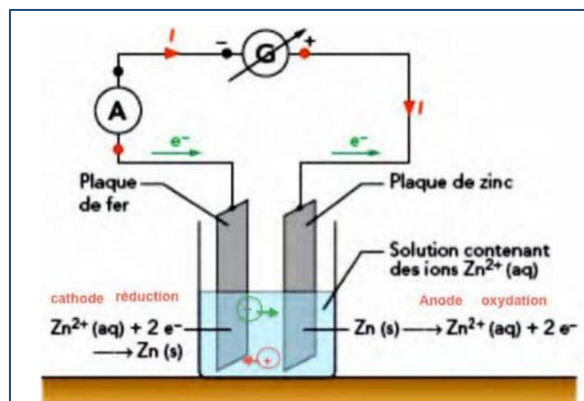


Figure I.2: Schéma de montage d'une cellule d'électrodéposition .

I.1.6.1 Étapes d'électrodéposition

Le processus de l'électrodéposition des métaux comprend essentiellement une étape de transfert de masse suivie par une étape de transfert de charge.

I.1.6.1.1 Transfert de masse

Le transfert de masse vers l'électrode joue un rôle crucial dans le processus de dépôt car les réactifs présents à l'interface métal/électrolyte sont continuellement consommés par les réactions de réduction des espèces métalliques. Ce transfert de masse se produit par migration, convection et diffusion .

- 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 du fluide.

I.1.6.1.2 Transfert de charge

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

I.1.6.1.3 Electrocrystallisation (formation de dépôt)

Les ions métalliques en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ils sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche de Helmholtz. En s'approchant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent où se dépolymérisent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ils se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formant des atomes). En conséquence, les atomes diffusent sur la surface pour trouver des sites stables [19].

I.1.6.2 Avantages et inconvénients de l'électrodéposition

I.1.6.2.1 Avantages

- ✓ Rentable (économique).
- ✓ Simplicité et équipement à faible coût.
- ✓ Possibilité de dépôt sur de grandes surfaces et de surfaces irrégulières.
- ✓ Métal déposé à haute pureté.
- ✓ Assure un contrôle précis du processus en réglant plusieurs paramètres.
- ✓ Epaisseur de revêtement strictement défini.
- ✓ Dépôt continu.
- ✓ Facilité à automatiser.
- ✓ Basse température de traitement.

I.1.6.2.2 Inconvénients

Il nécessite un contact électrique tout au long du processus.

I.1.6.3 Conditions de formation des dépôts électrolytiques

Des différents paramètres influents sur la qualité de dépôt, on cite :

I.1.6.3.1 Composition de l'électrolyte

L'utilisation des sels complexes, donne des dépôts très cohérents qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse des sels complexes, donne lieu à des dépôts d'une qualité meilleure que ceux obtenus avec les sels simples [20-22].

I.1.6.3.2 Agitation de l'électrolyte

L'agitation est un facteur favorisant les échanges entre le catholyte et la solution, elle permet de faciliter la diffusion au niveau des électrodes, d'assurer l'égalité des concentrations et dans la plupart des cas, d'accroître les densités de courant. En outre, lors de l'électrolyse, l'agitation provoque l'élimination des bulles de gaz qui se forment éventuellement sur le dépôt en cours d'élaboration et sont source de piqûres [23].

I.1.6.3.3 PH du bain

Les réactions cathodiques et anodiques qui ont lieu durant l'électrolyse conduisent à des variations de pH [24], 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. De ce fait, il faut utiliser des solutions tampons pour maintenir le pH constant [25].

I.1.6.3.4 Température

L'augmentation de la température agit directement sur la vitesse de formation et la croissance des cristaux ainsi que la vitesse de diffusion. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, la température peut modifier différemment les surtensions. Ce facteur exerce en outre, une influence sur la vitesse de décomposition de certains sels en augmentant leur solubilité [20, 21]. L'élévation de la température, permet d'accroître les densités de courant limites et donc la vitesse de formation du dépôt tout en diminuant considérablement les contraintes internes. Cette variation des contraintes, pourrait être reliée à une modification de la morphologie et/ou de la texture des dépôts [25, 26].

I.1.6.3.5 Densité de courant

Lors de l'électrodéposition en courant continu, le paramètre électrique permettant d'affiner la taille de grain, est la densité de courant. En général, aux faibles densités de courant, la vitesse de germination est faible, le dépôt présente de ce fait, une structure ordonnée ; la croissance des germes est alors favorisée par rapport à la germination. Quand les densités de courant sont plus élevées, la germination est favorisée par rapport à la croissance. Ceci explique le fait que, dans de nombreux cas, l'augmentation de la densité de courant conduit à un affinement de la taille de grains [25, 27].

I.1.6.3.6 Concentration

En général, le bain doit avoir une composition simple, des produits faciles à analyser et de bons conducteurs de courant. La structure d'un dépôt est une caractéristique particulièrement importante, car elle conditionne ses propriétés, elle varie avec la concentration en sel à électrolyser, les anions et leur nature, les complexes et les cations étrangers. Une augmentation de la concentration conduit à une meilleure micro cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent pas grossir et le dépôt devient pulvérulent [21, 28, 29].

I.1.6.3.7 Nature du dépôt

Les métaux n'ont pas tous la même disposition à donner des structures compactes, ainsi, à partir de sels simples ou fortement dissociés (électrolyte fort) on peut considérer trois groupes [28] :

- ✓ Les premiers correspondent aux métaux ayant une tendance marquée à donner des dépôts grossiers : Ag, Pb, Sn...
- ✓ Les seconds correspondent aux métaux qui conduisent à une structure grossière, mais compacte : Cu, Zn, Cd...
- ✓ Le troisième groupe est celui des métaux qui donnent des dépôts très fins, lisses et semi brillants : Co, Ni...

I.1.6.3.8 Nature du substrat

L'état de surface du substrat et sa rugosité, conditionnent dans une large mesure, la tenue à la corrosion. Généralement, à protection identique, plus une surface est rugueuse, plus elle nécessite un dépôt épais [29].

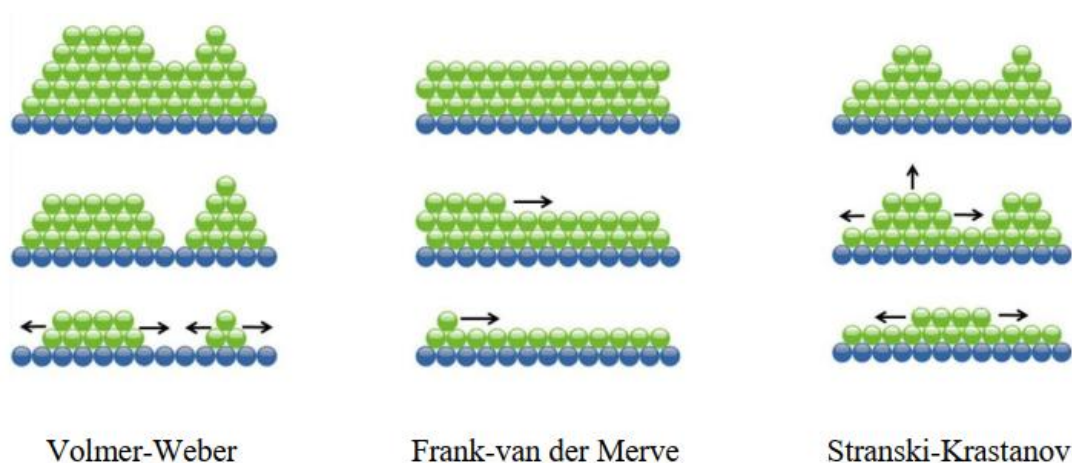


Figure.I.3 : Trois modes de description des étapes initiales de la croissance des couches de revêtement.

I.1.6.3.9 Additifs

L'élaboration des revêtements nécessite, en courant continu, l'ajout en faible quantité, de certains additifs de nature organique ou inorganique au bain d'électrolyse. Ils vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. Les facteurs créant une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille du grain [29]. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est exprimée par la réduction de la rugosité de la surface, l'augmentation de la dureté, l'amélioration de la brillance du dépôt, la modification de la structure et la morphologie des dépôts [30-33], le raffinement de la taille des grains [34, 35] et la réduction des contraintes résiduelles [36-38].

I.1.7 Additifs

I.1.7.1 Additifs à base de plante

De nombreux additifs sont utilisés aujourd'hui dans les bains électrolytiques. Cependant, la plupart de ces substances sont toxiques pour l'être humain et néfastes

pour l'environnement, comme exemple le furfural et la thio-urée qui sont des additifs très toxiques utilisés dans les bains de zincage [39-43].

L'utilisation de l'extrait de la plante, comme additif, est une thématique de recherche très intéressante puisqu'elle permet d'obtenir des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement liée au fait que les produits naturels, contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tanins, etc.) "écologiques", aisément disponibles et renouvelables, peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques [44].

I.1.7.2 Utilisation des additifs

Dans la plupart des cas, les bains électrolytiques contiennent, outre les espèces métalliques à réduire, des additifs constitués de mélanges de substances organiques ou parfois de sels minéraux, qui sont typiquement des molécules fonctionnalisées qualifiées d'inhibiteurs de croissance et / ou d'affineurs de grains. Ils sont susceptibles de s'adsorber à la surface en bloquant la réaction de réduction d'hydrogène. Ils permettent de maîtriser le procédé de déposition et ils ont aussi l'aptitude de modifier parfois radicalement [45] :

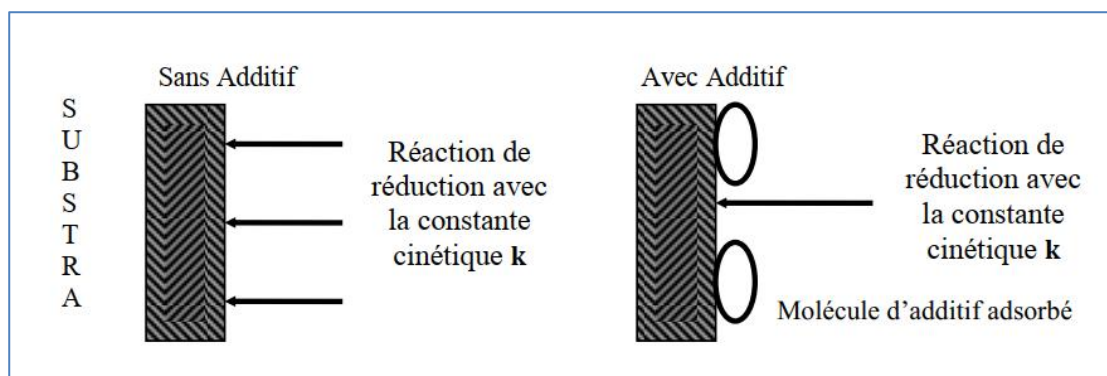
- Les propriétés chimiques (comme la composition de dépôt) .
- Les propriétés physiques (comme les structures et les propriétés réfléchissantes, recouvrir totalement le substrat, etc.).
- Les propriétés mécaniques (comme la dureté, l'état de contrainte, la fragilité, etc.).

I.1.7.3 Mécanisme d'action d'additifs

Malgré la grande diversité des additifs, une revue bibliographique permet de distinguer trois types de mécanismes. L'additif peut agir soit par [46] :

I.1.7.3.1 Blocage de surface

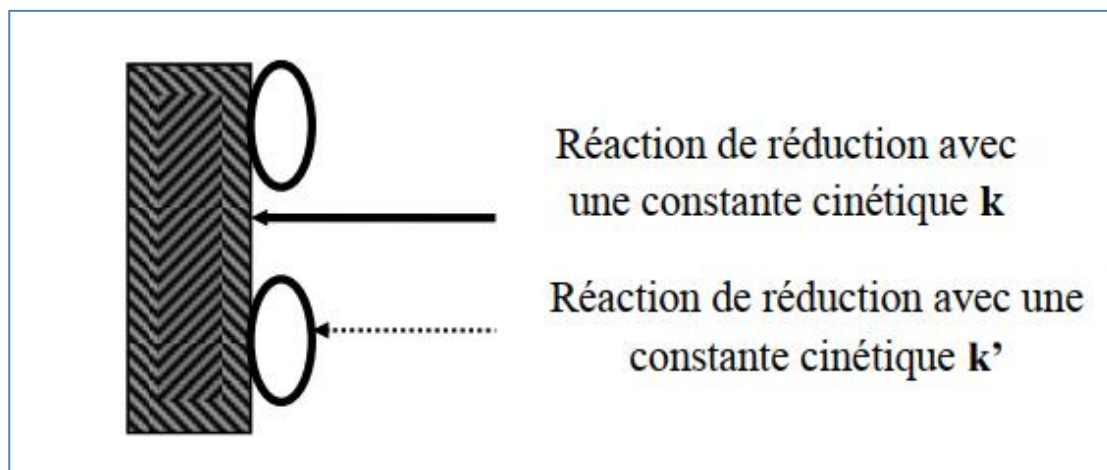
L'additif s'adsorbe sur la surface et bloque totalement certains sites de transfert de charge.



En présence d'additif, la constante cinétique globale n'est pas modifiée. Cependant la réduction se fait sur une aire réduite. Le mécanisme d'électrodéposition n'est pas modifié mais la quantité des espèces électro actives réduites est directement fonction du taux de recouvrement θ de l'additif. Ce paramètre est lui-même fonction de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface (pour des raisons soit géométriques, soit électroniques, etc.), du pH, du potentiel imposé, de la température, etc....

I.1.7.3.2 Adsorption réactive

Dans ce cas, l'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de réaction sur certains sites.



Outre la réduction avec la constante cinétique k , la molécule d'additif peut ralentir ou accélérer la réaction de réduction des espèces électro actives. Une seconde constante est introduite qui confère à la réaction une constante cinétique globale kt :

$$kt = k'(\theta) + k(1 - \theta)$$

L'additif peut agir sur la constante cinétique selon les cas par modification du potentiel d'Helmholtz, par effet de pontage (catalyse) ou par modification de la tension interfaciale.

I.1.7.3.3 Complexation en solution

L'additif complexe l'espèce électro-active en solution, dans ce cas c'est l'étape de complexation qui introduit une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'atome [47-49].

I.1.7.4 Classification des additifs

Les additifs peuvent être classés en fonction de leurs effets sur les dépôts. Dans ce cas, ils peuvent être classés en trois catégories d'additifs : agents mouillants, affineurs-brillateurs et agents nivelant.

I.1.7.4.1 Agents mouillants

L'utilisation de surfactants comme additifs permet de modifier la tension superficielle de la cathode ou bien de nettoyer la surface de la cathode en enlevant les espèces bloquantes (espèces contaminants organiques, bulles de H₂). Dans le cas où l'additif permet l'évacuation des bulles de gaz, les risques de piqûration et d'incorporation de l'hydrogène sont diminués ; ceci permet d'améliorer les propriétés mécaniques du dépôt. L'utilisation de Laury sulfate de sodium (SDS) ou d'acide polyfluorosulfonique permet d'obtenir cet effet [50]. Les surfactants forment un film hydrophobe à la surface de la cathode, ce qui permet de bloquer les ions hydrophiles [47]. Les ions hydratés sont alors plus facilement réduits à la surface de la cathode.

I.1.7.4.2 Affineurs-brillateurs

L'une des qualités les plus importantes d'un dépôt électrolytique est la brillance, en particulier quand il s'agit de revêtements décoratifs. La plupart des additifs se manifestent par une interaction avec la surface cathodique (adsorption). Surtout pour les métaux de transition, pour lesquels les composés actifs sont presque toujours des molécules organiques insaturées [51-54]. Dans d'autres cas, ces affineurs-brillateurs 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 afin d'obtenir un affinement de la microstructure. Ce phénomène pourrait être comparé à une inhibition [50]. Les additifs complexant 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 dé complexation [29,54]. Pour le nickelage, on distingue les brillanters primaires qui donnent des dépôts semi-brillants, tels que : la saccharine, le tri-naphtalène sulfonât de sodium et le para-toluène sulfamide.

Les brillanters secondaires tels que le butyne-diol, la coumarine, la nicotine, la pyridine, etc. confèrent la brillance véritable aux dépôts ces molécules possèdent des groupements non saturés dans leurs structures ; ils fragilisent les dépôts et augmentent les tensions internes [50].

I.1.7.4.3 Agents nivelant

L'élimination des irrégularités de surface, est l'un des effets macroscopiques les plus importants apportés par les additifs, qui permettent d'inhiber certains sites présents à la surface de la cathode, et en particulier les points hauts de celle-ci. La déposition du métal s'effectue donc dans les cavités, car les agents nivelant ne s'adsorbent pas dans les creux. Ainsi la vitesse de cristallisation augmente dans les trous (surface concave) et diminue sur les bosses (surface convexe). Il s'ensuit alors un certain nivellement du dépôt. Les brillanters secondaires sont souvent de bons nivelant. Ainsi la coumarine est l'agent nivelant type, des bains de nickelage ; mais elle présente l'inconvénient de donner des produits de décomposition, qui nécessitent des traitements fréquents au charbon actif [50-58].

Références

- [1] NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection., 4, 79.
- [2] Daufin, G. and J. Talbot, Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. Le Lait, 51(507): p. 375-398.1971.
- [3] S. Pineau, I. Dupont, « *Matériaux et techniques* », N° 9-10, (2002).
- [4] N. Le Bozec, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale, 2000.
- [5] M. Oly., Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, thèse de doctorat, Toulouse, France, 2011.
- [6] Khalil EL GUERMAÏ, La corrosion. UNIVERSITE HASSAN IL – AIN CHOKFaculté de Médecine Dentaire de Casablanca Département de B.M.F.
- [7]N. Soltani, M. Khayatkashani, Gundeliatournefortii as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl and H₂SO₄ solutions, International Journal of Electrochemical Science Vol. 10, pp. 46-62, (2015).
- [8] R.D.KANE, S.SRINIVASAN, «experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production C».LI International, INC, HOUSTON, TX, <http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96> (1996).
- [9] P.BOUMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [10] D. Wang, L. Shuyuan,. M. Wang, H. Xiao, Z. Chen, «Theoretical an experimental studies of structure and inhibition efficiency of Imidazoline derivatives», Cor. Sci, 41,1911-1919. (1999) .
- [11] Noureddine, M.T., thèse de magister. Etude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dans les circuits de refroidissement d'une centrale thermique par analyse comparative.
- [12] Souhila, S., Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction. 2010.
- [13] Brion, J.-M., Contribution à l'étude des mécanismes de formation de couches de transfert non métalliques sur un outil en coupe continue d'aciers de décolletage a inclusions contrôlées, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1993.
- [14] Hélie, M., *Matériaux métalliques–Phénomènes de corrosion*. Cours CEA/IUP Génie des Matériaux, Université d'Evry.

- [15] S. Gyurov, Y. Kostova, S. Parshorov, "Etude sur la possibilité de formation de phase fe-zn pendant le trempage à chaud en zn 5% al fondre à 450 ° C", *Journal de l'Université de Technologie Chimique et de Métallurgie*, Vol 47 (2), pp. 211-216 (2012).
- [16] A.T. Alpas, " Effet de la microstructure sur les mécanismes de fracture dans les revêtements galvanisés ", *ISIJ International*, Vol. 40, N°2, pp. 172-181, (2000).
- [17] G Vourlias, N. Pistofidis, G. Stergioudis, D. Tsipas, "L'effet des éléments d'alliage sur le comportement de cristallisation et sur les propriétés des revêtements galvanisés", *CrystalResearch and Technology*, Vol 39 (1), (2004).
- [18] Gamburg, Y.D. and G. Zangari, *Theory and practice of metal electrodeposition*. 2011:Springer Science & Business Media.
- [19] Božović, M. and R.J.M. Ragno, Calamintha nepeta (L.) Savi and its main essential oil constituent pulegone: Biological activities and chemistry. *22*(2): p. 290.2017.
- [20] I. Djaghout, Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de *nickel*. Thèse de doctorat Université de Guelma, (2016).
- [21] S. Zidane, Influence des additifs organiques sur la qualité du dépôt lors du nickelage électrolytique, mémoire de Magister Université de Guelma, (2006).
- [22] G. Millazo, electrochimie, dunod, p 352, (1969).
- [23] B. Nguyen, Électrodéposition par courants pulsés, Techniques de l'Ingénieur M1627, (1998).
- [24] J. m. Li, C. Cai, L. X Song, L. J. Feng, Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel thin films. *Transaction of Nonferrous Metal Society of China*, 23, 2300–2306. (2013) .
- [25] G. A. Di Bari, M. Schlesinger, M. Paunovic, Electrodeposition of nickel, *Modern Electroplating*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, (2010).
- [26] A. A. Rasmussen, P. Moller, M. A.J. Somers, Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 200 , 6037–6046.(2006).
- [27] J. Marchal, Électroformage, Techniques de l'Ingénieur BM7590, (2001).
- [28] L. Lacourcelle, techniques de l'ingénieur, Revêtement métallique par voie électrolytique M1591, (1973).
- [29] L. Oniciu, L. Muresan, Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, 565–574. (1991) .

- [30] Y. Messaoudi, Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de CoMo obtenues par déposition électrochimique, Thèse de doctorat Université de Ferhat Abbas-Sétif, (2014).
- [31] K. R. Marikkannu, G. Paruthimal Kalaigan, T. Vasudevan, The role of additives in the electrodeposition of nickel–cobalt alloy from acetate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 438, 332–336. (2007) .
- [32] S. Shivakumara, U. Manohar, Y. Arthobanaikan and T.V.Venkatesha, Influence of additives on electrodeposition of bright Zn–Ni alloy on mild steel from acid sulphate bath, *Bulletin of Materials Science*, 30. 455–462. (2007).
- [33] F. Lallemand, L. Ricq, M. Wery, P. Bercot, J. Pagetti, Kinetic and morphological investigation of Co-Fe alloy electrodeposition in the presence of organic additives. *Surface and Coatings Technology*, 179, 314–323. (2004).
- [34] V.A. Vasko, I. Tabakovic, S.C. Riemer, M.T. Kief, Effect of organic additives on structure, resistivity, and room-temperature recrystallization of electrodeposited copper, *Microelectronic Engineering*, 75 , 71–77.(2004) .
- [35] A. Sahari,, A. Azizi, G. Schmerber and A. Dinia nucleation, growth, and morphological properties of electrodeposited nickel films from different baths. *Surface Review and Letters*, 15 717–725. (2008) .
- [36] J. C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, Initial stages of the electrocrystallization of copper from non-cyanide alkaline bath containing glycine, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 645, 94–102.(2010) .
- [37] I. Tabakovic, J. Gong, S. Riemer, V. Venkatasamy, M. Kief, Stress evolution in $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x= 0.33\text{--}0.87$) electrodeposited films. *Electrochimica Acta* 55 , 9035–9041.(2010) .
- [38] S. Riemer, J. Gong, M. Sun, I. Tabakovic. Influence of Solution pH and Concentration of Saccharin on Electrodeposition and Properties of 2.4 T Co-Fe Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 , 439–447.(2009) .
- [39] Gamburg, Y.D. and G. Zangari, *Theory and practice of metal electrodeposition*. :Springer Science & Business Media.2011.
- [40] Arts, J.H., et al., *Subacute (28-day) toxicity of furfural in Fischer 344 rats: a comparison of the oral and inhalation route*. *Food and chemical toxicology*, 42(9): p. 1389-1399.2004.
- [41] Gupta, G.D., A. Misra, and D.K. Agarwal, *Inhalation toxicity of furfural vapours: an assessment of biochemical response in rat lungs*. *Journal of Applied Toxicology*, 11(5): p. 343-347.1991.

- [42] Smith, P.B. and C. Crespi, *Thiourea toxicity in mouse C3H/10T12 cells expressing human flavin-dependent monooxygenase 3*. *Biochemical pharmacology*, 63(11): p. 1941-1948.2002.
- [43] Dieke, S.H. and C.P. RICHTER, *Acute toxicity of thiourea to rats in relation to age, diet, strain and species variation*. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 83(3): p. 195-202.1945.
- [44] P. B. Raja, M. G. Sethuraman, *Mater. Lett.* **62** ,113. (2008)
- [45] F. Lallemand « Dépôts électrochimiques et additifs organiques » Thèse de Doctorat, Institut UTINAM, France (2007).
- [46] F. Soto « Electrocrystallisation de revêtements Zinc-Manganèse. Comportement à la corrosion » Thèse de Doctorat, Université de Provence, France (1998).
- [47] T. C. Franklin, Some mechanisms of the action of additives in electrodeposition processes. *Plating and Surface Finishing*, 81 , 62–67.(1994) .
- [48] L. Muresan, L.Oniciu, On the kinetics of lead electrodeposition in fluorosilicate electrolyte Part I: Inhibiting effect of sodium lignin sulphonate. *Journal of applied electrochemistry*, 23 ,66–71. (1993) .
- [49] T. Mimani and S. M. Mayanna, Thermodynamics of Adsorption of Polymers on Nickel from Watts Bath Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 140,984–988. (1993) .
- [50] P. Benaben et F. Durut, *Techniques de l'ingénieur, Traité de Matériaux métalliques M 1611*, (2003).
- [51] T. Mimani, S. M. Mayanna, N. Munichandraiah, Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a Watts bath: a cyclic voltammetric study. *Journal of Applied Electrochemistry*, 23, 339–345 . (1993).
- [52] L. N. Mendome, surfaces nanostructures de nickel électroposé sur divers substrats de dépôt: étude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, (2007).
- [53] E .M. Oliveira, G. A. Finazzi, I.A. Carlos, Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology. *Surface & Coatings Technology*, 200, 5978–5985.(2006) .
- [54] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek, M. Baraniak , Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 183 127–133. (2004).
- [55] G. T. Rogers, K. J. Taylor, the effects of coumarin on the electrodeposition of nickel *Electrochimica Acta*, 8, 857–904.(1963).

[56] Y.L. Zhua,b, Y. Katayamab, T. Miurab, Effects of coumarin and saccharin on electrodeposition of Ni from a hydrophobic ionic liquid, *Electrochimica Acta*, 123, 303–308.(2014) .

[57] M. Mouanga, L. Ricq, L. Ismaili, B. Refouveletb, P. Berçot, Behaviour of coumarin in chloride bath: Relationship with coumarin influence on zinc electrodeposition, *Surface & Coatings Technology*, 201, 7143–7148. (2007)

[58] A. T. Vagramyan, *Technology of Electrodeposition*, Robert Draper Ltd., Teddington,.120, (1961).



Chapitre II

**Techniques et procédures
expérimentales**

II. Introduction

Différentes techniques peuvent être utilisées pour évaluer les performances des additifs dans le cadre d'améliorer la qualité de dépôt (brillance, rugosité et résistante à la corrosion).

Ce chapitre mentionne les différentes techniques expérimentales utilisées lors de ce travail.

II.1 Méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, nécessitant tout simplement une balance électronique sensible aux faibles mesures de la perte de masse, bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive maintenue à température constant. Le but de cette méthode est l'évaluation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) qui se définit comme une perte de masse par unité de surface et de temps [1,2] :

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

Avec $\Delta m = m_1 - m_2$

Où : m_1 : masse de l'échantillon avant l'essai en (g) .

m_2 : masse de l'échantillon après l'essai en (g) .

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

t : temps d'immersion de l'échantillons dans la solution en (h) .

II.2 Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en verre pyrex et a une contenance de 200 ml. La cellule électrochimique est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes (Figure.II.1) :

- Une électrode de travail (matériaux sujet de l'étude) ,
- Une électrode de référence au calomel saturé : permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée ,

- Une contre électrode en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques).

Les mesures sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat-galvanostat, dénommé PGZ301, type Radiomètre (Figure.II.1), associé au logiciel « volta-master 4 ».

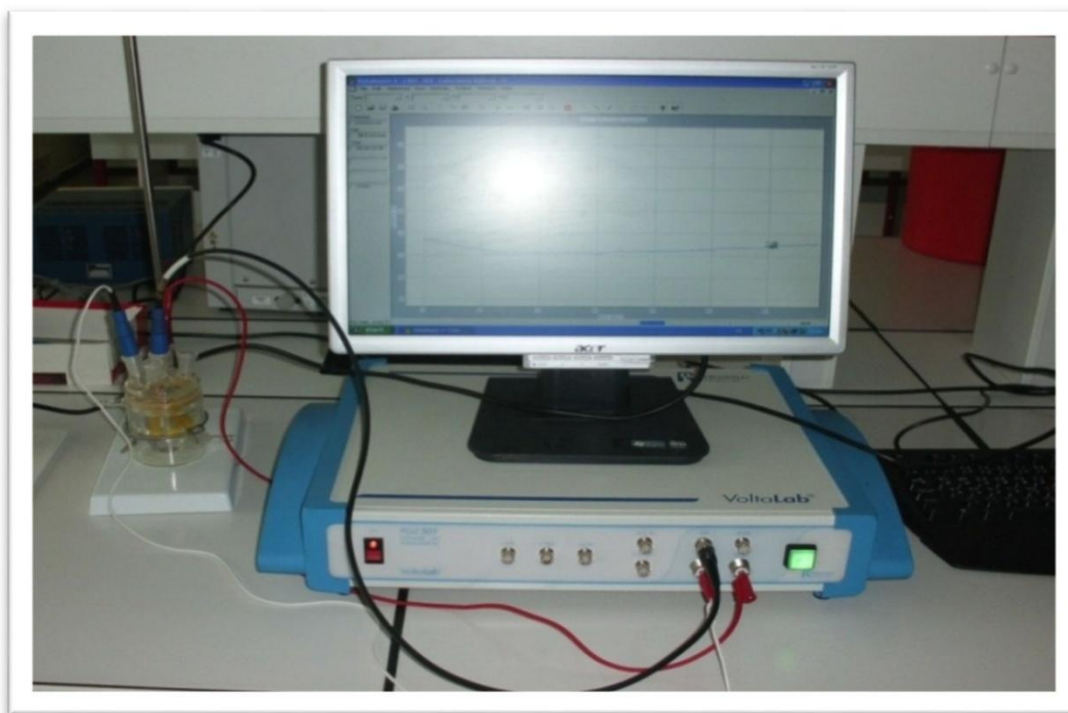


Figure.II.1 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

II.2.1 Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert

Le potentiel de corrosion en circuit ouvert désigné aussi par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation, ...

En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence. Lorsqu'aucun courant ne circule à travers l'électrode de travail, la détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode. Ce potentiel est

caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de la concentration et de la température du milieu. [3]

Les courbes de la figure suivante illustrent les différents cas [4].

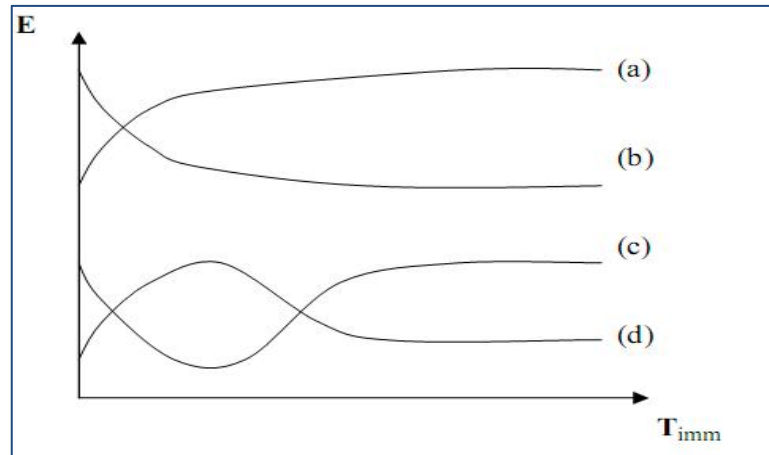


Figure.II.2 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion.

(a) : le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation .

(b) : destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble .

(c) : passivation apparaissant après un début d'attaque .

(d) : disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion .

II.2.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation courant-tension sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, ils ont permis d'estimer la vitesse de corrosion.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal immergé dans l'électrolyte. Elle permet de déterminer le mécanisme de corrosion et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail [5].

Afin de déterminer les paramètres électrochimiques expérimentalement, une présentation logarithmique de la densité de courant est en générale préférable car il est en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de

courant et le potentiel. Les pentes de Tafel cathodiques β_c et anodiques β_a , les densités de courant I_{Corr} et le potentiel de corrosion E_{Corr} sont obtenus graphiquement par l'intersection de droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charges [6].

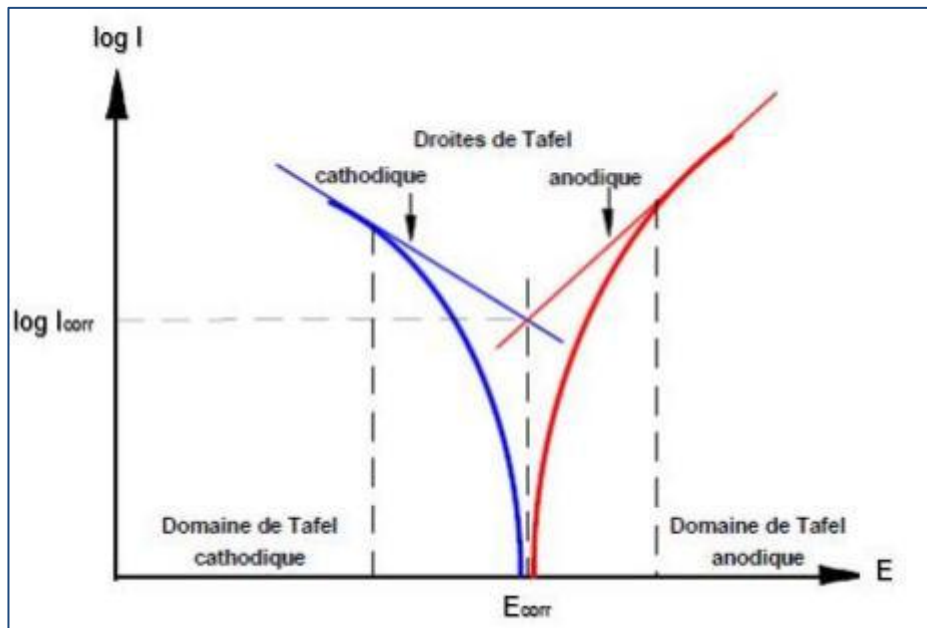


Figure.II.3 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

L'efficacité inhibitrice EI% est calculée en appliquant la relation suivante [7,8]:

$$EI\% = \frac{I_{corr}^{\circ} - I_{corr}^{add}}{I_{corr}^{\circ}} \times 100 \dots \dots \dots (II.2)$$

I_{corr}° et I_{corr}^{add} sont respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'extrait de la plante.

II.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La mesure d'impédance électrochimique (dite transitoire) consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La puissance de cette technique réside dans son aptitude de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences, lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [9-11].

En pratique la mesure d'impédance consiste à surimposer au potentiel de corrosion, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude, il en résulte alors une réponse en courant sinusoïdal ΔI et l'impédance n'est que $\Delta E/\Delta I$. Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist [12]. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe (Figure.II.4).

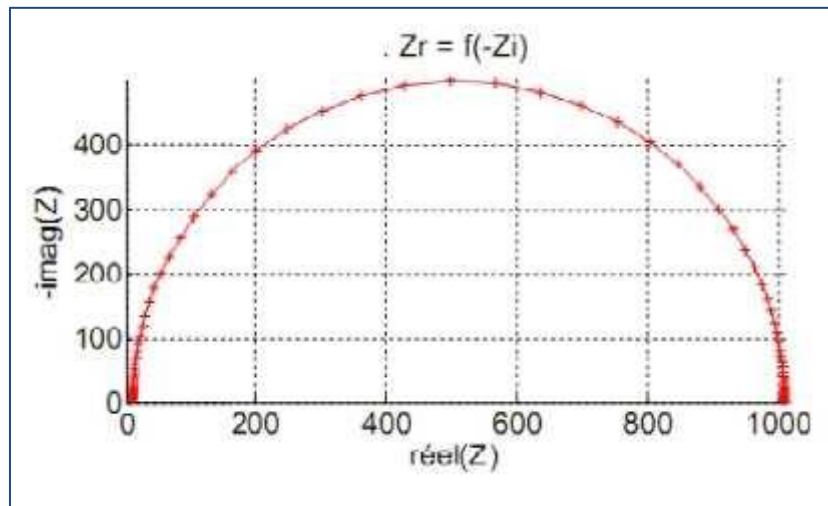


Figure.II.4 : Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist).

L'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- La résistance de la solution (R_s).
- La résistance de transfert de charges (R_{tc}).
- La capacité de double couche (C_{dc}).

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes en mode de Nyquist des grandeurs physiques représentatives.

✓ Transfert de charge

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_C peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_C \dots \dots \dots (II.3)$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un demi-cercle dans le plan de Nyquist (figure.II.5) [13, 14].

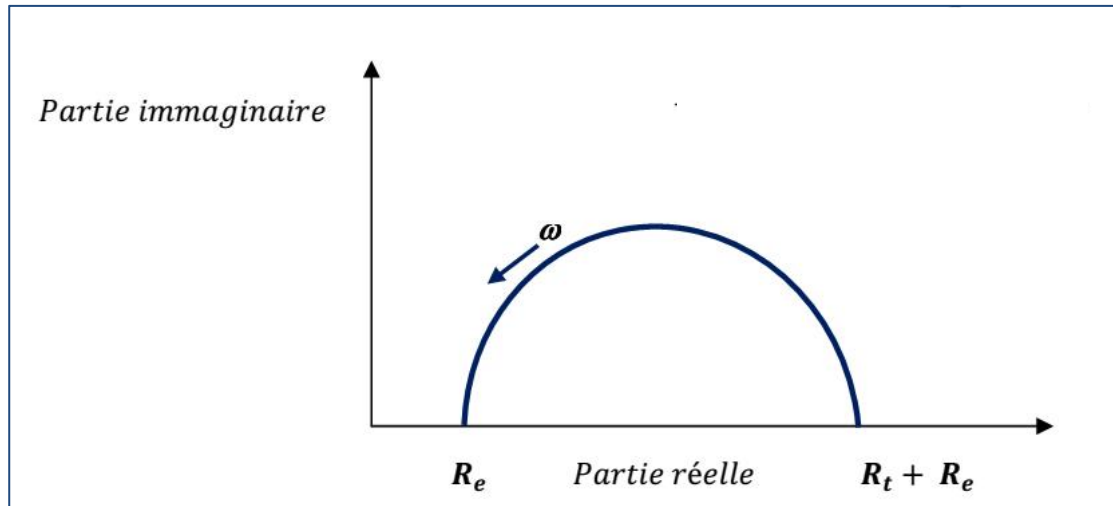


Figure.II.5 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge.

✓ Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure.II.6). [13, 15, 16]

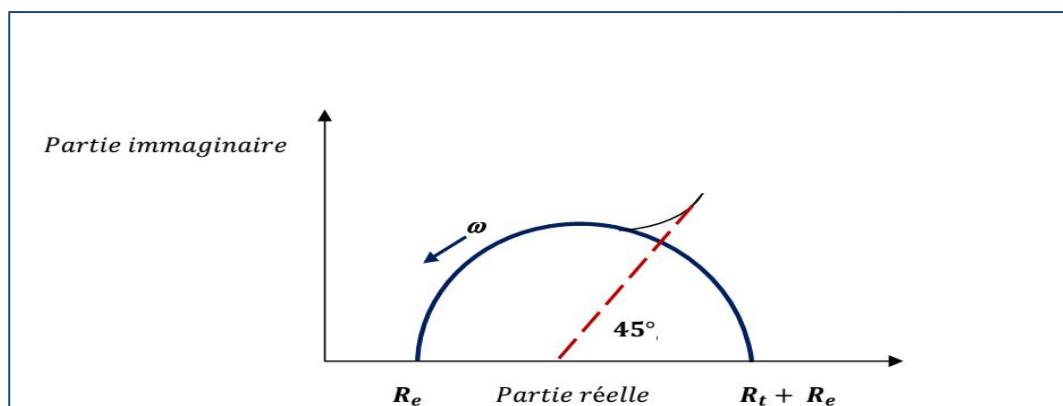


Figure.II.6 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie.

✓ Electrode poreuse

Lorsque la couche formée à l'interface métal / électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant . Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences , qui forme un angle de $22,5^\circ$ avec l'axe des abscisses (figure.II.7).[13]

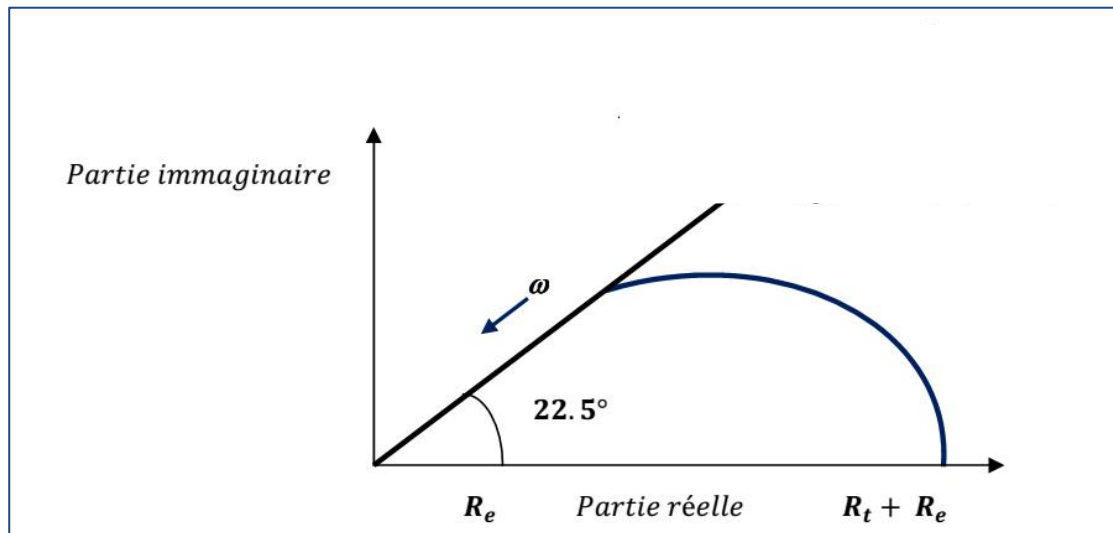


Figure.II.7 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse.

✓ Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist , par une boucle inductive (Figure.II.8). [13]

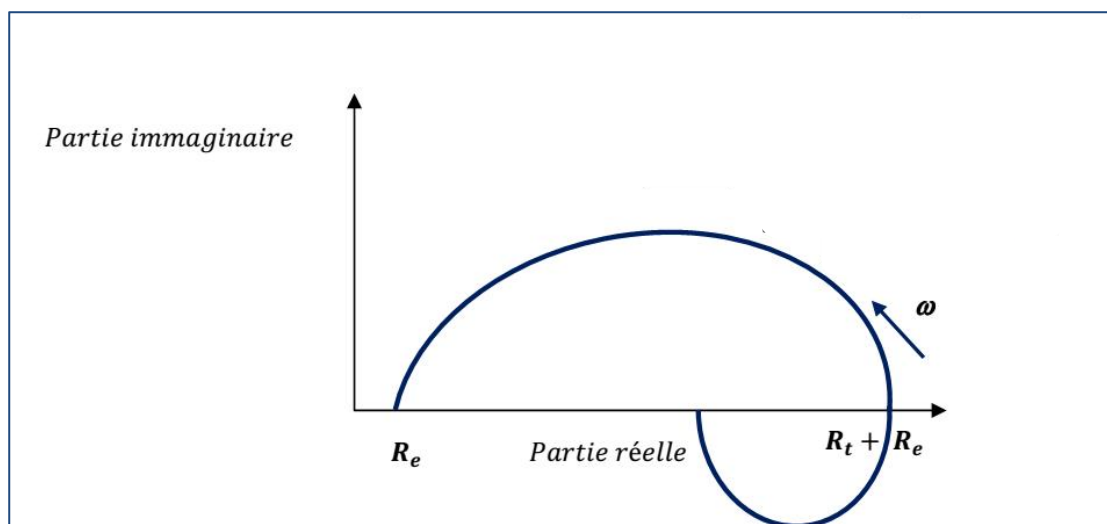


Figure.II.8 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode.

II.3 Microscopes optiques

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en absence et en présence de l'additifs.



Figure.II.9 : représentation de microscope optique.

II.4 Matériaux utilisés

II.4.1 Le zinc

Le zinc est un métal largement utilisé pour ses propriétés intrinsèques intéressantes telles que sa durabilité, sa malléabilité, sa faible température de fusion (419,5 °C) ou encore son faible potentiel d'oxydoréduction. Cette dernière caractéristique détermine d'ailleurs l'utilisation de près de la moitié de la production mondiale du zinc, celui-ci étant principalement employé dans la protection galvanique cathodique des aciers comme anode sacrificielle [17-19].

Le Zn se caractérise par son excellente résistance à de nombreux environnements corrosifs [20].

II.4.2 L'acier E24-2

Échantillons plats en acier doux E24-2 ayant une composition chimique en % en poids sont été utilisés :

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier E24-2.

Elément	C	Mn	P	S	Si	Al	N	Fe
%	0.17	0.6	0.035	0.035	0.04	0.02-0.05	0.05	Le reste

Les échantillons ont été recouverts de résine époxy laissant une surface d'exposition d'une dimension de 2 cm × 6 cm. Plaques de 4 cm de longueur ont été marqués à une extrémité pour la galvanoplastie du zinc (99,91%). La surface de l'échantillon abrasé a été réalisée à l'aide de différentes qualités de papier émeri au carbure de silicium et nettoyé avec de l'acétone puis rincé à l'eau distillée avant chaque expérience.

II.4.3 Bain d'électrodéposition

La solution de chlorure pour le revêtement était un mélange de l'électrodéposition bain se compose de ZnCl₂, H₃BO₃, KCl, et acide borique qui servait de tampon dans la solution d'électrodéposition en maintenant la valeur de pH de la solution. KCl fournit la teneur en chlorure qui est un élément primaire contribue

à la conductivité de la solution. $ZnCl_2$ a été utilisé pour maintenir la teneur en Zn du bain par la dissolution d'anodes de Zn qui remplacent le $ZnCl_2$ dans la solution. La solution de chlorure d'acide a été obtenue en dissolvant 3.25 g de solution anhydre $ZnCl_2$, 10 g de KCl cristallin et 1 g de H_3BO_3 dans 50ml de H_2O l'eau distillé. Des additifs d'extraits de plantes ont ensuite été ajoutés au chlorure d'acide [20].

II.4.4 Dispositif d'électrodéposition

Le dispositif expérimental utilisé pour le revêtement électrolytique est composé de trois parties essentielles à savoir :

- Une source de courant (générateur de courant continu).
- Une cellule d'électrolyse, un bécher de 100 ml de volume qui contient deux électrodes, une elle constitue l'anode qui est le zinc, et l'autre constitue la cathode qui est l'acier.
- Agitateur magnétique.
- Distance environnant 1 cm .



Figure.II.10 : Montage d'électrodéposition.

II.5 Propriétés d'un dépôt

II.5.1 Compacité

Pour obtenir une bonne compacité, le dépôt doit être formé par des petits grains, relativement très fins. La taille des grains dépend de plusieurs facteurs, la

densité du courant, la température, la concentration et composition chimique de l'électrolyte [21].

II.5.2 L'homogénéité de l'épaisseur

C'est l'une des propriétés les plus importantes, elle cause un grand effet sur la brillance et sur les autres propriétés recherchées. Elle exprime le pouvoir recouvrant d'une solution électrolytique donné [21].

II.5.3 Adhérence

Pour vérifier la qualité de la couche déposée sur les échantillons, une X a été creusée sur la surface et on a placé un ruban adhésif sur la marque puis on a tiré fermement. L'absence de zinc sur la bande indique une bonne adhérence du film [22].

II.5.4 Brillance mètre

Pour une mesurer non destructive, rapide et précise de la brillance l'appareil de Poly Gloss-mètre a été conçu (Figure.II.10). La brillance est l'une des propriétés optiques d'une surface, on la voit lorsque la lumière arrive directement sur une surface puis réfléchi (Figure.II.11). La brillance est mesurée en gloss unités (GU). 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. Cette mesure de brillance répond aux normes ASTM D 523, ASTM D 2457, BS 3900, NF EN ISO2813 et DIN 67530[14].



Figure.II.11 : Photographie de Poly Gloss mètre.

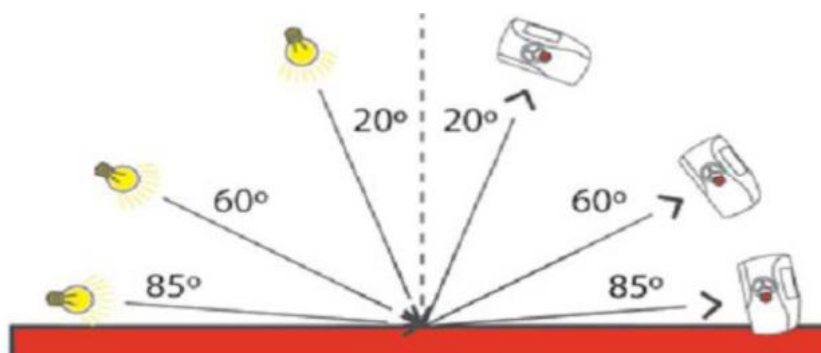


Figure.II.12 : Les différents angles de la réflexion de la lumière de Poly Gloss-mètre [14].

La lecture de la brillance sur l'appareil se fait par l'angle et selon le Tableau.II.2.

Tableau.II.2 : La lecture de la brillance.

Sélection de la géométrie	Unité GU	Degré de brillance
Haut brillant 20°	>70	Surface très brillante à peu brillante
Semi brillant ou satiné 60°	10 – 70	Surface satinée à matte
Brillant très faible 85°	0 – 10	Surface matte à matte profond

II.6 Description de la plante

II.6.1 Description

Centaurea romana L, une plante annuelle de 3-6 dm, dressée, rameuse avec des feuilles pubescentes Les fleurs purpurines largement rayonnantes. *Centaurea romana* L appartient à la tribu Cynarea des Asteraceae, répandue dans toute la région méditerranéenne (Portugal, Espagne, Sardaigne...).[23]

Floraison : Juin-juillet



Figure.II.13 : Photographies de la plante *Centaurea romana* L.

II.6.2 Protocole d'extraction de la plante *Centaurea romana* L

Les parties aériennes de la plante sont coupées en petites morceaux, puis extraites par macération dans un mélange hydro-méthanolique (7/3) en volume pendant 24 heures.

L'opération est répétée trois fois. Après concentration à pression réduite à 70°C, jusqu'à l'obtention d'un résidu sirupeux. Ce dernier est repris par de l'eau bouillante, une décantation pendant deux nuits permet l'élimination de la chlorophylle, les graisses et les autres impuretés. Le mélange filtré divisé en deux parties, la première évaporée sous vide pour obtenir l'extrait brute, la deuxième partie extraite successivement avec plusieurs solvants par ordre de polarité croissante, puis on a repris trois fois à la suite par le dichlorométhane. Après concentration à sec sous vide on obtient un extrait dichlorométhane. On extrait la phase aqueuse dans l'acétate d'éthyle; on obtient de ce fait, et après concentration à sec, un extrait acétate d'éthyle.

On extrait la phase aqueuse dans du n-butanol ; on obtient après concentration à sec un extrait butanolique.

Le schéma suivant présente le protocole d'extraction pour chaque phase

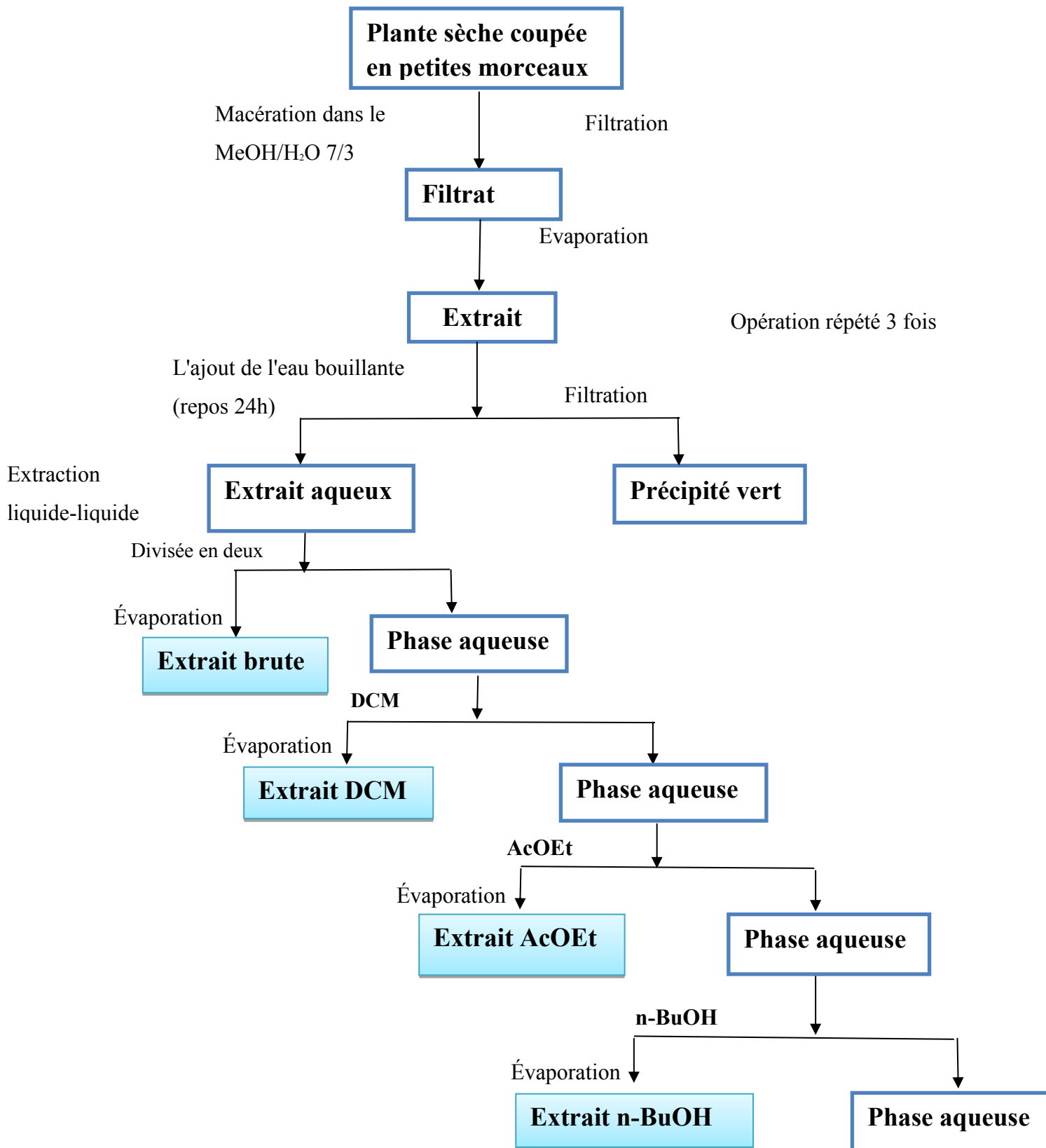


Figure.II.14 : Protocole d'extraction de la plante *Centaurea romana* L.

Référence

- [1] M.M. Solomon, S.A. Umoren, I.I. Udoso, A.P. Udoh, *Corros. Sci*, 52, 1317. 2010.
- [2] P.C. Okafor, M.E. Ikpi, I.E. Uwah, E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, S.A. Umoren, *Corros.Sci*, 50, 2310.2008.
- [3] A.Zendaoui, "Caractérisation de deux états structuraux d'anodes réactives à base de zinc et d'aluminium, ENP, p 14 – 48.Juin 2005.
- [4] E-L. Liening, *Electrochemical corrosion testing techniques, the theory and the practice, process industries corrosion, NACE, Houston, , 85-122.1986.*
- [5] Bommersbach, P., *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, , INSA Lyon.2005.*
- [6] Boulkroune, M., *Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide Doctorat en science en chimie Soutenu le : 04/ 02/ 2014.*
- [7] Abdel-Gaber, A.M., et al., *Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. Corrosion science, 48(9): p. 2765-2779. 2006.*
- [8] Pereira, S.S.d.A.A., et al., *Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. Corrosion science, 65: p. 360-366. 2012.*
- [9] Carr, G.B.J.J.o.t.C.D.A., *Microscopes in endodontics. 20(11): p. 55-61.1992.*
- [10] 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". Université Mentouri-Constantine. 2009.*
- [11] El Ouadi, Y., et al., *Evaluation of Pelargonium extract and oil as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in acidic chloride solutions and pharmacological properties. 41(10): p. 7125-7149. 2015.*
- [12] Pereira, S.S.d.A.A., et al., *Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. 65: p. 360-366. 2012.*
- [13] *Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable par Mme. BOUAOUD Moufida MAGISTER Génie Electrochimique le 09/11/ 2014.*
- [14] *Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les plantes Taxus baccata et Cedrus atlantica et leurs utilisations comme additifs dans les bains d'électrodéposition par Mme. Karima HANINI. Doctorat chimie organique le : 14/03/2020.*
- [15] L. Mentar, *Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu, Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas, Sétif, Algérie (2013).*

- [16] Electrodeposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica L.*). Application de l'extrait à la corrosion Présentée par Mme ZAABAR Aida épouse AHADDAD DOCTEUR EN SCIENCE. Génie des Procédés. Génie Chimique le : 14/04/2015.
- [17] Z. Panossian, L. Mariaca, M. Morcillo, S. Flores, J. Rocha, J.J. Peña, F. Herrera, F. Corvo, M. Sanchez, O.T. Rincon, G. Pridybailo, J. Simancas, Surf. Coat. Tech. **190**, 244.(2005).
- [18] S. Fujita, D. Mizuno, Corros. Sci. **49**, 211. (2007).
- [19] V. Barranco, S. Feliu Jr., S. Feliu, Corros. Sci. **46**, 2203.(2004).
- [20] Effect of ginger, pomegranate and celery extracts on zinc electrodeposition, surface morphology and corrosion inhibition of mild steel Roland Tolulopeloto*, Cleophas Akintoye Loto, Marvellous Akinyele Department of Mechanical Engineering, Covenant University, Ota, Ogun State, Nigeria Received 29 January 2020; revised 17 February 2020; accepted 11 March 2020.
- [21] Kheraz, H., Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nikel sur le cuivre, Université de Béjaia., 2010.
- [22] Ech-Chahad, A., H. Farah, and L.J.A.S.R.I.d.S.e.T. Bouyazza, Composition chimique de l'huile essentielle de *Satureja calamintha (L.) Scheele* du Maroc. **9**(3): p. 77- 81.2013.
- [23] eFlore – Tela Botanica (tela-botanica.org).



Chapitre III

Résultats et discussions

III . Introduction

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition et les différentes méthodes et techniques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts dans les chapitres précédents. Ce chapitre sera donc consacré à l'interprétation des résultats obtenus lors de l'étude de l'influence des différentes concentrations des extraits de la plante *Centaurea romana* L comme additifs sur la qualité de dépôt dans le processus de déposition du zinc sur l'acier doux E24-2 dans un bain d'acide à des paramètres bien définis (bain d'électrodéposition, pH, température, densité de courant appliquée et agitation).

Nous avons étudié l'effet de l'addition des extraits de la plante *Centaurea romana* L suivants :

- L'extrait méthanolique EMCR .
- L'extrait dichlorométhane EDCR .
- L'extrait d'acétate d'éthyle EACR .
- L'extrait butanolique EBCR .

On note tout d'abord qu'il n'y a pas de revêtement lors de l'utilisation de différentes concentrations d'extrait dichlorométhane comme additif dans le bain d'électrodéposition, c'est pour cela les résultats présentés ci-dessous est concernât les trois extraits restants.

III.1 Conditions expérimentales

Après plusieurs tests, les meilleures conditions expérimentales pour l'obtention d'une bonne qualité de dépôt étaient :

- pH de bain d'électrodéposition = 5.
- Intensité de courant = 0.04 A.
- Temps d'électrodéposition = 30 min.
- Agitation douce.
- Température ambiante.

L'échantillon d'acier E24-2 représente l'anode de la cellule électrochimique, tandis que la plaque de zinc (99.91%) représente la cathode en laissant une distance de 1cm entre eux.

Les plaques ont été pesées avant et après l'électrodéposition pour déterminer le poids de zinc déposé sur les surfaces [1-3].

III.2 Étude de l'effet des extraits de *Centaurea romana* L comme additifs dans les bains de zincage de l'acier doux E24-2

III.2.1 Qualité de la couche de zinc déposée

La qualité du zinc électrodéposé est évaluée à travers les paramètres de dépôt tels que la brillance, l'adhérence et l'épaisseur. L'épaisseur a été calculée par la loi de Faraday selon l'équation suivante :

$$e = \frac{m}{\rho \cdot S} \times 10000 \dots \dots \dots \text{(III.1)}$$

Où : **e** est l'épaisseur, **m** la masse déposée, **ρ** la densité du zinc, et **S** est la surface de dépôt. La constante **10000** est utilisée pour convertir l'unité **cm** en **μm** .

L'adhérence et les valeurs de la masse, l'épaisseur, la brillance de la couche de zinc déposée lors de l'utilisation de différentes concentrations des différents extraits comme additifs sont regroupées dans les tableaux suivants :

Tableau.III.1 : l'adhérence, la brillance, la masse, l'épaisseur de la couche de zinc déposées lors de l'utilisation de l'EMCR comme additifs.

EMCR					
C (g/l)	Masse déposé (g)	Epaisseur (µm)	Adhésion	Brillance (GU)	Qualité de dépôt
SE	0.0217	11.26	+	18.2	Matte
0.2	0.0318	13.29	+++	49.8	Semi brillant
0.4	0.0363	15.64	+++	46.9	Semi brillant
0.6	0.0323	13.50	+++	30.2	Semi brillant
0.8	0.0326	13.76	+++	88	Brillant
1	0.0379	16.45	+++	83.7	Brillant
1.2	0.0321	13.41	+++	89.2	Brillant
1.4	0.0327	14.18	+++	82.5	Brillant
1.6	0.0330	14.15	+++	90.4	Brillant
1.8	0.0291	12.28	+++	94.7	Brillant
2	0.0289	12.49	+++	37.5	Semi brillant
2.2	0.0317	13.60	+++	33.7	Semi brillant
2.4	0.0401	17.41	+++	41.3	Semi brillant
2.6	0.0334	14.07	+++	34.8	Semi brillant
2.8	0.0332	14.15	+++	31.2	Semi brillant
3	0.0325	13.62	++	43.2	Semi brillant
3.2	0.0271	11.41	+++	76.9	Brillant

Tableau.III.2 : l'adhérence, la masse, l'épaisseur de la couche de zinc déposées lors de l'utilisation de l'EACR comme additifs.

EACR					
C (g/l)	Masse déposé (g)	Epaisseur (µm)	Adhésion	Brillance (GU)	Qualité de dépôt
SE	0.0217	11.26	+	18.2	Matte
0.2	0.0371	15.65	++	69.5	Semi brillant
0.4	0.0356	15.21	+++	40.2	Semi brillant
0.6	0.0337	14.66	++	12.9	Matte
0.8	0.0304	13.05	++	21.1	Matte
1	0.0315	13.23	++	41.1	Semi brillant
1.2	0.0368	15.45	+++	13.2	Matte
1.4	0.0337	14.27	+++	33.2	Semi brillant
1.6	0.0339	14.51	+++	16.4	Matte
1.8	0.0300	12.59	+++	13.8	Matte
2	0.0388	16.79	+++	12.5	Matte

Tableau.III.3 : l'adhérence, la masse, l'épaisseur de la couche de zinc déposées lors de l'utilisation de l'EBCR comme additifs.

EBCR					
C (g/l)	Masse déposé (g)	Epaisseur (µm)	Adhésion	Brillance (GU)	Qualité de dépôt
SE	0.0217	11.26	+	18.2	Matte
0.2	0.0324	14.21	++	80.1	Brillant
0.4	0.0361	15.77	+++	40.2	Semi brillant
0.6	0.0395	17.45	++	50.9	Semi brillant
0.8	0.0325	14.24	+++	68.2	Semi brillant
1	0.0368	16.31	++	34.9	Semi brillant
1.2	0.0364	15.82	++	52.1	Semi brillant
1.4	0.0369	16.82	+++	99.3	Brillant
1.6	0.0360	16.36	++	25.1	Matte
1.8	0.0345	15.62	+++	18.7	Matte
2	0.0235	10.57	+++	18.8	Matte
2.2	0.0288	12.85	++	23.1	Matte
2.4	0.0328	14.57	+++	13.4	Matte
2.6	0.0362	15.95	+++	36.4	Semi brillant
2.8	0.0414	18.78	++	14.9	Matte
3	0.0466	20.98	++	23.9	Matte
3.2	0.0329	14.53	++	19.5	Matte
3.4	0.0305	13.26	++	27.5	Matte
3.6	0.0298	12.98	++	16.7	Matte
3.8	0.0299	12.98	++	16.1	Matte

Où : + l'adhérence est faible, ++ l'adhérence est forte, +++ l'adhérence est très forte.

Via les tableaux III.1 , III.2 , III.3 et selon la réglementation ASTM D 523 et NF EN ISO 2813 [4, 5] nous avons observé que les dépôts obtenus avec l'addition de [0.8 -1.8g/l] et 3.2 g/l de EMCR, et (0.2et 1.4 g/l) de EBCR étaient brillants. Pour les concentrations [0.2 -0.6g/l] et [2 - 3g/l] de EMCR, 0.2 ; 0.4 ; 1 et 1.4 g/l de EACR et [0.4 - 1.6g/l] et 2.6 g/l de EBCR les dépôts étaient semi-brillante. Tandis que les concentrations 0.6 ; 0.8 ; 1.2 ; 1.6 ; 1.8et 2g/l de EACR et les concentrations [1.6 -

3.8g/l] de EBCR les dépôts étaient matés. De plus, toutes les épaisseurs mesurées étaient conformes aux normes ASTM A879 et ASTM B633 [6, 7]. On note également une augmentation de la masse déposée, de l'épaisseur et de l'adhérence lors de l'ajout de différentes concentrations des extraits pour atteindre des valeurs maximales (2.4g/l) en EMCR, (2g/l) en EACR et (3g/l) en EBCR. Cela indique que le meilleur dépôt (nucléation et croissance) se trouve dans ces concentrations. Nous notons également que ce n'est pas une exigence que la masse déposée, l'épaisseur et l'adhérence augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'extrait, cela est lié peut-être à deux considérations, soit l'adsorption des additifs sur la surface conduisant à un recouvrement partiel de l'acier, bloquant ainsi les sites actifs et entraînant une diminution de la vitesse de nucléation; soit l'additif va se complexer avec l'une des espèces électro-actives en solution, donc l'étape 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 [8].

III.3 Étude électrochimique

III.3.1 Suivi de potentiel de corrosion au cours du temps

Le suivi temporel du potentiel de corrosion permet d'obtenir un potentiel (le potentiel à circuit ouvert E_{ocp}) relativement stable indispensable pour le tracé des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance électrochimique et de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, pour cela les plaques revêtus sans et en présence de différentes concentrations d'additifs sont immergés dans l'eau de mer sans agitation pendant une durée de **15 min**.

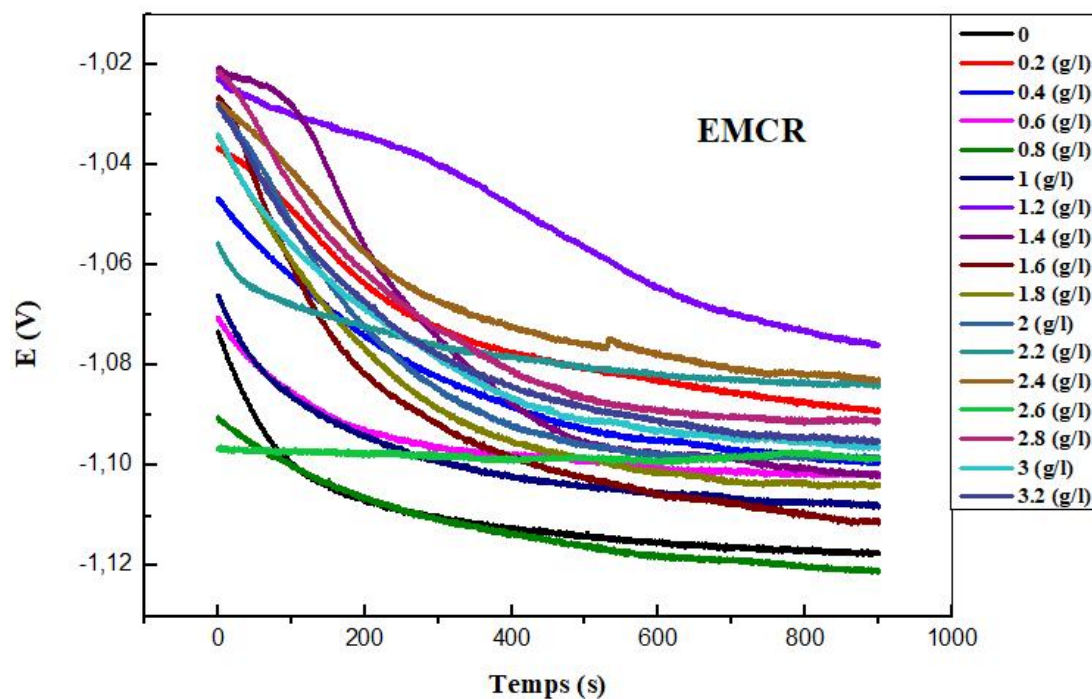


Figure III.1 : Evolution du potentiel d'abandon pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EMCR.

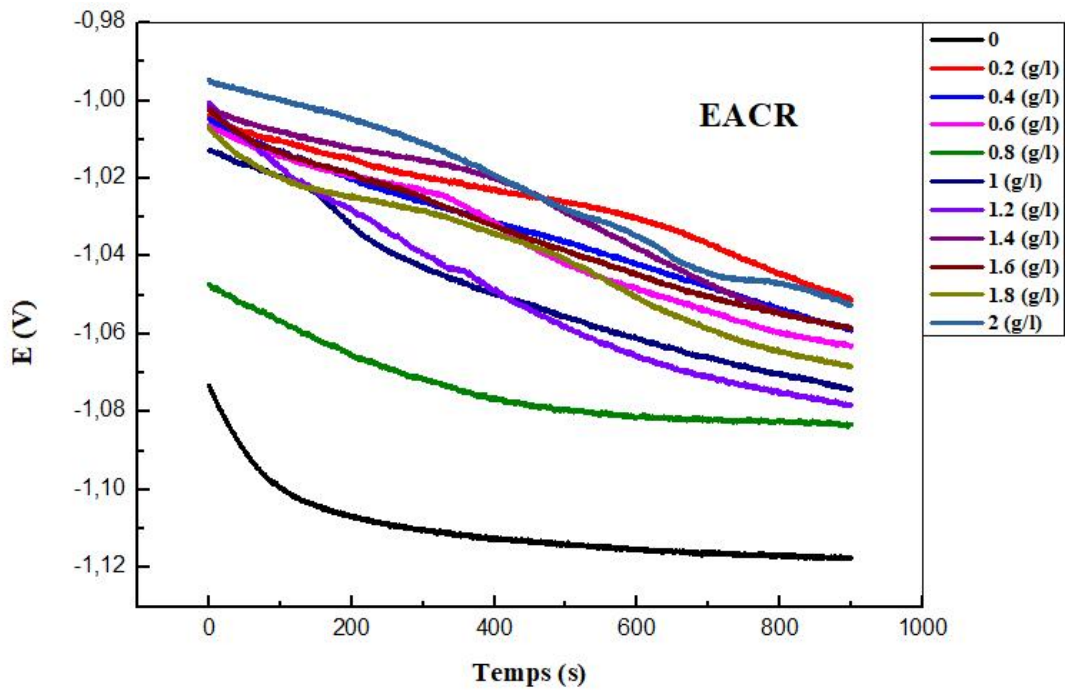


Figure III.2: Evolution du potentiel d'abandon pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EACR.

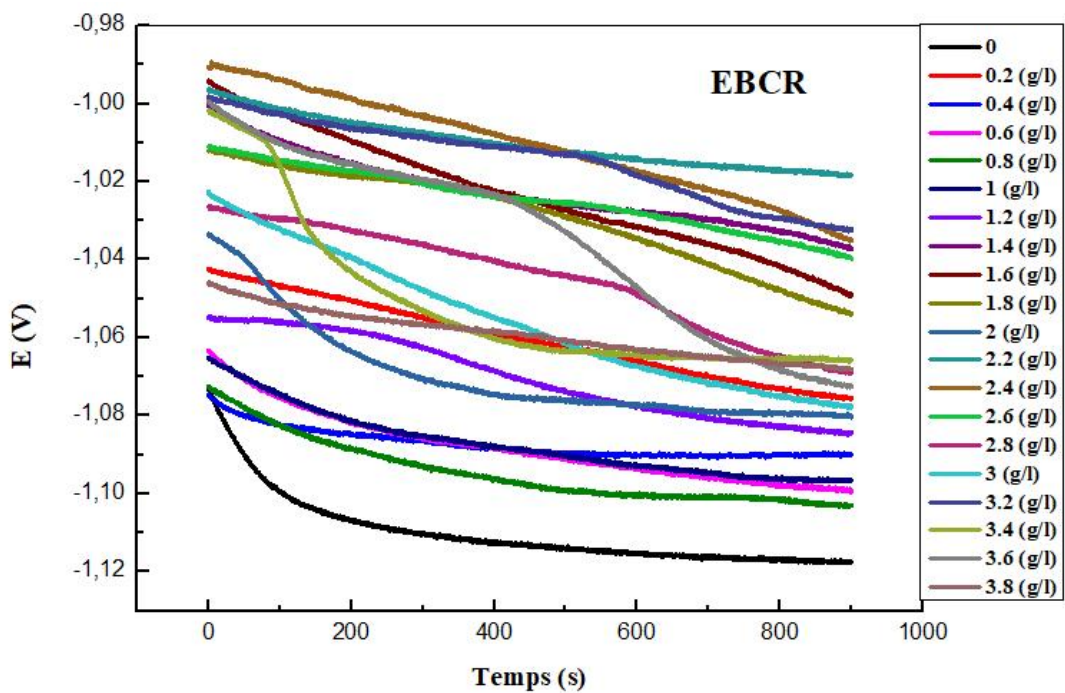


Figure III.3 : Evolution du potentiel d'abandon pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EBCR.

L'inspection des figures (III.), (III.), (III.) montre premièrement une diminution du potentiel se traduit par la dissolution du métal qui rend le potentiel de moins en moins noble, suivie d'une stabilité due probablement à la formation de produit de corrosion., aussi on note que le potentiel des échantillons revêtus en présence de différents extraits de la plante devient plus cathodique que la plaque revêtu sans additifs.

III.3.2 Mesures de polarisation potentiodynamique

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans l'eau de mer en utilisant l'équipement mentionné précédent avec les échantillons revêtus comme électrode de travail. Les mesures ont été appliquées dans la gamme de potentiel de ± 250 mV à une vitesse de balayage de 1 mV/s. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon (E_{ocp}) pendant 30 minutes. La résistance à la corrosion de l'acier doux électrodéposé a été testée dans l'eau de mer à 298 K pour évaluer l'effet de l'ajout d'extraits dans les bains chlorures. Les paramètres électrochimiques tels que E_{corr} , β_a , β_c , i_{corr} , V_{corr} , R_p , $E\%$ et P sont regroupés dans les tableaux III.4 ; III.5 et III.6 [9].

L'efficacité inhibitrice EI% est calculée en appliquant la relation suivante :

$$EI\% = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}^{add}}{i_{corr}^{\circ}} \times 100 \dots\dots\dots (III.2)$$

i_{corr}° et i_{corr}^{add} sont respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'extrait de la plante.

La porosité a été calculée selon l'équation suivant :

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} 10^{\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a}} \dots\dots\dots (III.3)$$

Avec $\Delta E_{corr} = E_{corr} - E_{corr}^{Fe}$

Où

R_{ps} : la résistance de polarisation du substrat revêtus en absences des extraits ($\Omega.cm^2$).

R_p : la résistance de polarisation des substrats revêtus en présences des extraits ($\Omega.cm^2$).

β_a : le coefficient anodique de Tafel ($mV.Dec^{-1}$).

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

E_{corr} : le potentiel de corrosion (V/SCE) .

P : la porosité (%) .

i_{corr} : la densité de courant ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Les courbes de polarisation de Tafel de l'acier doux électrodéposé sans et avec l'ajout des différentes concentrations d'extraits sont illustrées dans les figures III.1 , III.2 et III.3.

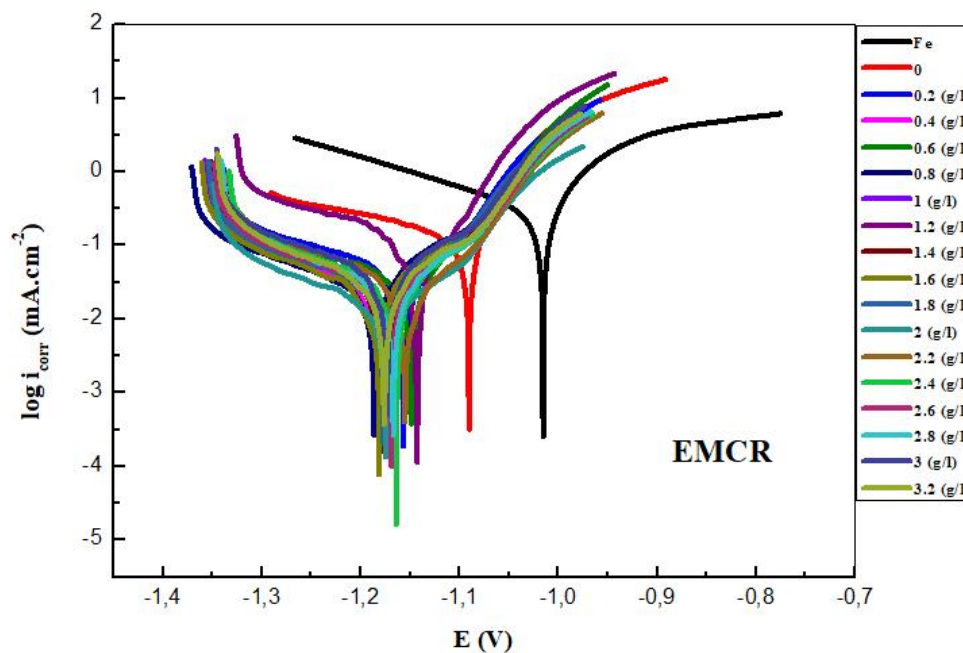


Figure.III.4 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EMCR immergés dans l'eau de mer

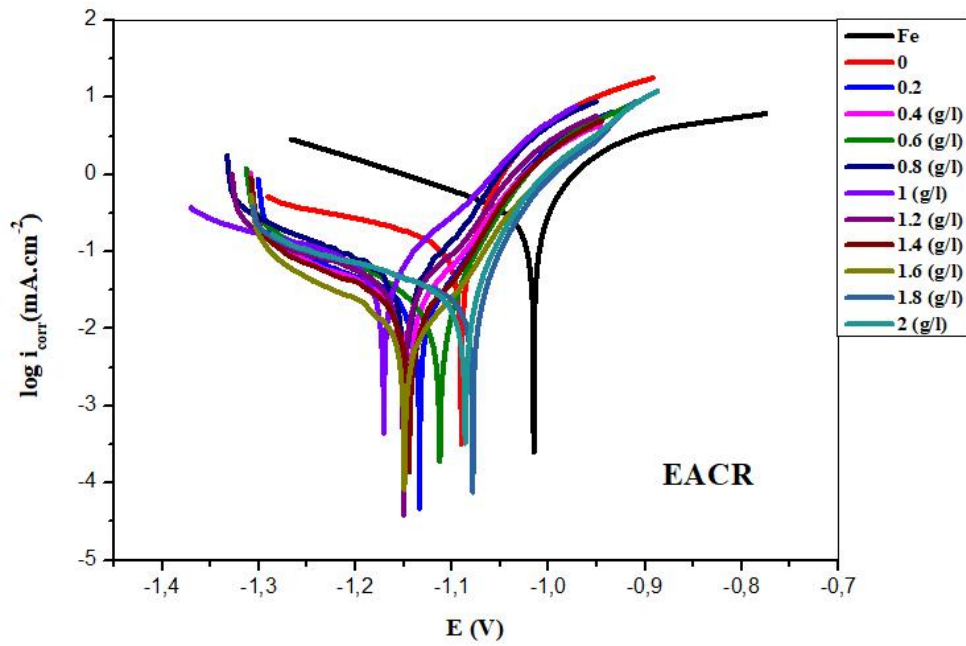


Figure.III.5 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EACR immergés dans l'eau de mer

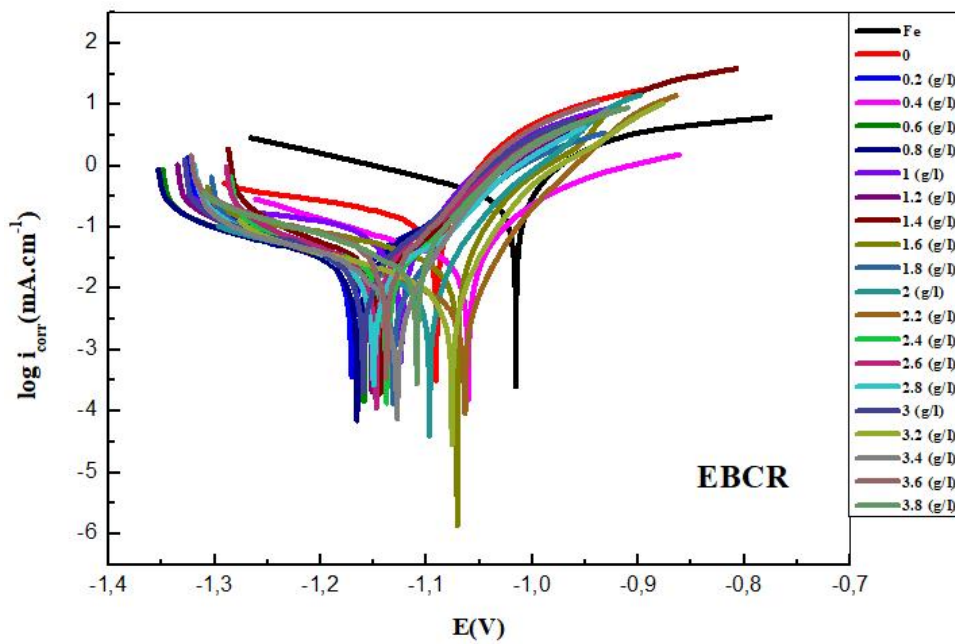


Figure.III.6 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EBCR immergés dans l'eau de mer .

Tableau.III.4 : paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer contenant différentes concentrations de EMCR à T ambiante.

	C (g/l)	$-E_{corr}$ (V/SCE)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	β_a (mV.Dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV.Dec ⁻¹)	V_{corr} (mm/y)	R_p (Ω .cm ²)	P (%)	E (%)
Fe	/	1015.5	0.3235	95.4	264.8	3.783	62.2	/	/
SE	0	1090.5	0.0972	86.9	264.4	1.137	148.82	0.05728	/
EMCR	0.2	1157.1	0.0297	69	191.9	0.34698	581.27	0.00094	69.44
	0.4	1180.7	0.0177	100.9	163.8	0.20649	927.34	0.00155	81.79
	0.6	1149.1	0.0131	57.1	198.2	0.15354	562.19	0.00050	86.52
	0.8	1186.3	0.0141	76.9	159.5	0.16549	673.89	0.00055	85.49
	1	1176.6	0.0114	73.5	150.8	0.13385	787.73	0.00050	88.27
	1.2	1143.1	0.0402	59.9	162.9	0.46964	428.03	0.00107	58.64
	1.4	1177.2	0.0132	70.4	122.5	0.1541	1300	0.00024	86.42
	1.6	1181.3	0.0111	70.8	137	0.1304	873.09	0.00032	88.58
	1.8	1176.9	0.0134	72.5	136.3	0.1566	657.65	0.00056	86.21
	2	1174.8	0.0055	70.1	151.4	0.06395	1420	0.00023	94.34
	2.2	1155.3	0.0215	75	173.2	0.25165	788.51	0.00108	77.88
	2.4	1164	0.0244	79.9	189.4	0.2856	808.93	0.00106	74.89
	2.6	1169.1	0.0125	72.3	121.2	0.1459	917.34	0.00051	87.14
	2.8	1166.9	0.0191	73.6	162.9	0.2231	805.56	0.00068	80.35
3	1173.7	0.0217	75.4	143.6	0.1543	495.48	0.00100	77.67	
3.2	1176.3	0.0129	70.4	125	0.1503	759.55	0.00042	86.73	

Tableau.III.5 : paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer contenant différentes concentrations de EACR à T ambiante.

	C (g/l)	$-E_{corr}$ (V/SCE)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	β_a (mV.Dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV.Dec ⁻¹)	V_{corr} (mm/y)	R_p (Ω .cm ²)	P (%)	E (%)
<i>Fe</i>	/	1015.5	0.3235	95.4	264.8	3.783	62.2	/	/
<i>SE</i>	0	1090.5	0.0972	86.9	264.4	1.137	148.82	0.05728	/
<i>EACR</i>	0.2	1133.6	0.0127	59.4	129.6	0.1481	841.87	0.00076	86.93
	0.4	1144.7	0.0187	68.4	173.2	0.2192	758.27	0.00106	80.76
	0.6	1112.7	0.013	67.3	138	0.1519	1120	0.00199	86.63
	0.8	1149.8	0.0408	65.0	177.4	0.4772	573.95	0.00093	58.02
	1	1170.8	0.0257	71.2	179.4	0.3854	323.22	0.00127	73.56
	1.2	1150.5	0.0219	68.0	169.3	0.2559	606.84	0.00106	77.47
	1.4	1144.3	0.016	66.6	166.3	0.1866	1270	0.00057	83.54
	1.6	1149.3	0.0078	68	131.1	0.0911	1850	0.00036	91.98
	1.8	1078.5	0.015	58.3	208.6	0.1756	577.49	0.00894	84.57
	2	1086.3	0.0259	47.6	259	0.30301	661.57	0.00306	73.35

Tableau.III.6 : paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer contenant différentes concentrations de EBCR à T ambiante.

	C (g/l)	$-E_{corr}$ (V/SCE)	i_{corr} (mA. cm^{-2})	β_a (mV.Dec $^{-1}$)	$-\beta_c$ (mV.Dec $^{-1}$)	V_{corr} (mm/y)	R_p ($\Omega.cm^2$)	P (%)	E (%)
<i>Fe</i>	/	1015.5	0.3235	95.4	264.8	3.783	62.2	/	/
<i>SE</i>	0	1090.5	0.0972	86.9	264.4	1.137	148.82	0.05728	/
<i>EBCR</i>	0.2	1170.7	0.025	83.4	158.0	0.2958	701.07	0.00122	73.97
	0.4	1060.6	0.0229	55.7	180.6	0.2679	601.49	0.01603	76.44
	0.6	1159.0	0.0163	74.7	164.2	0.1910	942.63	0.00079	83.23
	0.8	1165.3	0.0145	75.0	203.9	0.1696	934.16	0.00067	85.08
	1	1123.9	0.0219	43.0	176.8	0.2560	416.57	0.00045	77.47
	1.2	1151.1	0.0175	73.4	168.0	0.2052	980.10	0.00090	81.99
	1.4	1143.4	0.0240	68.2	150.3	0.2803	668.22	0.00124	75.31
	1.6	1070.7	0.0260	72.1	263.9	0.3896	651.97	0.01637	73.25
	1.8	1131.1	0.0193	69.1	216.0	0.2261	1250	0.00106	80.14
	2	1096.9	0.0147	59.7	244.8	0.0147	1560	0.00174	84.88
	2.2	1063.7	0.0072	59.9	193.0	0.0843	3050	0.00319	92.59
	2.4	1137.6	0.0164	59.9	160.1	0.1917	933.9	0.00061	83.13
	2.6	1147.6	0.0122	58.7	72.8	0.1430	722.99	0.00048	87.45
	2.8	1149.8	0.0082	66.4	133.9	0.0965	1270	0.00046	91.56
	3	1159.6	0.0174	79.1	155.7	0.2034	927.93	0.00101	82.09
	3.2	1075.9	0.0166	51.2	461.2	0.1946	2100	0.00196	82.92
3.4	1127.6	0.0133	50.1	171.6	0.1559	3310	0.00011	86.32	
3.6	1137.3	0.0180	52.7	137.0	0.2106	501.89	0.00061	81.48	
3.8	1109.1	0.0178	71.1	158	0.2080	476.66	0.00629	81.69	

D'après la Figure.III.4 , III.5 , III.6 et les Tableaux III.4 , III.5 , III.6 on constate que l'addition d'additifs donne lieu à des diminutions importantes des densités de courant ainsi que la vitesse de corrosion et la porosité par rapport à l'échantillon obtenu sans additifs. Cela indique que les extraits étudiés ont fortement modifié la qualité du dépôt produisant des revêtements plus résistants à la corrosion particulièrement 2 g/l de l'EMCR. On distingue aussi, que les potentiels d'abandon des substrats revêtus obtenus en présence des extraits étaient plus cathodiques, par rapport aux potentiels de dépôts obtenus en l'absence d'additifs. Néanmoins, la dépendance de la densité du courant de corrosion et la concentration d'additif dans le bain d'électrodéposition n'était pas linéaire, probablement du fait que dans chaque procédé d'électrodéposition, il existe une concentration d'additif optimale par laquelle la qualité de dépôt est la meilleure [10]. De plus, en absence d'additifs, la porosité était plus évidente avec une valeur plus élevée au niveau du substrat revêtu, ce qui indique que ce dépôt était moins compact que ceux plaquée dans leur présence.

L'efficacité maximale d'inhibition qui a été obtenue à la concentration optimale des extraits est de :

- 94.34% en présence de 2g/l de EMCR .
- 91.98% en présence de 1.6g/l de EACR .
- 92.59% en présence de 2.2g/l de EBCR .

III.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

Les diagrammes d'impédance de Nyquist illustrés par les Figures (III.7 , III.8 , III.9 ,III.10) des aciers revêtus en présence et en absence de différentes concentrations d'additifs immergés dans l'eau de mer sont tracés dans les conditions expérimentales suivantes :

- Gamme de fréquence : 100 KHz à 10 mHz .
- Température ambiante .
- Potentiel de mesure est le potentiel de corrosion .

L'efficacité inhibitrice EI% est calculée en appliquant la relation suivante :

$$EI\% = \frac{R_{tc}^{add} - R_{tc}^0}{R_{tc}^{add}} \times 100 \dots\dots\dots (III.4)$$

R_{tc}^{add} et R_{tc}^0 sont respectivement, les résistances de corrosion en absence et en présence de l'extrait de la plante.

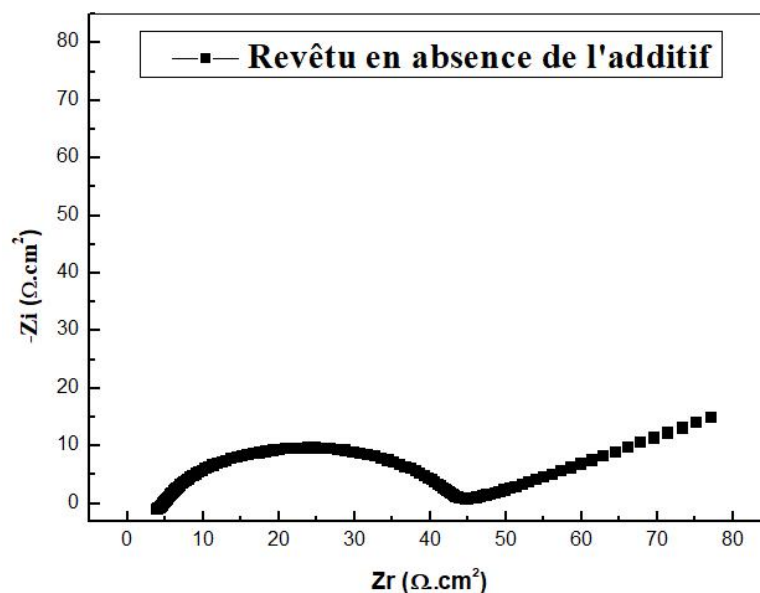


Figure.III.7: Tracés d'impédance électrochimique de l'acier revêtu en absence d'additif dans l'eau de mer à T ambiante.

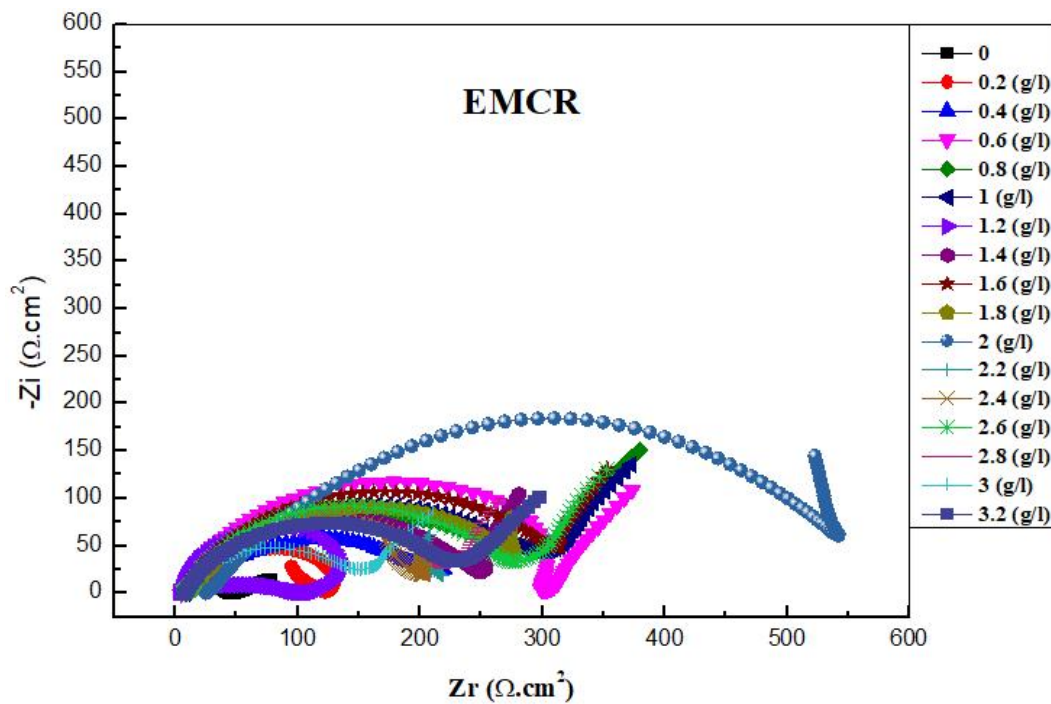


Figure.III.8 : Tracés d'impédance électrochimique des aciers revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EMCR immerger dans l'eau de mer à T ambiante.

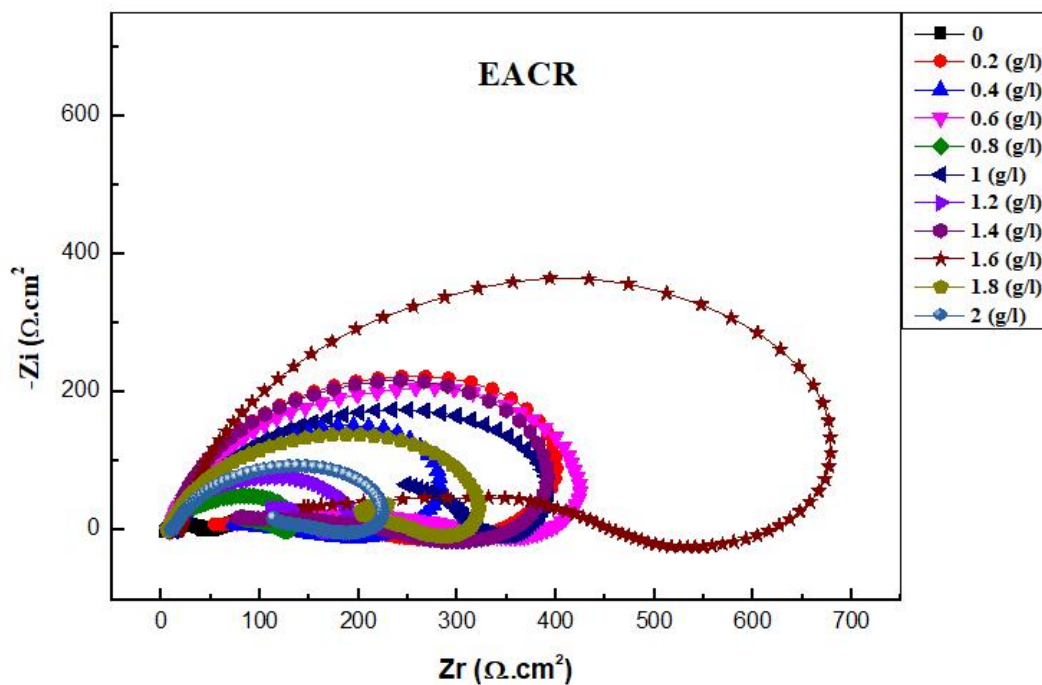


Figure.III.9 : Tracés d'impédance électrochimique des aciers revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EACR immerger dans l'eau de mer à T ambiante.

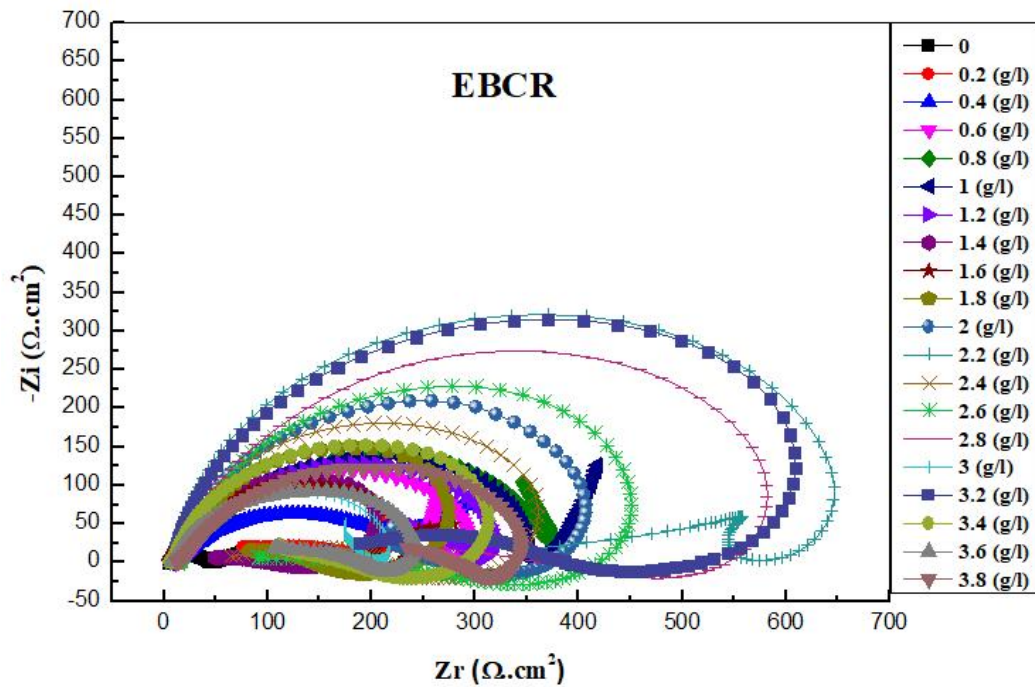


Figure.III.10 : Tracés d'impédance électrochimique des aciers revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EBCR immerger dans l'eau de mer à T ambiante.

L'examen de ces courbes permet de conclure les points suivants :

- ✓ Le diamètre de la boucle capacitive pour tous les extraits en présence de différentes concentrations des additifs plus grand que celui de l'absence d'additifs. Ceci indique que les plaques revêtues en présence d'additifs plus résistant à la corrosion que son absence.
- ✓ Pour les extraits EMCR et EBCR, on distingue deux cas : l'une, les spectres d'impédance consistent en une grande boucle capacitive à haute fréquences suivies d'une boucle inductive. La première boucle capacitive à haute fréquence est généralement attribuée au transfert de charge à travers la double couche pour la réaction de corrosion, et la boucle inductive peut être liée à la stabilisation de la couche par intermédiaire adsorbé produits de la réaction de dissolution sur la surface d'électrode [11]. Cependant, l'autre cas, le diagramme d'impédance est représenté par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une ligne droite à 45° d'angle par rapport à l'axe horizontal pour les basses fréquences, cette distorsion est observée en raison de l'impédance de Warburg. Ceci indique une corrosion appréciable du revêtement due à l'effet de diffusion [12].

- ✓ Pour les diagrammes de EACR sont constitués de deux boucles l'une capacitive et l'autre inductive.
- ✓ Il est convenit de noter que le profil des diagrammes de Nyquist observées en l'absence et présence de différentes concentrations des additifs n'est pas identique indiquent que l'ajout de ces additifs modifient le mécanisme de dissolution du zinc dans l'eau de mer.

Tableau.III.7 : Les paramètres d'impédance électrochimique des aciers revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EMCR.

Extrait	C (g /l)	$R_{tc}(\Omega. cm^2)$	$C(\mu F/cm^2)$	E(%)
SE	0	42.69	265.44	/
EMCR	0.2	115.77	48.937	63.12
	0.4	224.18	159.02	80.96
	0.6	313.93	63.878	86.40
	0.8	316.56	225.23	86.51
	1	329.88	152.45	87.06
	1.2	95.668	46.581	55.38
	1.4	254.96	98.627	83.26
	1.6	341.83	130.36	87.51
	1.8	294.36	121.1	85.49
	2	556.3	45.23	92.33
	2.2	218.26	72.919	80.44
	2.4	198.85	71.709	78.53
	2.6	297.11	119.99	85.63
	2.8	233.06	107.89	81.68
	3	157.93	225.72	72.97
3.2	257.93	154.34	83.45	

Tableau.III.8 : Les paramètres d'impédance électrochimique des aciers revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de EACR.

<i>Extrait</i>	<i>C (g /l)</i>	<i>R_{tc} (Ω. cm²)</i>	<i>C(μF/cm²)</i>	<i>E(%)</i>
SE	0	42.69	265.44	/
EACR	0.2	278.67	18.047	84.68
	0.4	185.39	27.127	76.97
	0.6	326.94	17.329	86.94
	0.8	115.02	61.99	62.88
	1	322.7	17.557	86.77
	1.2	157.77	28.245	72.94
	1.4	279.18	22.802	84.71
	1.6	495.72	14.383	91.39
	1.8	263.52	21.5	83.80
	2	163.12	15.415	73.83

Tableau.III.9 : Les paramètres d'impédance électrochimique des aciers revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de EBCR.

<i>Extrait</i>	<i>C (g /l)</i>	<i>R_{tc} (Ω. cm²)</i>	<i>C(μF/cm²)</i>	<i>E(%)</i>
SE	0	50.99	183.8	/
EBCR	0.2	169.2	26.33	69.86
	0.4	264.1	5.397	80.69
	0.6	264.9	24.02	80.75
	0.8	372.7	42.69	86.32
	1	362.2	31.27	85.92
	1.2	284.7	39.79	82.09
	1.4	148.8	23.94	65.73
	1.6	213.1	18.66	76.07
	1.8	198.6	22.43	74.33
	2	391.6	12.83	86.98
	2.2	496.4	10.12	89.73
	2.4	261.8	10.81	80.52
	2.6	338.4	14.86	84.93
	2.8	458.8	24.69	88.89
	3	191.6	41.51	73.39
	3.2	456.2	9.767	88.82
	3.4	343.4	23.17	85.15
3.6	196.9	25.53	74.10	
3.8	288.7	15.43	82.34	

Les valeurs de R_{tc} sont plus grandes pour les échantillons revêtus en présence d'additif par rapport à ceux qui est revêtu à leur absence indiquant leur résistance à la corrosion.

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

- 92.33% en présence de 2g/l de EMCR .
- 91.39% en présence de 1.6g/l de EACR .
- 92.07% en présence de 2.2g/l de EBCR .

Ces résultats sont en bon concordance avec ceux obtenus avec les courbes de polarisation ce qui confirme l'effet positif des extraits sur la qualité de dépôts.

III.4 Etude gravimétrique dans les bains d'électrodéposition

Pour évaluer la résistance à la corrosion des substrats électrodéposé, des mesures de perte en poids ont été faites. Chaque échantillon revêtu dans des bains de chlorure contenant différentes concentrations des extraits a été partiellement immergé dans l'eau de mer (milieu corrosif). Les mesures ont été recueillies tous les cinq jours pendant un mois et l'équation (5) a été utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion [13] :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S t} \dots \dots \dots \text{(III.5)}$$

Avec $\Delta m = m_1 - m_2$

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 (cm²) .

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

V_{corr} : vitesse de corrosion (mg cm⁻² h⁻¹) .



Figure III.11: représentation de l'étude gravimétrique dans l'eau de mer des aciers électroposer .

Tableau.III.10 : Les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de EMCR testés séparément comme additifs dans les bains de zingage.

EMCR						
C (g/l)	Temps					
	V _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)					
	5 jours	10 jours	15 jours	20 jours	25 jours	30 jours
Fe	0.0472	0.04417	0.03777	0.02657	0.02292	0.01708
0	0.02535	0.02314	0.02130	0.02032	0.01824	0.01593
0.2	0.00455	0.00417	0.00396	0.00379	0.00349	0.00316
0.4	0.00802	0.00721	0.00620	0.00561	0.00519	0.00486
0.6	0.00652	0.00496	0.00444	0.00404	0.00374	0.00354
0.8	0.00609	0.00479	0.00425	0.00399	0.00377	0.00353
1	0.00674	0.00601	0.00557	0.00513	0.00481	0.00449
1.2	0.00919	0.00876	0.00823	0.00790	0.00758	0.00718
1.4	0.00557	0.00508	0.00459	0.00426	0.00393	0.00366
1.6	0.01218	0.01161	0.01091	0.00971	0.00852	0.00767
1.8	0.00551	0.00503	0.00463	0.00431	0.00393	0.00359
2	0.00509	0.00454	0.00424	0.00391	0.00356	0.00321
2.2	0.00923	0.00820	0.00718	0.00615	0.00553	0.00507
2.4	0.00439	0.00429	0.00419	0.00384	0.00355	0.00332
2.6	0.00508	0.00482	0.00440	0.00393	0.00350	0.00321
2.8	0.00761	0.00702	0.00642	0.00583	0.00523	0.00476
3	0.00693	0.00609	0.00573	0.00549	0.00525	0.00505
3.2	0.00701	0.00651	0.00623	0.00600	0.00580	0.00556

Tableau.III.11 : Les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de EACR testés séparément comme additifs dans les bains de zingage.

EACR						
C (g/l)	Temps					
	V _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)					
	5 jours	10 jours	15 jours	20 jours	25 jours	30 jours
Fe	0.0472	0.04417	0.03777	0.02657	0.02292	0.01708
0	0.02535	0.02314	0.02130	0.02032	0.01824	0.01593
0.2	0.01032	0.00867	0.00742	0.00682	0.00624	0.00524
0.4	0.00715	0.00646	0.00558	0.00499	0.00443	0.00373
0.6	0.01014	0.01102	0.01125	0.01103	0.01112	0.00911
0.8	0.00918	0.00879	0.00845	0.00746	0.00702	0.00586
1	0.01046	0.00732	0.00601	0.00523	0.00469	0.00394
1.2	0.00519	0.00522	0.00540	0.00526	0.00564	0.00447
1.4	0.01387	0.01626	0.01563	0.01396	0.01375	0.01126
1.6	0.00464	0.00393	0.00381	0.00366	0.00350	0.00292
1.8	0.01559	0.01174	0.01021	0.00926	0.00825	0.00699
2	0.00933	0.00817	0.00748	0.00691	0.00637	0.00528

Tableau.III.12 : Les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de EBCR testés séparément comme additifs dans les bains de zingage.

EBCR						
C (g/l)	Temps					
	V _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)					
	5 jours	10 jours	15 jours	20 jours	25 jours	30 jours
Fe	0.0472	0.04417	0.03777	0.02657	0.02292	0.01708
0	0.02535	0.02314	0.02130	0.02032	0.01824	0.01593
0.2	0.00823	0.00769	0.00756	0.00722	0.00673	0.00620
0.4	0.01668	0.01602	0.01493	0.01362	0.01210	0.01104
0.6	0.00723	0.00785	0.00841	0.00799	0.00739	0.00689
0.8	0.00819	0.00737	0.00729	0.00711	0.00665	0.00628
1	0.00797	0.00792	0.00759	0.00734	0.00693	0.00659
1.2	0.00556	0.00537	0.00495	0.00465	0.00440	0.00418
1.4	0.01241	0.01029	0.00982	0.00905	0.00839	0.00790
1.6	0.00800	0.00761	0.00674	0.00627	0.00585	0.00541
1.8	0.00859	0.00841	0.00747	0.00636	0.00567	0.00529
2	0.01098	0.01159	0.01055	0.00972	0.00940	0.00875
2.2	0.00559	0.00531	0.00492	0.00421	0.00375	0.00340
2.4	0.00670	0.00672	0.00653	0.00643	0.00604	0.00562
2.6	0.00583	0.00615	0.00542	0.00496	0.00470	0.00425
2.8	0.01364	0.01423	0.01181	0.00928	0.00797	0.00654
3	0.01503	0.01641	0.01499	0.01401	0.01263	0.01227
3.2	0.00804	0.01061	0.01055	0.00988	0.00944	0.00892
3.4	0.00739	0.00657	0.00607	0.00559	0.00531	0.00490
3.6	0.01032	0.01053	0.00977	0.00884	0.00811	0.00743
3.8	0.01276	0.01305	0.01264	0.01136	0.01106	0.01013

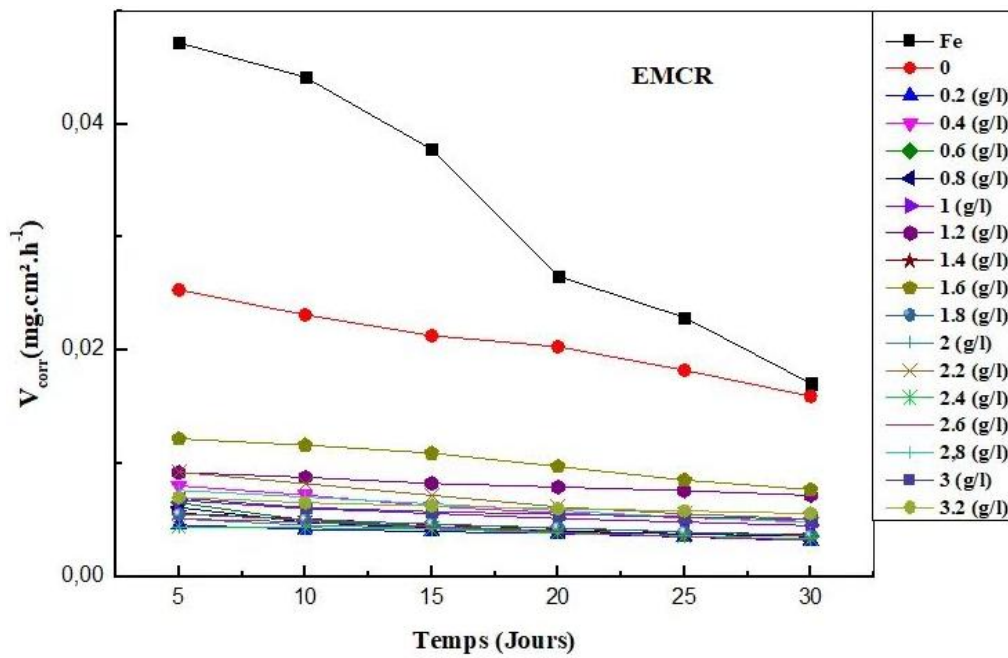


Figure.III.12 : Variation du taux de corrosion en fonction du temps d'exposition pour des échantillons d'acier doux non revêtu et revêtu sans et avec l'EMCR.

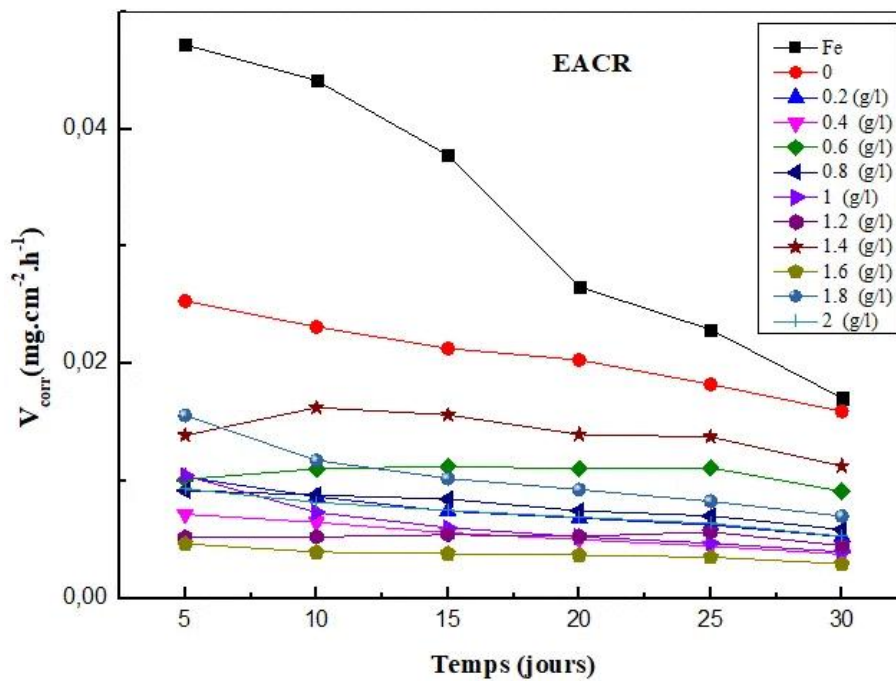


Figure.III.13 : Variation du taux de corrosion en fonction du temps d'exposition pour des échantillons d'acier doux non revêtu et revêtu sans et avec l'EACR.

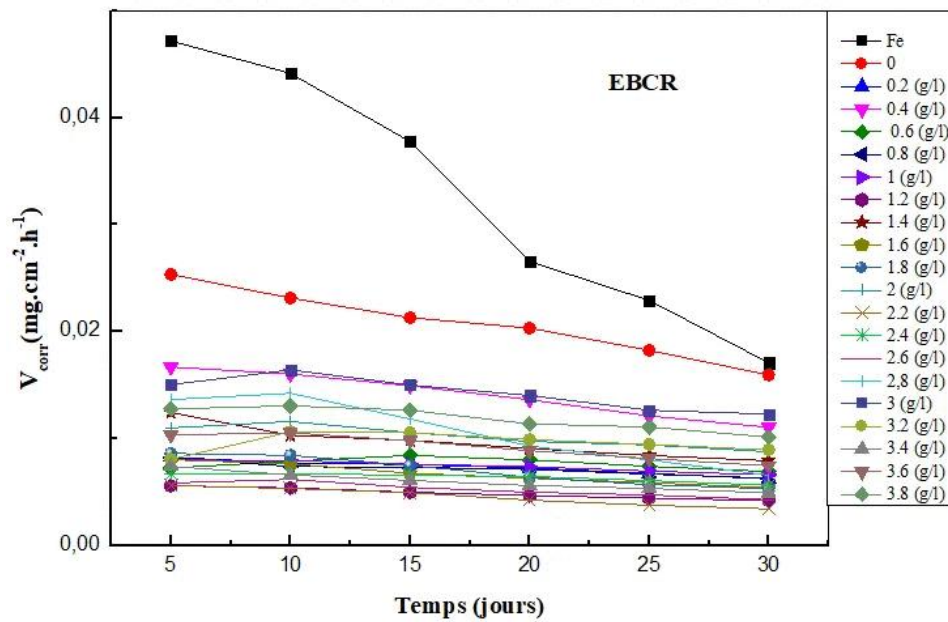


Figure.III.14 : Variation du taux de corrosion en fonction du temps d'exposition pour des échantillons d'acier doux non revêtu et revêtu sans et avec l'EBCR.

L'examen des Figures.III.9 , III.10 , III.11 et du Tableaux.III.10 , III.11 , III.12 montre une meilleure résistance à la corrosion pour tous les échantillons plaqués en présence de différentes concentrations des extraits comme additifs dans le bain de zingage que ceux plaqué sans eux. Il est noté que le métal plaqué sans additifs a enregistré un taux de corrosion de $0,01593 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ pendant un temps d'immersion d'un mois. En revanche, les valeurs de vitesse de corrosion pour tous les substrats plaqués avec des additifs variaient de $0,01227$ à $0,00292 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. De plus, la valeur la plus faible de la vitesse de corrosion est pour l'échantillon plaquée en présence de $1,6 \text{ g/l}$ de l'EACR.

III.5 Morphologie de surface





Afin de confirmer les résultats obtenus ci-dessus, nous avons utilisé une microscopie optique, pour déterminer l'état de la surface de la couche de zinc déposée sur l'acier E24-2 électrodéposer en absence et en présence des différentes concentrations des extraits de la plante *Centaurea romana* L. Les micrographies des surfaces d'acier sont présentées sur les tableaux.III.13 , III.14 , III.15 :















Figure.III.15: la morphologie de surface d'acier revêtu en absence de l'additif.

On constate que la surface revêtue sans additifs n'est généralement pas recouverte, rugueuse et la surface contient plus de pores, par rapport à la recouverte.











Tableaux.III.13 : montrent des images de la morphologie de surface d'acier revêtus avec différentes concentrations d'extrait EMCR de *Centaurea romana* L respectivement.

EMCR			
C(g/l)		C(g/l)	
0.2		0.4	
0.6		0.8	

1		1.2	
1.4		1.6	
1.8		2	
2.2		2.4	
2.6		2.8	
3		3.2	











On note d'après le tableau III.13 que la surface est en général recouverte, lisse sans pores, par rapport à la surface recouverte sans additifs en particulier le substrat revêtu en présence de 1.8g/l de l'EMCR.










Tableaux.III.14 : montrent des images de la morphologie de surface d'acier revêtus avec différentes concentrations d'extrait EACR de *Centaurea romana* L respectivement.

EACR			
C(g/l)	C(g/l)		
0.2		0.4	
0.6		0.8	
1		1.2	
1.4		1.6	
1.8		2	

On note d'après le tableau III.14 que la surface est en général recouverte, lisse sans de pores, par rapport à la surface recouverte sans additifs en particulier le substrat revêtu en présence de 1.6g/l de l'EACR.

Tableaux.III.15 : montrent des images d'a morphologie de surface d'acier revêtus avec différentes concentrations d'extrait EBCR de *Centaurea romana* L respectivement.

EBCR			
C(g/l)		C(g/l)	
0.2		0.4	
0.6		0.8	
1		1.2	
1.4		1.6	
1.8		2	

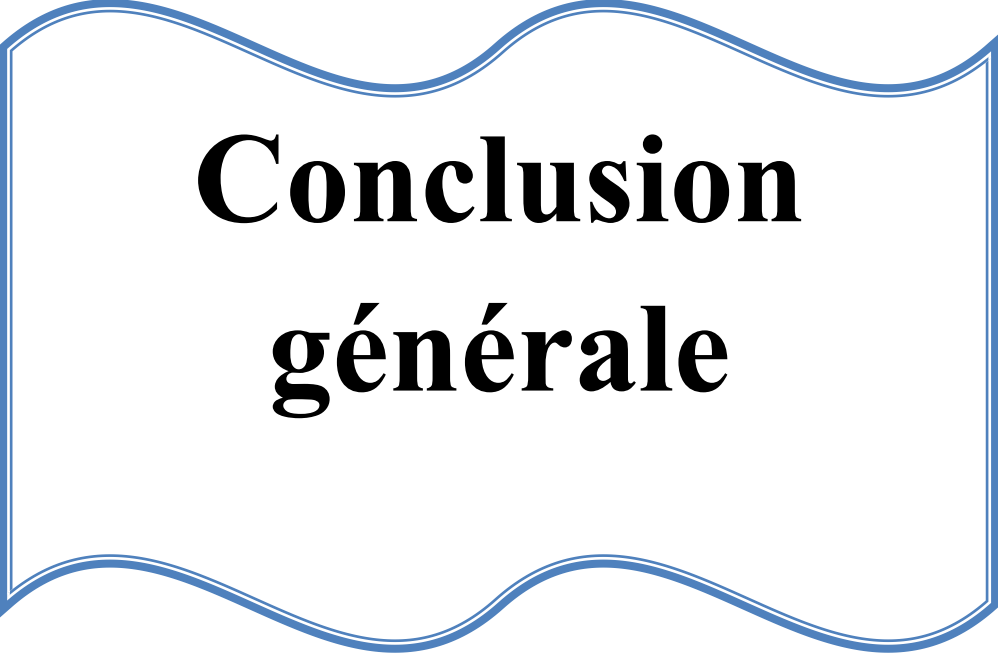
2.2		2.4	
2.6		2.8	
3		3.2	
3.4		3.6	
3.8			

On note d'après le tableau III.15 que la surface est en général recouverte, lisse sans de pores, par rapport à la surface recouverte sans additifs en particulier le substrat revêtu en présence de 1.4g/l de l'EBCR.

Références

- [1] Loto, C., Olofinjana, A., Loto, R., 2014. Effect of *Manihot esculenta* C. Leafextract additive on the zinc electroplating on mildsteel in acidchloride solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* 9, 3746–3759.
- [2] Loto, C.A., 2014. Synergism of *Saccharum officinarum* and *Ananas comosus* extract additives on the quality of electroplated zinc on mild steel. *Res. Chem. Intermed.* 40 (5), 1799–1813.
- [3] Loto, C., Olofinjana, A., Oniso, J., 2015. Effect of *Allium Cepa* (onion) extract additive on the morphology of zinc electroplated mild steel in acid chloride solution. *Can. J. Pure Appl. Sci.* 9 (1), 3267–3277.
- [4] ASTM, D., 523-89. Standard Test Method for Specular gloss, 6: p. 36-40.1989.
- [5] ISO, E., 2813 (2014). “*Paints and varnishes–Determination of gloss value at 20 degrees, 60 degrees and 85 degrees,*”. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2014.
- [6] Anchors, E., Anchor bolt and sleeve assembly of material indicated below with capability to sustain, without failure, a load equal to six times the load imposed when installed in unit masonry and equal to four times the load imposed when installed in concrete, as determined by testing per ASTM E 488, conducted by a qualified independent test agency. a. Carbon Steel: Zinc-Plated; ASTM B 633, Class Fe/Zn 5. b. Stainless Steel: Bolts, Alloy Group. 1.
- [7] ISO 2813: Paints and Varnishes–Determination of Gloss Value; 2019.
- [8] Youssef, K.M., C. Koch, and P. Fedkiw, *Influence of additives and pulse electrodeposition parameters on production of nanocrystalline zinc from zinc chloride electrolytes*. *Journal of The Electrochemical Society*,151(2): p. C103-C111. 2004.
- [9] Nath P, Sahu DK, Mallik A. Physicochemical and corrosion properties of sono-electrodeposited Cu-Ni thin films;... *Surface and Coatings Technology*;307:772–80.2016.
- [10] Muresan, L.M. and S.C. Varvara, *Leveling and brightening mechanisms in metal electrodeposition*. *Metal Electrodeposition*: p. 1-45.2005.
- [11] YURT A, ULUTAS S, DAL H. Electrochemical and theoretical investigation onthe corrosion of aluminum in acidic solution containing some Schiff bases [J].*Applied Surface Science*, 253(2): 919–925.2006.
- [12] Rout, T.K., Electrochemical impedance spectroscopy study on multi layered coated steel sheets. *Corrosion Science*, 49(2): p. 794-817.2007.

[13] Loto, C. and R. Loto, Effects of Nicotiana Tobaccum extract additive on the quality of electroplating of zinc on mild steel. Polish Journal of Chemical Technology, **15**(1): p. 38-45.2013.



Conclusion générale

Conclusion

Nous sommes maintenant arrivés à la fin de la recherche, et nous avons permis en lumière les sections et les informations relatives à l'étude de l'effet de l'ajout des extraits d'une plante comme additifs dans le bain de revêtement métallique, et nous avons effectués des aspects possible et disponible à leurs études.

Dans notre recherche la brillance, l'épaisseur et l'adhérence sont utilisés pour évaluer la qualité de dépôt, tandis que la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques sont utilisés pour étudier la résistance à la corrosion des aciers revêtus en absence et en présence des extraits lors de zincage. La microscopie optique polarisant est utilisée pour confirme les résultats précédents.

Cette étude accomplie a généré les résultats ci-dessous :

Les résultats de l'électrodéposition ont montré que les extraits peuvent être utilisés comme additif dans le bain électrolytique, puisque l'addition de ce dernier provoque une amélioration de la qualité de dépôt sauf l'extrait de dichlorométhane.

Une bonne concordance entre les résultats obtenus par les mesures gravimétriques et les mesures électrochimiques qui résulte que les échantillons revêtus en présence de différentes concentrations d'extraits *Centaurea romana* L. présentent une résistance à la corrosion plus élevée que celui revêtu en leurs absences.

Perspectives

Nous pouvons envisager pour la poursuite de ce travail, quelques perspectives :

- ✓ Étude structurale de la surface des dépôts par microscope à balayage électronique (MEB)...
- ✓ Étude de l'effet des extraits de la plante *Centaurea romana* L comme additifs dans les bains de revêtement d'autre métaux tel que le nickel (Ni)...
- ✓ Élargir l'étude aux autres parties de la plante (racines, tiges et fleurs)
- ✓ Améliorer les propriétés des dépôts de Zinc en substituant complètement les additifs synthétiques des bains électrolytiques par des produits naturels.