



République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université Larbi Tébessi-Tébessa-

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

Département : Sciences de la matière

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

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie des produits naturels

## THÈME

*Impact environnemental  
d'additifs naturels dans  
L'électrodéposition d'un métal*

*Présenté par :*

*TAHRI Loubna*

*SAKHRI Abir*

Devant les membres du jury :

**GOUASMIA**

**Abdelkrim**

**Professeur**

**Université de Tébessa**

**Président**

**CHABI**

**Kaouthar**

**MCB**

**Université de Tébessa**

**Examinatrice**

**BOUDIBA**

**Sameh**

**MCA**

**Université de Tébessa**

**Encadreur**

*Promotion : 2020/2021*

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



يشير الطلاء الكهربائي إلى عملية نمو وتشكيل طبقة معدنية على ركيزة لمعدن أقل نبلاً، والتي تحدث عن طريق الإرجاع الكهروكيميائي لأيونات الحمام الكهربائي المعدنية.

قمنا في هذا العمل بدراسة تجريبية تهتم بطلاءات للفولاذ الطري "E24-2" بالزنك في وجود تراكيز

تراكيز مختلفة من المستخلصات ، التي تم الحصول عليها من ثمار العنب المجففة (EA ، EB ، ED) كمضافات في الحمامات كهربائياً للطلاء.

يركز عملنا على وجه التحديد، على تأثير الإضافات العضوية الطبيعية على الخصائص المورفولوجية والهيكلية والميكانيكية والكهروكيميائية للطلاء.

أظهر تقييم تثبيط التآكل في مياه البحر للركائز المطلية باستخدام طرق كهروكيميائية مختلفة (الاستقطاب الديناميكي وطيف الممانعة الكهروكيميائية) والطرق الكيميائية (قياس فقدان الوزن)، بالإضافة إلى جودة الطبقات المترسبة (اللمعان والالتصاق والسماكة)، لوحظت فاعلية استثنائية ضد التآكل تتراوح من 87.02% إلى 96.88%، عند استخدام هذه المستخلصات كمادة مضافة

**الكلمات المفتاحية:** الطلاء الكهربائي؛ التآكل؛ المضافات، مستخلصات العنب الأبيض الجاف، فاعلية مثبطة.

Electroplating refers to a layer growth process of forming a metallic coating on a less noble metallic substrate, occurring by electrochemical reduction of metallic ions in an electrolytic bath.

In this work, an experimental study was carried out on the coatings of mild steel of grade E24-2 with zinc, using different concentrations of extracts (ED, EB, EA), obtained from dried grape fruits, as additives in electrolytic baths. Specifically, our work is focused on the effect of natural organic additives on the morphological, structural, mechanical, and electrochemical coatings characteristics.

The evaluation of the corrosion inhibition of coated substrates in seawater, using different electrochemical (potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy) and chemical (weight loss measurement) methods has revealed, in addition to the performance of the quality of the deposit (gloss, adhesion, and thickness), an exceptional effectiveness against corrosion, varying from 87.02% to 96.88%, when these extracts are used as additives, was noted.

**Keywords:** Electroplating; corrosion; additives; dry white grape extracts; inhibitory efficacy.

L'électrodéposition se réfère à un processus de croissance d'une couche qui consiste à former un revêtement métallique sur un substrat métallique moins noble, se produisant par une réduction électrochimique des ions métalliques dans un bain électrolytique.

Dans ce travail on a mené une étude expérimentale sur les revêtements d'un acier doux de nuance E24-2 par du zinc, en présence de différentes concentrations des extraits (ED, EB, EA), obtenus de fruits de raisin secs, comme additifs dans des bains électrolytiques. Précisément, notre travail est porté sur l'effet d'additifs organiques naturels sur les caractéristiques morphologique, structurale, mécanique et électrochimique des revêtements.

L'évaluation de l'inhibition de la corrosion des substrats revêtus, dans l'eau de mer en employant différentes méthodes électrochimiques (polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique) et chimique (mesure de perte en poids) a révélée, en plus de la performance de la qualité du dépôt (brillance, adhérence et l'épaisseur), une efficacité exceptionnelle contre la corrosion variant de 87.02 % à 96.88 %, lors de d'emplois de ces extraits comme additifs a été notée.

**Mots clés :** Électrodéposition ; corrosion ; additifs ; extraits de raisin blanc sec ; efficacité inhibitrice.

## **Remerciement**

*C'est avec un immense plaisir et un grand enthousiasme qu'on se livre à la rédaction de cette page. Bien plus que la fin de ce manuscrit, cette action, représente l'opportunité de nous permettre une pensée sur une période très riche en événements.*

*Tout d'abord, on remercie, du plus profond de nos cœurs, Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté d'achever ce travail.*

*Les travaux ayant fait l'objet de ce mémoire de master ont été réalisés aux laboratoires pédagogiques de l'université de Tébessa. On tient à remercier, très chaleureusement **Mme. BOUDIBA Sameh**, maître de conférence classe "A" à l'Université Larbi Tébessi, Tébessa, notre superviseur, on tient vivement à lui exprimer notre profonde reconnaissance et notre gratitude pour sa disponibilité, sa patience et sa rigueur scientifique.*

*Merci pour vos précieux conseils et votre soutien à tous les instants.*

*Nos vifs remerciements au **Pr. GOUASSMIA Abdelkrim**, Recteur de l'université de Tébessa, pour l'honneur et le temps qu'il nous a accordé en acceptant de présider le jury de ce travail.*

*On souhaite vivement associer à ces remerciements ceux pour **Dr. CHABI Kaouthar**, maître de conférence classe "B" à l'Université Larbi Tébessi, Tébessa, pour avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire afin d'évaluer ce modeste travail.*

*Un vif remerciement s'adresse au **Pr. BOUDIBA Louiza** et au **Dr. HANINI Karima** ainsi que **Mr. BEDDIAR Hatem**, pour leur support remarquable apporté pour la réalisation de ce travail.*

*On adresse nos remerciements à **Mr. HEMAIDIA Hacem**, **Mlle. RACHECH Amel**, **Mme. Slama Leïla** et **Mme. Abassi Loubna** pour l'aide apportée afin d'élaborer ce mémoire.*

*Un grand remerciement va au directeur de l'usine ENAP à Souk-Ahras, pour son accueil mémorable ainsi que **Mlle Amel HALFAYA**, cadre à cette usine et son équipe pour leur aide,*

*Nous tenons à exprimer notre gratitude à tous nos **Enseignants** pour leurs efforts fournis afin de nous enrichir avec leurs connaissances précieuses tout le long de nos parcours d'études.*

*On remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

*A tous les chers on vous dit Merci.*

**Sakfiri et Tahri**

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail en premier lieu :*

*A mon cher Père qui a un grand mérite pour son soutien et encouragement,*

*A ma chère Mère,*

*A ma grand-mère Aicha,*

*A mon cher frère "Saddam",*

*A mes chères sœurs "Manel, Chayma et Ghoufran", sans oublier les enfants de ma Sœur*

*"Nizar, Maya et Ghaiti",*

*A Mon fiancé et toute sa famille,*

*A tous ceux qui m'ont aidé, aux professeurs qui ont contribué à la réalisation de ce travail :*

*"Dr. Boudiba Samah", "Pr. Boudiba Louiza", "Pr. Ben Ahmed Merzoug", "Dr. Hanini*

*Karima" et "Dr. Boukhdena Wafia".*

*A tous mes amis : Rania, Al-Siddik, Khaled, Zin Eddine, chaima, Buthaina, Amal et à*

*toute la promotion de master 2 chimie 2020/2021*

*A mon cher binôme : Abir Sakri*

*Lobna*

## *Dédicace*

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

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

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

*À mes gentilles sœurs : Safa et Farah pour leurs tendresses et leurs permanente présence à mes côtés*

*A mes gentilles grand-mères. Et à mon cher oncle Omar*

*À Mes belles cousines pour leur aide constante à mon égard surtout Aya, Warda, Hamida et Donia et à l'égard de toute ma famille*

*À mes jolies princesses Rania, Hadjer, Rawnek, Ahlem, Ikram, Warda, Boutaina, Habiba, Imene, Samia, Hassina, Roumaissa, Ines, sara, nawress, Sabah, et Jouhaina*

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

*À mon binôme Loubna et sa famille*

*À tous mes amis et mes collègues*

*Abir*

## TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	
Dédicace	
ملخص	
Abstract	
Résumé	I
Liste des abréviations	II
Liste des tableaux	III
Liste des schémas	IV
Table des matières	V
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

## RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES

I. 1. Aciers	4
I. 1. 1. Définition	4
I. 1. 2. Types d'aciers	4
I. 1. 2. 1. Aciers alliés et non alliés	4
I. 1. 2. 2. Aciers au carbone	5
I. 1. 3. Aciers doux	5
I. 1. 4. Caractéristiques	6
1. 4. 1. Caractéristiques physiques	6
I. 1. 4. 2. Caractéristiques mécaniques	6
I. 1. 4. 3. Caractéristiques chimiques	7
I. 2. Corrosion	7
I. 2. 1. Définition	8
I. 2. 2. Réaction de corrosion	8
II. 2. 3. Classification	9
II. 2. 3. 1. Corrosion chimique	9
II. 2. 3. 2. Corrosion bactérienne	9
II. 2. 3. 3. Corrosion électrochimique	10

<b>II. 2. 4. Formes</b>	<b>10</b>
<b>II. 2. 4. 1. Corrosion généralisée</b>	<b>10</b>
<b>II. 2. 4. 2. Corrosion localisée</b>	<b>10</b>
<b>I. 2. 5. Facteurs favorisant la corrosion</b>	<b>11</b>
<b>I. 2. 6. Corrosion des aciers en milieu marin</b>	<b>12</b>
<b>I. 2. 6. 1. Description du milieu marin</b>	<b>12</b>
<b>I. 2. 6. 2. Processus de corrosion</b>	<b>13</b>
<b>I. 3. Inhibition de la corrosion</b>	<b>15</b>
<b>I. 3. 1. Protection par revêtements</b>	<b>16</b>
<b>I. 3. 1. 1. Revêtement non métallique</b>	<b>16</b>
<b>I. 3. 1. 2. Revêtements métalliques</b>	<b>16</b>
<b>I. 3. 1. 3. Principales techniques de revêtement métallique</b>	<b>17</b>
<b>I. 3. 1. 4. Revêtement par électrodéposition</b>	<b>18</b>
<b>I. 3. 1. 5. Propriétés physico-chimique et électrochimique du zinc</b>	<b>22</b>
<b>I. 3. 1. 6. Influence des paramètres de dépôt sur les processus d'électrodéposition</b>	<b>22</b>
<b>I. 4. Additifs</b>	<b>24</b>
<b>I. 4. 1. Principe d'action d'un additif</b>	<b>24</b>
<b>I. 4. 1. 1. Blocage de surface</b>	<b>24</b>
<b>I. 4. 1. 2. Adsorption réactive</b>	<b>25</b>
<b>I. 4. 1. 3. Complexation</b>	<b>25</b>
<b>I. 4. 2. Classification des additifs</b>	<b>26</b>
<b>I. 4. 2. 1. Agents mouillants</b>	<b>26</b>
<b>I. 4. 2. 2. Agents affineurs-brillanteurs</b>	<b>26</b>
<b>I. 4. 2. 3. Agents nivelants</b>	<b>26</b>
<b>I. 4. 2. 4. Agents complexants</b>	<b>27</b>
<b>I. 5. Raisin</b>	<b>27</b>
<b>I. 5. 1. Composition</b>	<b>28</b>
<b>I. 5. 2. Description botanique</b>	<b>28</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>30</b>

**MATÉRIELS ET MÉTHODES**

<b>II. 1. Matériel</b>	<b>33</b>
<b>II. 1. 1. Matériel végétal</b>	<b>33</b>

<b>II. 1. 1. 1. Viticulture de la vigne dans le monde</b>	<b>33</b>
<b>II. 1. 1. 2. Extraction</b>	<b>33</b>
<b>II. 1. 3. Matériau</b>	<b>35</b>
<b>II. 1. 4. Milieu corrosif</b>	<b>35</b>
<b>II. 1. 5. Dispositif d'électrodéposition</b>	<b>36</b>
<b>II. 1. 6. Bains d'électrodéposition</b>	<b>36</b>
<b>II. 1. 5. 1. Premier bain électrolytique</b>	<b>36</b>
<b>II. 1. 5. 2. Deuxième bain électrolytique</b>	<b>36</b>
<b>II. 2. Méthodes</b>	<b>37</b>
<b>II. 2. 1. Optimisation des paramètres de revêtement</b>	<b>37</b>
<b>II. 2. 1. 1. Valeur du courant</b>	<b>37</b>
<b>II. 2. 1. 2. Effet de la composition du bain électrolytique</b>	<b>37</b>
<b>II. 2. 1. 3. Effet de l'agitation</b>	<b>37</b>
<b>II. 2. 1. 4. Effet du pH</b>	<b>37</b>
<b>II. 2. 1. 5. Effet du temps</b>	<b>37</b>
<b>II. 2. 2. Évaluation de l'inhibition de la corrosion</b>	<b>38</b>
<b>II. 2. 2. 1. Étude gravimétrique</b>	<b>38</b>
<b>II. 2. 2. 2. Étude électrochimique</b>	<b>39</b>
<b>II. 2. 5. Adhérence du revêtement</b>	<b>44</b>
<b>II. 2. 6. Épaisseur du revêtement</b>	<b>45</b>
<b>II. 2. 6. Mesure de la brillance</b>	<b>45</b>
<b>I. 2. 7. Microscope optique polarisant</b>	<b>47</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>48</b>

## **RÉSULTATS ET DISCUSSION**

<b>III. 1. Rendements d'extractions</b>	<b>49</b>
<b>III. 2. Optimisation des paramètres de revêtement</b>	<b>49</b>
<b>III. 2. 1. Valeur du courant</b>	<b>49</b>
<b>III. 2. 2. Agitation</b>	<b>50</b>
<b>III. 2. 3. pH de la solution</b>	<b>51</b>
<b>III. 2. 4. Effet du temps et de la concentration des additifs</b>	<b>52</b>
<b>III. 2. 5. Effet de la composition du bain électrolytique</b>	<b>59</b>

---

<b>III. 3. Évaluation de l'inhibition de la corrosion par l'ajout d'additifs naturels dans les bains électrolytiques</b>	<b>66</b>
<b>III. 3. 1. Étude gravimétrique</b>	<b>66</b>
<b>III. 3. 2. Études électrochimiques</b>	<b>80</b>
<b>III. 3. 2. 1. Mesures de polarisation potentiodynamiques</b>	<b>80</b>
<b>III. 3. 2. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique</b>	<b>86</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>93</b>
<b>Conclusion</b>	<b>94</b>
<b>Annexes</b>	<b>95</b>

Symboles	Signification
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>Fe</b>	Fer
<b>MPa</b>	Méga Pascal
<b>K</b>	Kelvin
<b>N / mm<sup>2</sup></b>	Newton par millimètre carré
<b>Re</b>	Limite d'élasticité
<b>Rm</b>	Résistance à la traction
<b>A</b>	Allongement à la rupture
<b>E</b>	La dureté d'un métal
<b>KCV</b>	La résilience d'un métal
<b>J/cm<sup>2</sup></b>	Joule par centimètre carré
<b>FeSO<sub>4</sub></b>	Sulfate ferreux
<b>Me</b>	Métal
<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	Ion hydronium
<b>FeO(OH)</b>	Oxyhydroxyde de fer
<b>mg</b>	Milligramme
<b>Kg</b>	Kilogramme
<b>pH</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	Ion ferreux
<b>BPO<sub>4</sub></b>	Le phosphate de bore
<b>BP</b>	Phosphure de Bor
<b>MgO</b>	Oxyde de magnésium
<b>T</b>	Température
<b>Zn<sup>+2</sup></b>	Cation de zinc
<b>Fe-Zn</b>	Alliage fer zinc
<b>ENH</b>	Électrode normale à hydrogène
<b>Zn(OH)<sub>2</sub></b>	Hydroxyde de zinc
<b>g.cm<sup>-3</sup></b>	Gramme par centimètre cube
<b>kbar</b>	Kilobar
<b>Nm</b>	Nanomètre

<b><math>\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>	Kilojoule par mol
<b><math>\text{Co}^{2+}</math></b>	Cation cobalt (II)
<b><math>\text{Co}^{3+}</math></b>	Cation cobalt (III)
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>Qx</b>	Quintal
<b>Ha</b>	Hectare
<b>OIV</b>	Organisation internationale de vigne
<b>USA</b>	United States of America
<b>G</b>	Gramme
<b>ml</b>	Millilitre
<b>ED</b>	Extrait dichlorométhanique
<b>EB</b>	Extrait butanolique
<b>EA</b>	Extrait d'acétate d'éthyle
<b>Cm</b>	Centimètre
<b><math>\text{ZnCl}_2</math></b>	Chlorure de zinc
<b>KCl</b>	Chlorure de potassium
<b><math>\text{H}_3\text{BO}_3</math></b>	Acide borique
<b>S</b>	Surface
<b><math>t</math></b>	Temps
<b><math>E_{ocp}</math></b>	Potentiel libre
<b>I</b>	Courant
<b>E</b>	Potentiel
<b>F</b>	Fonction
<b>Mv</b>	Millivolt
<b><math>I_L</math></b>	Courant limite
<b><math>I_{corr}</math></b>	Courant de corrosion
<b>C/mol</b>	Coulombs par mole
<b><math>\text{cm}^2/\text{s}</math></b>	Centimètre carré par seconde
<b><math>\text{cm}^2</math></b>	Centimètre carré
<b>Mm</b>	Micromètre
<b>ASTM D3359</b>	Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test

<b>ASTM D 523</b>	Standard Test Method for Specular Gloss
<b>ASTM D 2457</b>	Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics
<b>BS 3900</b>	Methods of test for paints
<b>DIN EN ISO 2813</b>	Peintures et vernis - Détermination de l'indice de brillance à 20 °, 60 ° et 85 °
<b>DIN 67530</b>	Reflectometer as a means for gloss assessment of plane surfaces of paint coatings and plastics
<b>ISO 8044</b>	International Organization for Standardization - Corrosion des métaux et alliages
<b>CHAPITRE III</b>	
<b><math>\Delta m</math></b>	Masse de zinc déposée
<b>A</b>	Ampère
<b><math>g/m^2</math></b>	Gramme par mètre carré
<b>min</b>	Minute
<b>tours/s</b>	Tours par seconde
<b>g/L</b>	Gramme par litre
<b>GU</b>	Unités de gloss
<b><math>mg\ cm^{-2}\ h^{-1}</math></b>	Milligramme par centimètre carré heure
<b>mV/SCE</b>	Millivolt par rapport à l'électrode au calomel saturé
<b><math>mA.cm^{-2}</math></b>	Milliampère par centimètre carré
<b><math>mV.Dec^{-1}</math></b>	Millivolt par décade
<b>mm/y</b>	Millimètre par an (year)
<b><math>R_{ct}</math></b>	Résistance de transfert de charge
<b><math>C_{dl}</math></b>	Capacité de la double couche
<b><math>\Omega.cm^2</math></b>	Ohm par centimètre carré
<b><math>\mu F/cm^2</math></b>	Micro Faraday par centimètre carré

N°	Titre	Page
<b>CHAPITRE I</b>		
1	Cinétiques de corrosion proposé par Melchers et Coll.	14
2	Diagrammes de Pourbaix du fer et du zinc	20
3	Différentes parties de la vigne	29
<b>CHAPITRE II</b>		
1	Photographie de fruits sec de raisin	33
2	Étapes d'extraction de la matière végétale	34
3	Extraits des fruits de raisin sec	35
4	Image de l'acier doux utilisé	35
5	Dispositif d'électrodéposition	36
6	Immersion des substrats dans l'eau de mer	38
7	Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel	41
8	Réaction électrochimique de la corrosion selon un processus de transfert de masse	42
9	Représentation de l'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist	44
10	Dispositif de mesures électrochimiques	44
11	Test de l'adhérence du revêtement de zinc	45
12	Différents angles de réflexion de la lumière du Poly Gloss mètre	46
13	Image du Poly Gloss mètre	46
14	Microscope optique polarisant	47
<b>CHAPITRE III</b>		
1	Rendements d'extraction calculés en pourcentage (%)	49
2	Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer des échantillons non revêtu et revêtus pendant 30 et 60 min, sans et avec l'addition de ED	77
3	Évolution du taux de corrosion en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer des échantillons non revêtu et revêtus pendant 30 et 60 min, sans et avec l'ajout de EB	78

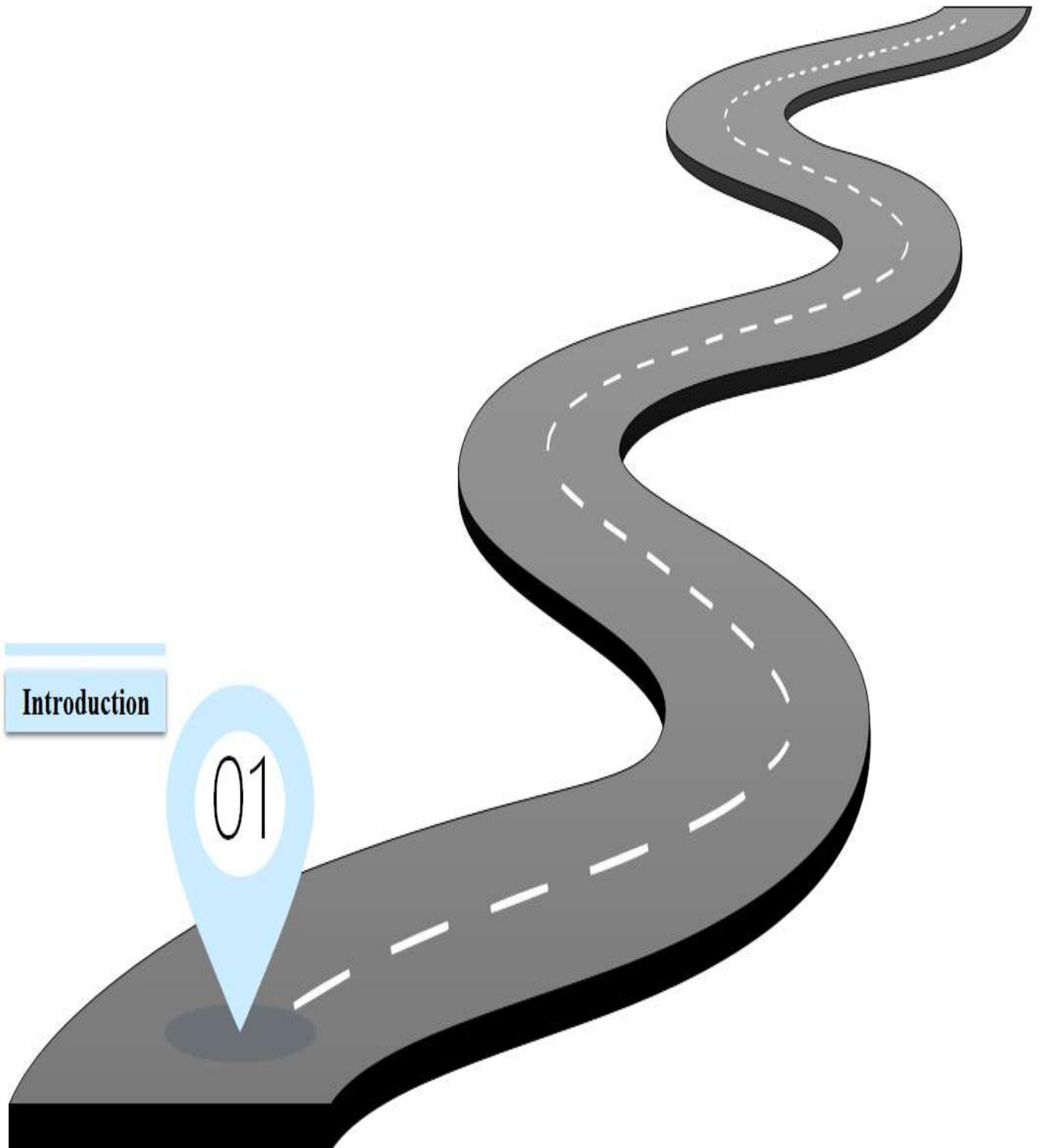
<b>4</b>	Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer des échantillons non revêtu et revêtus pendant 30 et 60 min, en absence et en présences de EA	<b>79</b>
<b>5</b>	Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats revêtus pendant 30 et 60 min, sans et avec l'ajout de différentes concentrations de ED	<b>81</b>
<b>6</b>	Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats revêtus pendant 30 et 60 min, en présences et en absence de différentes concentrations de EB	<b>82</b>
<b>7</b>	Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats revêtus pendant 30 et 60 min, sans et avec l'ajout de différentes concentrations de EA	<b>83</b>
<b>8</b>	Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus pendant 30 et 60 min, sans et avec l'ajout de ED	<b>87</b>
<b>9</b>	Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique de pour les substrats revêtus pendant 30 et 60 min, en absence et en présence de EB	<b>88</b>
<b>10</b>	spectroscopie d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus pendant 30 et 60 min, sans et avec l'ajout de EA	<b>89</b>

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>CHAPITRE I</b>		
<b>1</b>	Illustration de la corrosion du fer en solution acide	<b>9</b>
<b>2</b>	Revêtement cathodique.	<b>17</b>
<b>3</b>	Revêtement anodique	<b>17</b>
<b>4</b>	Cellule d'électrolyse	<b>19</b>
<b>5</b>	Mécanisme d'électrodéposition d'alliage Fe/Zn	<b>21</b>
<b>6</b>	Mécanisme d'action d'un additif par blocage des sites actifs	<b>25</b>
<b>7</b>	Mécanisme d'action d'un additif par adsorption réactive	<b>25</b>
<b>8</b>	Effet nivelant des additifs dans l'activation des sites de croissance	<b>27</b>

N°	Titre	Page
<b>CHAPITRE I</b>		
<b>1</b>	Concentrations moyennes en sels dissous de l'eau de mer	<b>12</b>
<b>2</b>	Propriétés physico-chimique et électrochimique du zinc.	<b>22</b>
<b>CHAPITRE II</b>		
<b>1</b>	Valeurs référentielles de la brillance	<b>46</b>
<b>CHAPITRE III</b>		
<b>1</b>	Évaluation de l'électrozingage de l'acier doux en variant les valeurs du courant, en présence de ED comme additif dans le premier bain électrolytique	<b>50</b>
<b>2</b>	Évaluation de l'électrozingage de l'acier doux sous différents rythmes d'agitations, en présence de ED comme additif dans le premier bain électrolytique	<b>50</b>
<b>3</b>	Étude de l'influence du pH sur l'électrozingage de l'acier doux en présence de ED comme additif dans le premier bain électrolytique	<b>51</b>
<b>4</b>	Paramètres de dépôt de la couche de zinc lors de l'utilisation de différentes concentrations d'extraits de raisin sec comme additifs pendant 30 et 60 min	<b>52</b>
<b>5</b>	Paramètres de dépôt de la couche de zinc lors de l'utilisation des extraits de raisin sec comme additifs dans deux différents bains électrolytiques	<b>59</b>
<b>6</b>	Influence de la concentration des extraits investigués sur la vitesse de corrosion de l'acier doux et sur l'efficacité inhibitrice du revêtement	<b>67</b>
<b>7</b>	Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer contenant différentes concentrations des extraits de raisin sec	<b>84</b>
<b>8</b>	Paramètres d'impédance et valeurs d'efficacité d'inhibition pour les substrats revêtus en présence de différentes concentrations d'extraits	<b>91</b>

# *INTRODUCTION*

## *GÉNÉRALE*



La recherche de moyens efficaces pour lutter contre la corrosion était et reste toujours le défi à relever aussi bien pour les industriels que pour les chercheurs et les scientifiques. Les agressions dues à ce phénomène, constituent un problème récurrent en ingénierie, en raison des altérations du matériau et en particulier de ses propriétés fonctionnelles mécaniques, électriques, optiques, apparentielles ou autres [1].

Afin d'assurer le niveau de performance requis d'une pièce, en acier ou autre, plus longtemps, il est essentiel de ralentir ou d'arrêter la progression de l'usure, et pour cela de mettre en œuvre un ou plusieurs moyens de protection contre ce phénomène. Ces protections sont applicables en fonction du contexte ou du niveau de performance requis. Cependant, les méthodes utilisées pour empêcher ces attaques doivent tenir compte de plusieurs paramètres. Parmi ces méthodes, il y a le revêtement métallique ou l'emploi d'inhibiteurs de la corrosion [2, 3].

Les inhibiteurs constituent un moyen de protection contre la corrosion des métaux. Ils ont l'originalité d'être le seul moyen d'interférence de l'environnement corrosif avec les aciers. En fait, les inhibiteurs sont des composés qui réduisent la vitesse de corrosion des métaux lorsqu'ils sont ajoutés en quantités appropriées, sans modification apparente [4, 5].

Pendant plusieurs années, le revêtement d'acier par divers métaux a joué un rôle majeur dans le développement de nombreuses industries, en raison de son faible coût, de son efficacité protectrice et de sa facilité de traitement. Cependant, l'évolution continue, des normes et réglementations pour la protection de l'environnement et des personnes, restreint l'utilisation de certains métaux et réduit leur présence dans les objets du quotidien, mais aussi sur les sites de production. Dans la pratique moderne, lors du revêtement des aciers par électrodéposition, il est bien connu que l'addition de petites quantités des additifs organiques dans les bains électrolytiques améliorent la nature du revêtement métallique, les propriétés et la finition des surfaces. L'effet des additifs organiques sur le processus du dépôt électrochimique du métal a été largement étudié par beaucoup d'auteurs [6-9]. Cependant, l'utilisation d'additifs synthétiques présente de nombreux inconvénients, la raison pour laquelle la tendance des recherches actuelles se concentre sur la substitution des additifs synthétiques par des produits naturels moins chers, biodégradables et efficaces, tels que les extraits de produits naturels [10-14].

Pour cela, notre travail se propose d'améliorer la résistance à la corrosion d'un acier doux revêtu par le zinc en employant différents extraits obtenus à partir des fruits de raisin blanc sec comme additif dans des bains électrolytiques.

La recherche bibliographique que nous avons menée sur les fruits de raisin sec, qui a montré sa valeur nutritive importante [15] d'un côté et de l'autre côté, l'absence de travaux antérieurs concernant leur utilisation dans le domaine d'inhibition de la corrosion, nous a poussé à les choisir pour cette investigation.

Si les extraits investigués s'avèrent efficaces pour la protection des aciers, ils peuvent alors constituer une importante source de revenus pour l'industrie.

En plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale résumant les principaux résultats entrepris et les perspectives envisagées, ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

- ✚ Dans le premier chapitre, nous avons exposé une étude bibliographique sur les aciers, la corrosion, les inhibiteurs de corrosion, l'électrodéposition ainsi qu'un aperçu sur la matière végétale sujette de cette étude.
- ✚ Nous présentons dans le second chapitre, la partie expérimentale de notre travail, où on décrit la méthode d'obtention des différents extraits, l'optimisation des meilleurs conditions opératoires offrant les meilleurs revêtements, pour arriver à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion des aciers doux revêtus en présence des extraits obtenus, à partir des fruits secs de raisin blanc employés comme additifs dans les bains d'électrodéposition par les méthodes gravimétrique et électrochimiques (courbe de polarisation et spectroscopie d'impédance).
- ✚ Le troisième chapitre discutera les résultats obtenus lors de cette étude.

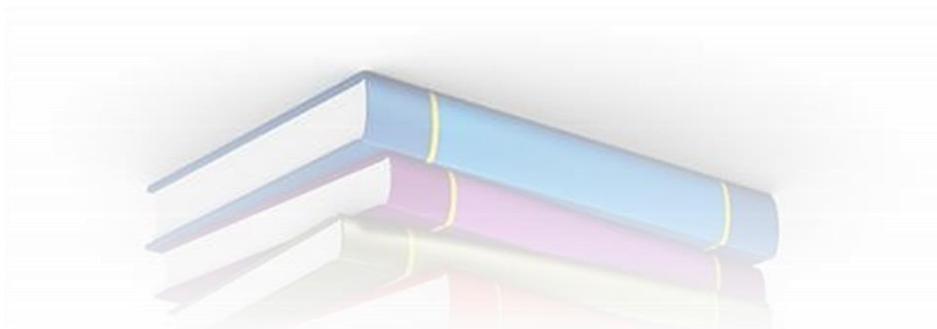
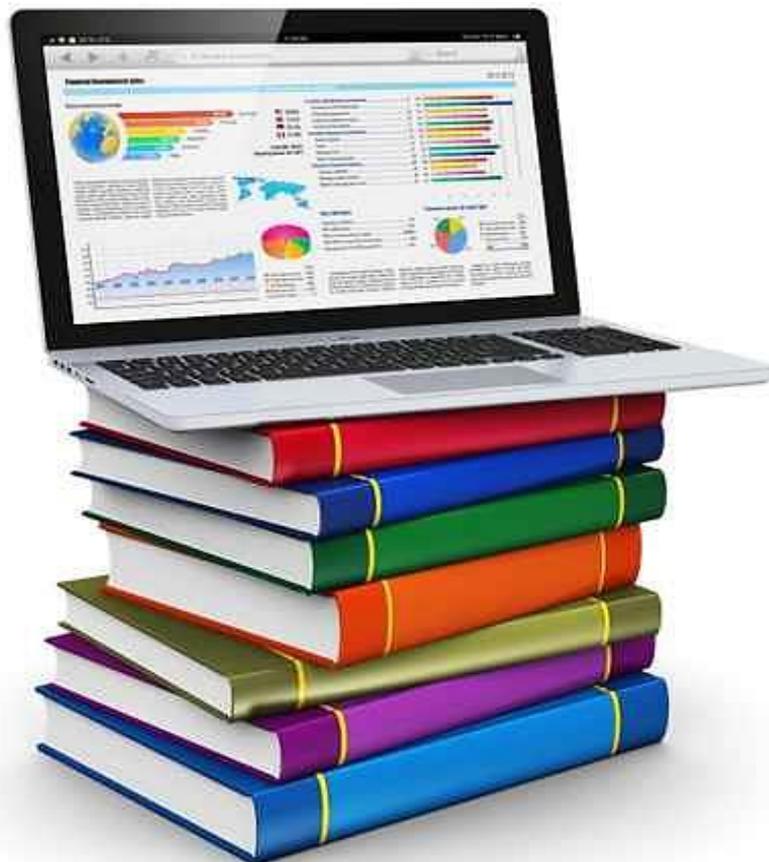
## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Aidaoui, E. *L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés*. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2020.
2. Boudiba, S. et al. *Experimental, theoretical and mathematical studies of Echinium italicum L. extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium*. Materials Research Express, 2019, **6**(8): p. 086546.
3. Sameh, B. et al. *Corrosion inhibition impact of Pyracantha coccinea M. Roem extracts and their use as additives in zinc electroplating: Coating morphology, electrochemical and weight loss investigations*. Materials Research Express, 2021, **121**: p. 337-348.
4. Hanini, K. et al. *Reducing Emerging Contaminants Ensuing from Rusting of Marine Steel Installations-Emerging Contaminants*, IntechOpen, 2021.
5. Hanini, K. et al. *Experimental and Theoretical Studies of Taxus Baccata Alkaloid Extract as Eco-Friendly Anticorrosion for Carbon Steel in Acidic Solution*. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2021. **57**(1): p. 222-233.
6. Mentar, L. *Effets des additifs organiques sur les propriétés de films minces granulaires de Co-Cu*. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2018.
7. Dubent, S. et al. *Analyse de revêtements de nickel chimique par spectrométrie à décharge lumineuse*. Galvano organo traitements de surface, 2002(721).
8. Binnig, G. et al. *Atomic force microscope*. Physical review letters, 1986. **56**(9): p. 930.
9. Dupeux, M. *Science des matériaux*, Dunod, 2004.
10. Alsultani, K.F. et al. *Investigation of pineapple as addition on the electrode position of Zn-nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on carbon steel in acidic medium*. International journal of chemical Engineering Applications, 2016. **7**(2): p. 146.
11. Loto, C. et al. *Effect of manihot esculenta c. leaf extract additive on the zinc electroplating on mild steel in acid chloride solution*. International Journal of Electrochemical Science, 2014. **9**: p. 3746-3759.
12. Loto, C.A. *Synergism of Saccharum officinarum and Ananas comosus extract additives on the quality of electroplated zinc on mild steel*. Research on Chemical Intermediates, 2014. **40**(5): p. 1799-1813.
13. Belbah, H. et al. *Effect of a Natural Brightener, Daphne gnidium L. on the Quality of Nickel Electroplating from Watts Bath*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2016. **19**(2): p. 97-102.
14. Karima, H. *Inhibition de la Corrosion D'un Acier Au Carbone Par Les Plantes Taxus Baccata Et Cedrus Atlantica Et Leurs Utilisations Comme Additives Dans Les Bains D'électrodéposition*. Thèse de doctorat, Université larbi Tebessi-Tebessa, 2020.
15. Papadaki, A. et al. *Mediterranean Raisins/Currants as Traditional Superfoods: Processing, Health Benefits, Food Applications and Future Trends within the Bio-Economy Era*. Applied Sciences, 2021, **11**(4): p. 1605.

# *CHAPITRE I*

## *Synthèse*

### *Bibliographique*



**I. 1. Aciers**

Grâce à ses propriétés physiques et mécaniques, l'acier est à l'origine de toutes révolutions scientifiques et industrielles [1]. Cette richesse naturelle joue un rôle très important dans la vie quotidienne de l'être humain ; on ne mesure pas l'importance de ce matériau dans notre quotidien, malgré qu'il est omniprésent. L'acier régnait plusieurs domaines depuis l'antiquité, du clou à la canette de boisson, aux piliers des bâtisses, en passant par les conduites d'eau ou de produits pétroliers, dans l'agriculture (matériels, engrais, ...), dans les arts militaires (armes et engins, ...), dans les domaines de la santé (matériels médicale), des énergies renouvelables (panneaux solaires, support des éoliennes), de l'automobile (carcasses, moteurs, ...) etc. Cette fortune à faible coût avec des propriétés mécaniques très intéressantes est fondamentale et souvent irremplaçable.

**I. 1. 1. Définition**

L'acier est un mélange de métaux dont le fer est l'élément majoritaire avec 2 % ou moins de carbone. Il peut être classé en fonction du pourcentage de carbone incorporé, qui détermine le niveau de dureté maximum. L'acier contenant un grand pourcentage en carbone est souvent utilisé pour sa grande dureté tandis que l'acier de teneur inférieure sera moins dur et plus contrôlable. Il est à noter qu'il est difficile de différencier entre les types d'aciers, par exemple, un alliage fer-carbone (Fe-C) avec une limite supérieure de la teneur en carbone, est nommé "acier" par différence avec les fontes. En plus du fer et du carbone, l'acier renferme généralement de petites portions d'autres éléments, ajoutées de façon volontaire ou non, pendant sa préparation. Il est à noter aussi que lorsque de plus grandes masses d'alliages sont ajoutées, l'acier est considéré tel qu'un acier allié, qui se voit conférer, par traitement mécanique ou thermique, diverses propriétés (élasticité, fermeté ...).[2-4]

**I. 1. 2. Types d'aciers****I. 1. 2. 1. Aciers alliés et non alliés**

Selon leurs usages, les aciers, sont classés en plusieurs types, dont les plus importants sont : les aciers de construction, les aciers de décolletage, les aciers d'amélioration, les aciers de cémentation, les aciers de nitruration, les aciers pour constructions soudées, les aciers à ressorts, les aciers à roulements, les aciers à haute résistance (Maraging), les aciers à haute tenue à l'usure, les aciers résistants à chaud, les aciers à haute tenue à la corrosion (aciers inoxydables), les aciers à outils, les aciers et les alliages spéciaux [4, 5].

### I. 1. 2. 2. Aciers au carbone

Dans les groupes d'aciers cités précédemment on trouve l'acier au carbone. Ce type d'acier n'inclue aucun élément d'alliage autre que le carbone. L'ajout de carbone au fer accroît la résistance à la traction, à la fermeté et à la corrosion, mais diminue la flexibilité et la maniabilité. Même en très petites quantités, le carbone change considérablement la résistance du fer.

L'acier au carbone se divise en trois sous-catégories : les aciers à grande teneur en carbone, ceux à moyenne teneur et les aciers en plus faible teneur (acier doux). En pratique, la teneur en carbone de l'acier peut varier entre 0.05% et 1.35%, générant en conséquence des nuances variées. En plus du carbone, d'autres peuvent se retrouver dans l'acier en proportions minimales, comme le manganèse, le magnésium, le phosphore, le soufre et le silicium.

En fonction de sa teneur en carbone, on peut déterminer la dureté de l'acier comme suite:

- ✚ Aciers à forte teneur en carbone (0.6% à 1.4%),
- ✚ Aciers à moyenne teneur en carbone (0.25% à 0.6%),
- ✚ Aciers à plus faible teneur en carbone (< 0.25%) [4, 5].

### I. 1. 3. Aciers doux

Ce type d'acier, élaboré à faible coût, se caractérise par une malléabilité élevée avec une grande consistance et une faible dureté.

L'acier doux est souvent raffermi par renforcement de la résistance et de la consistance par déformation plastique. Sa résistance à la traction est comprise entre 415 MPa et 550 MPa et son allongement peut atteindre 25%. En outre, il peut être facilement formé et soudé. On rencontre ces aciers dans de nombreuses applications comme éléments de construction (poutres, profilés, carrosseries, boîtiers, ...) [4, 5].

L'acier doux est la forme d'acier la plus commune en raison de son faible coût de production et de ses propriétés compatibles avec plusieurs applications. Cet acier contient moins de 0,25% de carbone en plus d'une quantité très minime d'éléments d'alliage. Avec des propriétés spécifiques telles que la dureté, la soudabilité et la formabilité, ce matériau devient un bon candidat pour la plupart des applications générales [6].

Comme il a été mentionné plus haut, en raison de ses propriétés mécaniques et de son faible coût de production, ce type d'acier est employé dans plusieurs domaines notamment : la charpente métallique, les profilés, les constructions mécaniques courantes (boulons, fils ordinaires...etc.), les canons de campagne et les canons de marine, les tôles minces destinées à être embouties, ...[7].

### I. 1. 4. Caractéristiques

Le choix d'un acier se base sur deux critères :

- ✚ Son emploi, qui se traduit par des revendications de fonctionnement et de durabilité lors de sollicitations prévues,
- ✚ Ses mises en œuvre nécessaires (formage, assemblage, ...etc.).

Par conséquent, l'acier aura les propriétés appropriées pour son utilisation en fonction de sa composition chimique et de son procédé de fabrication, y compris les traitements thermiques lors des étapes médianes ou sur le résultat final. Dans certains cas, il s'agit d'un compromis car un coefficient qui affecte positivement une caractéristique peut réduire l'efficacité par rapport à une autre.

Les caractéristiques essentielles sont déterminées selon des processus standardisés. Il existe plusieurs propriétés qui peuvent être retenues pour classer les aciers, dont la couleur, le point de fusion, la densité et la conductivité thermique ou électrique. La résistance à la corrosion a été une caractéristique de recherche constante. Ainsi, ce sont les propriétés mécaniques telles que la ténacité, l'élasticité ou la malléabilité qui incitent les dimensions des pièces soumises aux contraintes et à la pression. Il est à noter que les derniers paramètres sont soumis à des tests en laboratoire dans des conditions définies [7].

#### **I. 1. 4. 1. Caractéristiques physiques**

La dilatation est une propriété physique forte importante d'un constructeur métallique. Le coefficient de dilatation linéaire de l'acier est :  $12 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$  [8].

#### **I. 1. 4. 2. Caractéristiques mécaniques**

Parmi les propriétés mécaniques de l'acier, les plus largement utilisées pour l'application dans les constructions métalliques, on peut citer :

##### **a) Élasticité**

Cette caractéristique notée "**Re**" (N / mm<sup>2</sup> ou MPa), représente la charge maximale après laquelle le métal se déforme de manière irréversible. Cette déformation devient plastique au lieu d'être élastique, mais la mesure de la limite d'élasticité est utilisée dans le calcul aux contraintes pour les éléments travaillant à la flexion, au cisaillement et à la torsion [8].

##### **b) Résistance à la traction (rupture)**

La résistance à la traction ou à la rupture (**Rm**, en N/mm<sup>2</sup> ou MPa), définit la plus grande force qu'un métal peut supporter en traction avant la fracturation. Cette mesure est utilisée pour

calculer l'épuisement de l'acier. L'allongement à la rupture: "A" en % est l'allongement maximum tolérable avant une rupture [8].

### **c) Dureté**

La dureté d'un métal "E" (N/mm<sup>2</sup>), peut être exprimée par le facteur de proportionnalité entre la pression appliquée sur une tige et l'allongement relatif de cette tige dans le domaine plastique. Cette caractéristique représente la propriété de la résistance à la déformation, qui permet d'estimer les propriétés mécaniques du métal. A vrais dire, un consensus de base qui dépend de la nature du matériau, sera établi entre les résultats de mesure de rigidité et le niveau de résistance, principalement pour la traction [8].

### **d) Résilience**

La résilience "KCV" (J/cm<sup>2</sup>), est une caractéristique qui appréciera la résistance d'un métal à une scission agressive. Ce test consiste en une fracture avec un seul impact, une section métallique coupée au milieu reposant sur deux piliers et tendue en flexion. C'est l'un des critères primordiaux de choix de l'aptitude d'un acier pour les constructions soudées [8].

## **I. 1. 4. 3. Caractéristiques chimiques**

Les aciers sont plus susceptibles de réagir chimiquement lorsqu'ils sont en contact avec d'autres éléments. Lorsqu'il y a des intempéries, on parle d'érosion ou de corrosion. Le pourcentage des éléments constitutifs dépend des normes ou des catalogues des constructeurs. L'interaction de l'acier avec son environnement est importante.

✚ **Ténacité** : C'est la tendance d'un acier à résister à l'expansion soudaine d'une crevasse, puisqu'il est quasiment impossible de garantir qu'une construction ne contiendra aucun défaut. Il est impératif que ces défauts soient pris en compte afin d'évaluer l'ampleur critique de ces défauts.

Cependant, en milieu marin, l'acier présente l'inconvénient d'être sujet à la corrosion. Si nous voulons en faire un usage opérant, il est impératif d'en savoir plus sur le phénomène de la corrosion et les différentes méthodes de protection [8].

## **I. 2. Corrosion**

La corrosion, du latin "corrodere", qui signifie "attaquer", est l'un des problèmes mondiaux nuisibles affectant plusieurs domaines industriels tels que les installations maritimes, les industries pétrolière, chimique, génie civil, électrique, nucléaire, sanitaire, et l'agroalimentaire, sans oublier l'impact environnemental [9-11].

Pour une illustration plus claire de ce problème, nous aborderons dans ce qui suit quelques

concepts essentiels.

### I. 2. 1. Définition

La norme ISO 8044, définit la corrosion comme un processus physico-chimique, qui entraîne la détérioration d'un matériau (métal ou alliage), ou dégrade ses propriétés fonctionnelles, suite à son interaction avec un environnement agressif, le rendant inadapté à l'emploi supposé [12].

Autrement dit, un matériau peut être endommagé par l'usure résultante soit du contact entre des surfaces ou les particules solides, soit de l'impact des fluides. Cette corrosion provoque une perte graduelle du matériel à partir d'une surface par des mécanismes mécaniques, et les interactions entre ce matériel et son environnement accélèrent souvent les dégâts. L'étude de la corrosion et de la protection des métaux doit également inclure les dégradations qui en résultent de l'association des effets mécaniques et chimiques à la fois [13].

Il est à noter que parfois, la corrosion devient favorable, voire souhaitable, lorsqu'il s'agit de la destruction d'objets métalliques abandonnés dans la nature pour les éliminer.

Ce phénomène peut alors se définir de manière générale comme suit : c'est une réaction inter-faciale irréversible d'un matériau avec son environnement, entraînant la perte de matériel ou la dissolution de l'un des constituants de l'environnement dans le matériau (eau, oxygéné, ...)[14].

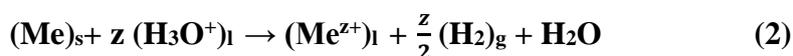
### I. 2. 2. Réaction de corrosion

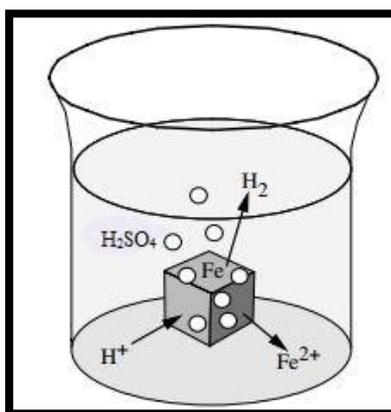
La corrosion est une réaction couplée entre une anode et au moins une cathode. La réaction d'oxydation se produit à l'anode, tandis que la réduction se produit à la cathode. Pour décrire cette réaction, nous passons en premier lieu à la corrosion acide, en considérant le fer dans une solution diluée d'acide sulfurique (Schéma 1) comme un exemple typique.

L'équation de la réaction s'écrit comme suite :



Pour la corrosion acide de n'importe quel métal, "Me", (quel que soit la nature de l'acide), l'équation de la réaction est la suivante [15] :





**Schéma 1 :** Illustration de la corrosion du fer en solution acide [16].

Dans des conditions neutres et alcalines, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. Par exemple, lorsque ce métal est exposé à l'air et à l'humidité, il se forme de l'hydroxyde de fer comme le montre l'équation ci-dessous :



En absence d'humidité, l'oxygène gazeux est un agent corrosif uniquement à haute température. Pour cette raison, une distinction est faite entre la corrosion humide (corrosion à température ambiante) et la corrosion sèche (corrosion à des températures élevées) [16].

### **II. 2. 3. Classification**

La nature du milieu environnant avec lequel le matériau interagit permet de classer la corrosion en trois grandes catégories : chimique, bactérienne et électrochimique [17].

#### **II. 2. 3. 1. Corrosion chimique**

Ce type représente la réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un agent corrosif gazeuse ou liquide. Au cours de ce type de corrosion, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques [18].

#### **II. 2. 3. 2. Corrosion bactérienne**

La corrosion bactérienne ou bio-corrosion, est le résultat des activités microbiennes produisant les principaux moteurs de ce phénomène (sulfures, acides organiques ou inorganiques). Les bactéries jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant un terrain favorable à son établissement. Ce type est favorisé par les eaux stagnantes, le sol et les produits organiques [19].

### **II. 2. 3. 3. Corrosion électrochimique**

Cette corrosion est gouvernée par la cinétique électrochimique et peut affecter la totalité de la surface métallique (corrosion généralisée), entraînant une corrosion par piquûre ou par taches. Elle attaque les métaux exposés aux électrolytes (corrosion liquide), aux sols (corrosion du sol) et aux gaz en présence d'humidité à la surface du métal (corrosion atmosphérique). La détérioration aura lieu lorsqu'une différence de potentiel est établie entre deux zones électrochimiquement actives d'une structure métallique ; une zone cathodique et une autre anodique. Dans ce type, deux réactions électrochimiques partielles se déroulent, une anodique (oxydation / dissolution du métal) et une autre cathodique (réduction de l'eau, de l'hydrogène ou de l'oxygène gazeux) [20].

### **II. 2. 4. Formes**

Les formes de la corrosion sont innombrables mais peuvent souvent être réduites à des formes fondamentales [21].

#### **II. 2. 4. 1. Corrosion généralisée**

Cette forme de corrosion se manifeste avec la même vitesse en tous points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci, ou simplement un changement de coloration (ternissement).

#### **II. 2. 4. 2. Corrosion localisée**

##### **a) Corrosion par piquûre**

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piquûre, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piquures se localisent sur certains points de la surface métallique. Au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

##### **b) Corrosion inter-granulaire**

Il s'agit d'une attaque sélective aux joints de grains, suite à une hétérogénéité locale, appauvrissement d'un des composants ou, au contraire, un enrichissement par précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Ensuite, des piles locales sont générées avec dissolution des régions anodiques.

##### **c) Corrosion par crevasse**

Appelée aussi corrosion caverneuse, cette corrosion est due à une différence

d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène.

#### **d) Corrosion galvanique**

Cette forme se manifeste entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Dans ce cas, l'attaque sera préférentielle du matériau le moins noble d'un alliage et il y a formation d'une pile. La partie la moins noble est l'anode et la plus noble est la cathode et le rapport de surface anode/cathode joue un rôle très important dans ce processus.

Il est à noter que plus l'anode est petite, plus la vitesse de dissolution est grande. Ce fait est d'une grande importance dans la pratique clinique en dentisterie, en particulier lors de la sélection des alliages à utiliser en prothèse.

#### **e) Corrosion et dissolution sélective**

C'est l'oxydation d'un constituant de l'alliage, générant une structure métallique poreuse.

#### **f) Corrosion par frottement**

Il s'agit de la dégradation résultante à l'interface des surfaces en contact, due à l'accumulation d'usure et au faible glissement mutuel des deux surfaces.

#### **g) Corrosion sous contrainte**

Lors de contraintes mécaniques (résistance à la traction) et de réactions électrochimiques, une fissuration se produit dans le métal et l'application répétée de ces contraintes conduira à une corrosion sous l'effet de la fatigue [21].

### **I. 2. 5. Facteurs favorisant la corrosion**

Quelles que soient les causes de la corrosion, plusieurs facteurs peuvent l'aggraver. On peut citer quelques exemples :

- ✚ Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S),
- ✚ Acidité du milieu, salinité, température, pression,
- ✚ Présence de bactéries,
- ✚ Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines,
- ✚ Impuretés dans l'alliage, inclusions,
- ✚ Traitements thermiques, mécaniques,
- ✚ Vieillessement,
- ✚ Etat de surface, défaut de fabrication,
- ✚ Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre),
- ✚ Additions protectrices,

✚ Emploi d'inhibiteurs [17].

### **I. 2. 6. Corrosion des aciers en milieux marin**

Il existe plusieurs types de milieux corrosifs tels que : le milieu acide, le milieu marin, le milieu aqueux, ...etc. [22].

Pour les travaux de ce mémoire nous nous sommes intéressés à la corrosion des aciers en milieu marin.

#### **I. 2. 6. 1. Description du milieu marin**

La composition de l'eau de mer est remarquablement stable. Les différences au sein d'une même eau de mer sont insignifiantes et celles d'une mer à l'autre peu prononcées. L'eau de mer est composée de 96,5 % d'eau pure et 3,5 % de composés dissous [23]. La composition moyenne de l'eau de mer est donc donnée ci-dessous (Tableau 1).

**Tableau 1** : Concentrations moyennes en sels dissous de l'eau de mer [24].

Éléments	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Sr <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>
<b>Concentration (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	19353	10763	2712	1294	412	399	142	67	25,6	7,9	1,3

Comme connu universellement, le pH fait partie des paramètres les plus importants dans le déroulement des processus de corrosion. Généralement, le pH de l'eau de mer varie entre 7,5 et 8,5 [24]. Cette valeur est régie par l'équilibre du système gaz carbonique / bicarbonate / carbonate. La variation du pH au voisinage de l'acier, due aux processus électrochimiques, peut induire la formation ou non de certains composés. Par exemple, dans une zone cathodique, l'élévation locale du pH provoquera la formation des carbonates de calcium à la surface de l'acier et le développement de cette espèce pourrait alors modifier l'environnement de surface du métal et influencer sur certains processus électrochimiques.

La variation de la concentration en oxygène dissous est également un paramètre majeur dans l'étude des processus de corrosion en milieu marin et il l'est d'autant plus si l'on considère le cas d'une structure en zone de marnage. En effet, la concentration en oxygène dissous dépendant principalement des échanges entre l'océan et l'atmosphère, celle-ci sera d'autant plus faible si la zone considérée est éloignée de la surface. Cela peut avoir pour conséquence la formation de pile d'aération différentielle, provoquant alors un phénomène de corrosion localisée. C'est un des phénomènes de corrosion localisée le plus connu dans le cadre d'installation de structure en acier immergée.

D'autre part, il est important de souligner l'activité biologique qui a également un impact sur les processus de corrosion. En effet, certaines espèces bactériennes sont maintenant bien identifiées comme étant souvent impliquées dans ces processus [22].

### I. 2. 6. 2. Processus de corrosion

Les processus de corrosion des aciers en milieu marin se divisent en deux grandes catégories : la corrosion généralisée et la corrosion localisée. Si la première est bien connue et maîtrisable, la seconde pose plus de problèmes. La partie suivante fera état des différents phénomènes qui peuvent apparaître lors du vieillissement de structures en acier en milieu marin.

#### a) Corrosion généralisée en milieu marin

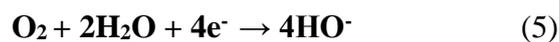
Comme décrit précédemment, la corrosion généralisée est le phénomène le plus répandu mais loin d'être le plus dangereux car facilement détectable et prévisible. Les principales caractéristiques sont : les réactions d'oxydation et de réduction qui ont lieu en tout point du métal avec la même intensité. Pour illustrer ce phénomène, considérons le cas le plus simple qui est une structure en acier immergée dans l'eau de mer suffisamment aérée.

Deux réactions se mettent alors en place :

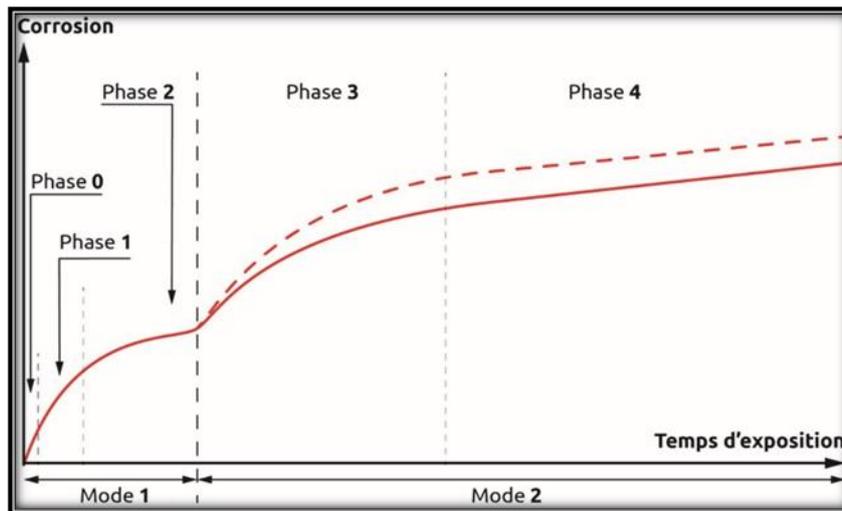
- ✚ La réaction anodique d'oxydation du métal :



- ✚ La réaction de réduction de l'oxygène dissous :



Dans ce cas particulier et en l'absence de toute autre perturbation, les courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue et cette valeur est appelée "courant de corrosion". Le potentiel du métal est lui appelé "potentiel de corrosion", ou encore "potentiel d'abandon" qui représente l'état dans lequel se trouve le système. Les vitesses de corrosion moyenne, dans le cas de la corrosion généralisée, peuvent être calculées et des modèles prédictifs sur leur évolution au cours du vieillissement du système considéré ont été mis au point. Le modèle le plus largement accepté est celui de Melchers et Coll [25] (**Figure 1**).



**Figure 1 :** Cinétiques de corrosion proposé par Melchers et Coll.

L'évolution des cinétiques de corrosion est illustrée par cinq phases, réparties en deux modes :

- ✚ **Mode 1 :** Conditions aérobies et vitesse de corrosion gouvernée par la diffusion du dioxygène dissous jusqu'au métal.
  - ✓ **Phase 0 :** Vitesse de corrosion limitée par la vitesse des réactions anodiques et par l'influence à court terme de l'activité biologique.
  - ✓ **Phase 1 :** Vitesse de corrosion contrôlée par la diffusion du dioxygène dissous.
  - ✓ **Phase 2 :** Vitesse de corrosion contrôlée par la diffusion du dioxygène dissous au travers de la couche de produits de corrosion.
- ✚ **Mode 2 :** Conditions anaérobies et vitesse de corrosion limitée par l'apport de nutriments nécessaires à l'activité des bactéries. Les conditions anoxiques au voisinage du métal et dans la partie interne de la couche de produits de corrosion sont essentiellement dues à la consommation de l'oxygène dissous par les bactéries aérobies dans les parties externes de la couche.
  - ✓ **Phase 1 :** Vitesse de corrosion élevée associée à une forte activité des bactéries qui bénéficie d'un stock important de matière organique.
  - ✓ **Phase 2 :** Vitesse de corrosion stationnaire contrôlée par le transport de matière organique au travers de la couche de produits de corrosion.

La courbe en pointillée, représente l'impact de l'activité biologique sur la vitesse de corrosion.

### **b) Corrosion localisée en milieu marin**

Ce phénomène est parmi les plus nuisibles pour l'intégrité des structures. En effet, dans

des conditions précises, le courant de corrosion peut atteindre des valeurs très importantes pouvant aboutir à la perforation du métal. Ces phénomènes sont dus à une hétérogénéité à la surface du métal, qui peut être la conséquence de multiples facteurs : la différence de la concentration en oxygène dissous entre deux zones de la structure, le couplage galvanique entre deux zones dont les produits de corrosion ne sont pas de même nature, l'activité biologique, l'hétérogénéité du matériau, etc.

Il est important d'ajouter que les facteurs provoquant le développement de ces cas de corrosion accélérée ne sont probablement pas les seuls en cause. En effet, les zones portuaires étant le lieu de transit des navires, les eaux y sont donc polluées. Les hydrocarbures perturbent également les processus de formation des couches de produits de corrosion. Ces dépôts, sous forme de film, pourraient par exemple avoir un effet bloquant pour ces processus, provoquant alors la formation de zones cathodiques.

La nécessité de contrôler la corrosion se restreint généralement à des circonspections d'impacts environnementaux et économiques. Les machines, équipements et produits fonctionnels peuvent tomber en panne en raison de la corrosion de manière à entraîner des pertes corporelles. Étant donné que le choix des matériaux, l'application des procédures de fabrication et le contrôle des produits peut minimiser ces dégâts [9, 18].

### **I. 3. Inhibition de la corrosion**

Le contrôle de la corrosion est l'ensemble des mesures qui peuvent être prises pour protéger les matériaux métalliques de l'action nuisible de l'environnements. La première protection est le choix du métal ou des alliages résistants à ces agressions [26].

Après la conception de l'équipement en utilisant le matériau approprié, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. Pour cela, l'issue préféré doit respecter les exigences de protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation en appliquant les choix suivants :

- ✚ Prévention par une forme adaptée des pièces ;
- ✚ Protection par des inhibiteurs de la corrosion ;
- ✚ Protection électrochimique ;
- ✚ Protection par revêtements [27].

Afin de contribuer aux efforts fournis pour lutter contre ce phénomène nuisible, en fournissant des produits, à la fois respectueux de l'environnement et moins chères, la présente étude se concentre sur la protection contre la corrosion par revêtement métallique d'acier doux

par le zinc, en utilisant des extraits d'origine naturelles comme additifs dans les bains d'électrozingage [28].

### **I. 3. 1. Protection par revêtements**

Le revêtement qui a pour fonction d'isoler le métal de son entourage corrosif, doit être continu, adhérent et inerte vis-à-vis de l'environnement.

A cet effet, les surfaces à protéger doivent être rigoureusement traitées ; cela signifie l'élimination de toutes les traces d'oxydation, de graisse ou tout autre corps étranger, de sorte que le revêtement joue complètement son rôle de barrière au passage des électrons. Les revêtements peuvent être classés en deux types [17] :

#### **I. 3. 1. 1. Revêtement non métallique**

Ce type de revêtement crée une barrière plus ou moins opaque entre le matériau et l'environnement. Les revêtements non métalliques sont divisés en trois familles [29] :

- ✚ Les peintures et vernis,
- ✚ Les bitumes,
- ✚ Les polymériques.

#### **I. 3. 1. 2. Revêtements métalliques**

Les revêtements métalliques sont généralement utilisés pour protéger l'acier, particulièrement contre la corrosion atmosphérique. En plus de leur effet anticorrosif, ces revêtements garnissent souvent une fonction décorative [29].

Selon le comportement à la corrosion vis-à-vis du substrat, il existe deux types de revêtements métalliques :

- ✚ Revêtement anodique,
- ✚ Revêtement cathodique.

##### **a) Revêtement cathodique (Schéma 2)**

Dans ce type de revêtement, le métal à protéger est moins noble que le métal de revêtement. C'est le cas par exemple, du nickelage ou du cuivrage. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut entraîner une perforation rapide du métal de base, celui-ci se corrode localement et joue un rôle d'anode. Ainsi, les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent pas présenter de défauts et le cuivre peut être remplacé par le Ni, l'Ag, ou l'Au [30].

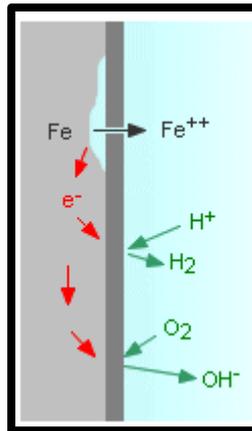


Schéma 2 : Revêtement cathodique [31].

### **b) Revêtement anodique (Schéma 3)**

Ce type de revêtement est presque entièrement limité au zinc et à ses alliages. Lorsque le revêtement anodique est appliqué, la protection contre la corrosion est appelée protection cathodique ou protection sacrificielle. Le substrat est élaboré pour être la cathode et le métal de revêtement l'anode [30].

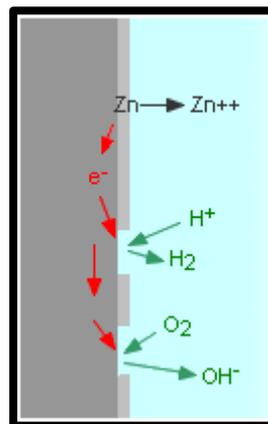


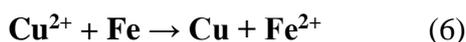
Schéma 3 : Revêtement anodique [31].

### **I. 3. 1. 3. Principales techniques de revêtement métallique**

Le métal substrat doit, dans tous les cas, avoir un état de surface correct. On rappelle parmi les techniques de revêtement métallique :

#### **a) Dépôt chimique**

La mise en œuvre du dépôt chimique admet la réduction des ions dans une solution du métal à déposer, soit en interagissant avec la surface du matériau à recouvrir, soit en interagissant avec un autre corps existant dans la solution. Par exemple, le cuivre sera déposé sur un substrat en acier selon la réaction suivante (6):



### **b) Dépôt en phase vapeur**

Le dépôt en phase vapeur permet le dépôt d'un métal ou d'un composé réfractaire tel que les sulfures ou les phosphures de bore et de silicium, à partir d'une phase vapeur. Ce type de réaction est souvent effectué à une grande température qui favorise la diffusion du dépôt. Par exemple, on réalise un dépôt de phosphure de bore à une température de 1200 °C et 20 kbar suivant la réaction (7) :



### **c) Immersion dans un bain de métal fondu**

Cette méthode est employée pour l'étamage (dépôt d'étain sur fer) et la galvanisation (dépôt de zinc sur fer).

### **d) Métallisation au pistolet**

Le métal ou l'alliage de protection est fondu, puis projeté en fines gouttelettes sur la surface à protéger (zinc, aluminium, aciers inoxydables, etc.).

### **e) Métal plaqué**

Le métal à protéger est recouvert par colaminage à chaud. Cette méthode est notamment employée pour revêtir une tôle d'acier avec un acier inoxydable.

### **f) Dépôt électrolytique**

Le métal à recouvrir sert de cathode dans un bain contenant un sel du métal à déposer. Cette méthode est utilisée pour obtenir des revêtements de cuivre, chrome, zinc, cadmium, étain, plomb, argent, or, etc.[31]

## **I. 3. 1. 4. Revêtement par électrodéposition**

L'électrochimie peut être considérée comme l'étude de tous les phénomènes redox résultant du passage d'un milieu par un courant électrique entre deux électrodes. L'électrodéposition d'un métal, présent sous forme ionique ou en suspension sous forme d'oxydes dans un bain électrolytique, impliquant une réduction de ces espèces en un métal sur une électrode. L'électrode à laquelle se passe la réduction est appelée cathode et l'électrode qui est le centre de l'oxydation est appelée anode [32]. Le schéma 4 représente une cellule d'électrolyse.

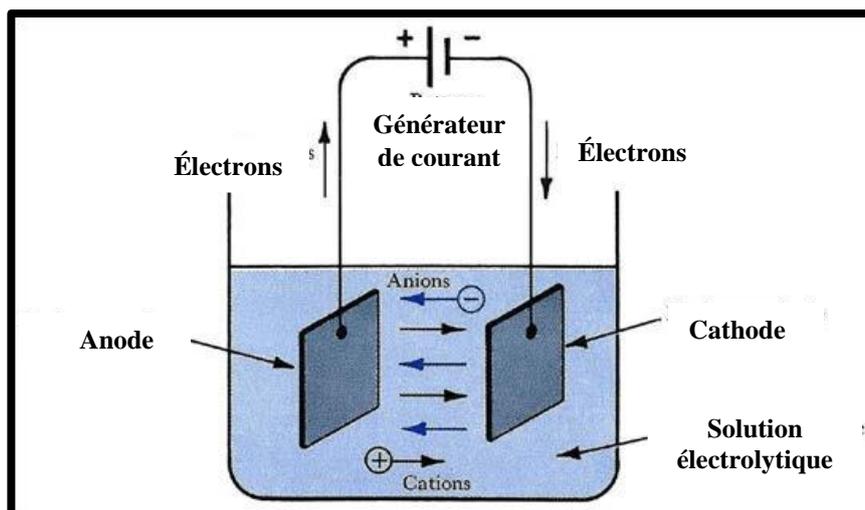


Schéma 4 : Cellule d'électrolyse [33].

**a) Principe**

Le principe de l'électrodéposition consiste à plonger une anode et une cathode, reliées à une source de courant (généralement continu), dans une cellule d'électrolyse contenant un bain électrolytique conducteur dans lequel se trouvent des ions (ou des suspensions) du métal "Me" à déposer. Le courant va faire migrer les espèces positives vers la cathode où se dépose le métal.

Afin de choisir le courant (I) ou le potentiel d'électrode (E) approprié, il est essentiel d'étudier le comportement du couple redox " $\text{Me}^{n+}/\text{Me}$ " par voltamétrie cyclique ou linéaire et notamment de tracer la courbe intensité-potentiel ( $I = f(E)$ ). Pour l'élaboration de cette réduction, le potentiel imposé doit être plus petit que celui de l'équilibre de la réaction. Ce dernier est généralement déterminé par rapport au potentiel standard ( $E_0$ ) du couple redox mis en jeu, lors d'une réaction d'oxydo-réduction, en utilisant l'équation de Nernst [34]. Toutefois, elle peut être utilisée en milieu plus complexe contenant plusieurs espèces, où les mesures effectuées restent indicatives. La réaction s'écrit comme suite :



et le potentiel redox de cette réaction s'écrit :

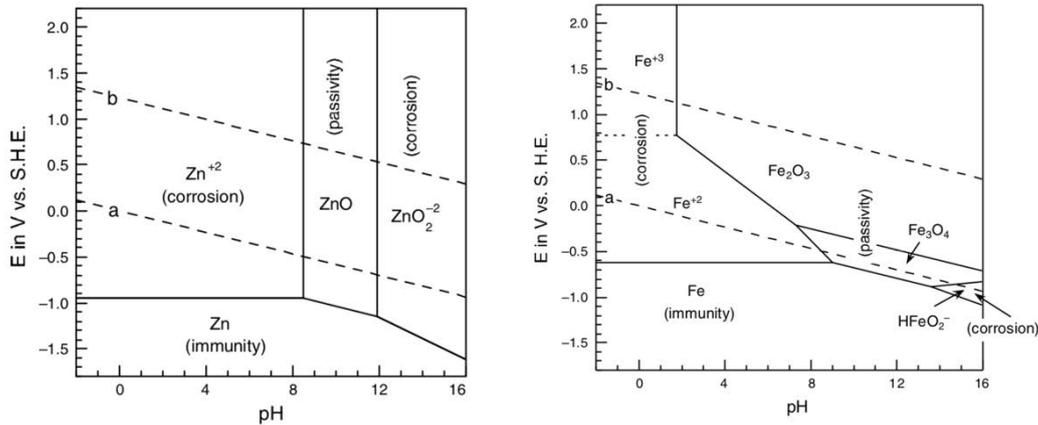
$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \quad (9)$$

Afin d'évaluer l'efficacité d'un procédé d'électrolyse d'un métal, on fait appel à la loi de Faraday qui permet de relier le courant de la cellule à la vitesse de l'électrodéposition du métal, ou à la vitesse de consommation de l'espèce électroactive. Par ailleurs, le fonctionnement d'un procédé d'électrolyse est fonction de plusieurs paramètres dont la température du bain, la

répartition du courant, le transport et le transfert de masse, la nature de l'électrolyte et l'existence de réactions secondaires [32].

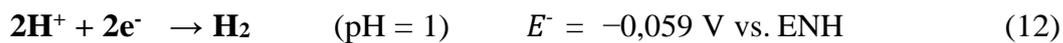
**b) Mécanisme**

Pour un aperçu des différents potentiels d'oxydoréduction des paires  $Zn^{2+}/Zn$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  et  $Fe^{2+}/Fe$ , voyons les digrammes de Pourbaix du zinc et du fer dans la figure 2.



**Figure 2 :** Diagrammes de Pourbaix du fer et du zinc [35].

Les réactions électrochimiques de la réduction des ions du zinc et du fer, associées avec le dégagement d'hydrogène sont :



L'électrodéposition du zinc ou des alliages fer-zinc, peut s'effectuer en milieu acide, alcalin [36-38], ou en milieu tampon [39-41]. Lorsque cette opération est effectuée, des additifs organiques sont ajoutés afin d'inhiber la croissance cristalline, sans modifier la cinétique de nucléation, en offrant un dépôt plus compact, qui peut protéger le substrat plus efficacement contre la corrosion.

En milieu alcalin, il s'agit généralement de la production d'alliages ferreux de zinc à faible teneur en fer, tandis que les bains acides sont utilisés pour fabriquer des alliages contenant plus de 10 % de fer. Dans tous les cas, la teneur en fer dans le dépôt dépend non seulement de sa concentration dans le bain électrolytique, mais aussi d'autres facteurs tels que la température, la densité de courant, le pH, etc. Concernant le mécanisme d'électrodéposition, il a été rapporté que, lors de la co-déposition Fe-Zn, le métal le moins noble se dépose

préférentiellement. De nombreuses théories ont été proposées pour expliquer la co-déposition [42], et la plus connue est celle selon laquelle l'accroissement locale du pH (à la cathode) entraîne la précipitation des hydroxydes de zinc  $[Zn(OH)_2]$  à la cathode à partir du pH 7, et cet hydroxyde fait barrière aux ions  $Fe^{2+}$ . Ainsi, c'est l'hydroxyde de zinc qui se réduit en zinc métallique comme montré sur la schéma 5. Cependant, les dépôts gris clair à faible teneur en Fe (10%) changent progressivement vers le gris noirâtre au fur et à mesure que la teneur en fer augmente [42].

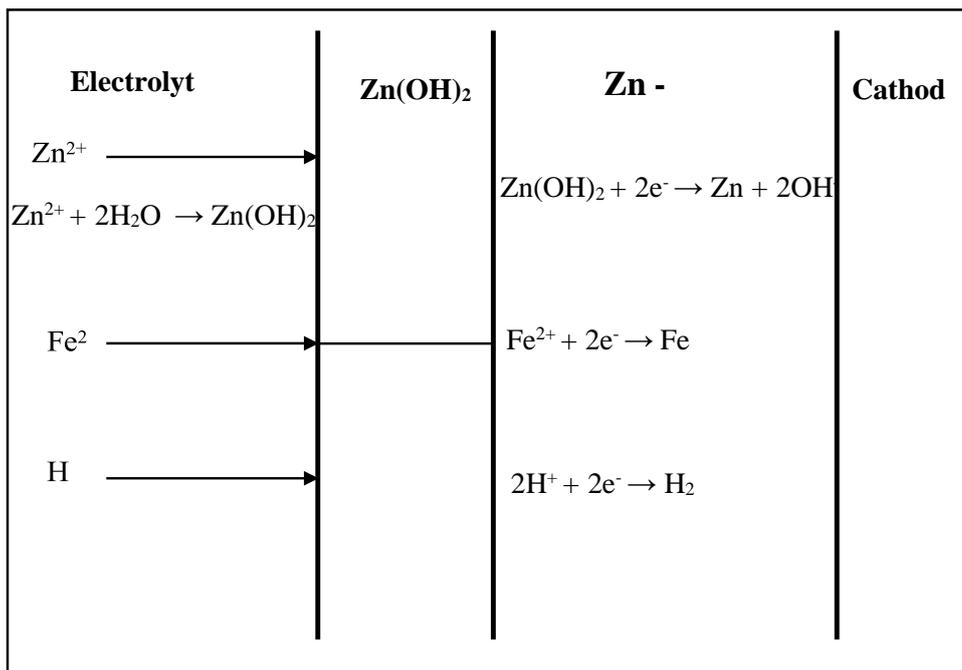


Schéma 5 : Mécanisme d'électrodéposition d'alliage Fe/Zn.

Généralement, les dépôts d'alliages sont produits dans des cellules non compartimentées, c'est-à-dire sans séparateur poreux ou sans membrane. En milieu acide un dégagement d'oxygène peut se produire à l'anode selon l'équation (13):



La cinétique des deux dégagements gazeux (12) et (13), dépend très fortement des matériaux utilisés. Il est préférable que la surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode soit très forte, comme c'est possible à la surface de cuivre ou d'aluminium.

Dans le cas d'alliages de zinc avec des métaux comme le cobalt ou le nickel, seule la réaction (13) se produit à l'anode. En revanche, dans le cas de métaux possédant plusieurs valences, comme le fer ou le manganèse, d'autres réactions peuvent se produire à l'anode, en

particulier pour le cas du fer l'équation (14).



Il faut noter que le rendement de co-déposition d'alliages Zn/Fe, diminue avec la température et la concentration en acide [40].

L'effet de la densité de courant, dépend éventuellement du milieu électrolytique considéré, comme l'indiquent les conclusions opposées décrites dans la littérature [40, 41].

### I. 3. 1. 5. Propriétés physico-chimique et électrochimique du zinc

Les propriétés physico-chimique et électrochimique du métal de déposition choisi dans ce travail (zinc), sont regroupés dans le tableau 2 [43].

**Tableau 2 :** Propriétés physico-chimique et électrochimique du zinc.

<b>Numéro atomique</b>	27
<b>Masse atomique</b>	58,9332 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,8
<b>Masse volumique</b>	8,9g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
<b>Température de Fusion</b>	1495°C
<b>Température d'ébullition</b>	2900 °C
<b>Rayon atomique (Van der Waals)</b>	0,125nm
<b>Rayon ionique</b>	0,078 nm (+2); 0,063 nm (+3)
<b>Energie de première ionisation</b>	757 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de deuxième ionisation</b>	1666,3 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de troisième ionisation</b>	3226 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Potentiel standard</b>	- 0,28 V (Co <sup>2+</sup> / Co) ; +1,84 V (Co <sup>3+</sup> / Co <sup>2+</sup> )

### I. 3. 1. 6. Influence des paramètres de dépôt sur les processus d'électrodéposition

L'électrodéposition fournit un procédé robuste et flexible de revêtement des surfaces. Les propriétés importantes de l'électrodéposition comprennent la résistance à la corrosion, la souplesse, la consistance, la porosité, la brillance et l'adhérence du revêtement.

Toutes ces caractéristiques peuvent changer par la sélection appropriée d'un certain nombre de paramètres, comme la concentration des espèces, la densité du courant, le pH du bain électrolytique, la température et l'utilisation d'additifs électrolytiques [44].

**a) Effet de la densité du courant**

La distribution du dépôt sur la cathode est plus importante que la masse du métal déposée. A vrai dire, il faut comprendre qu'en pratique, on ne peut pas espérer à ce que des ions métalliques ne se déposent pas comme des feuilles continues d'un bord de la cathode à l'autre. Il en résulte des cassures possibles sous forme de pores, de fissures ou d'autres irrégularités. En conséquence, dans l'électrozingage, la densité de courant et sa répartition jouent un rôle important dans la détermination de la qualité du dépôt final. En effet, la densité du courant sur une cathode changera d'un point à un autre. Le courant tend à se concentrer aux bords et aux points saillants [45], comme il a tendance à être faible dans les creux et les cavités. Par conséquent, l'effet de la densité de courant sur la structure d'électrodéposition est considérable, car il module de manière significative le potentiel de la cathode. Cependant, le dégagement d'hydrogène comme réaction secondaire, se produira pareillement à la cathode [44].

**b) Effet du pH de la solution**

Le pH du bain électrolytique joue aussi un rôle primordial en raison de son influence sur l'efficacité du courant, le dégagement d'hydrogène et la précipitation d'hydroxydes. Le pH détermine le bilan de masse électrochimique et la concentration relative des différents composés formés par les espèces électroactives [44].

**c) Effet de l'agitation**

Généralement, l'agitation de la solution est nécessaire car elle augmente le transport d'ions vers le substrat et diminue l'épaisseur de la couche de diffusion. L'agitation est réalisée par des agitateurs magnétiques ou par air comprimé et celle par ultrasons est très efficace.

Ce paramètre ne change pas les propriétés du dépôt résultant, mais il modifie la densité optimale du courant à des valeurs plus grandes [44].

**d) Effet de la composition du bain électrolytique**

L'évolution ainsi que la qualité du dépôt dépendent de la concentration des ions des réactifs. La déposition à partir de solutions diluées, à un potentiel donné, résulte en des revêtements à grain plus fin et un taux du dépôt plus faible. Les cations et les anions présents dans la solution qui ne participent pas aux réactions des électrodes peuvent néanmoins influencer le processus d'électrodéposition par leur adsorption sur le substrat, par la modification de la force ionique et de la conductivité de la solution [44].

**e) Effet de l'ajout d'additifs**

La réalisation des revêtements nécessite l'ajout de faibles quantités de quelques additifs

de nature organique ou inorganique au bain d'électrolyse. Ces agents modifieront les mécanismes d'électrodéposition en affectant sélectivement le taux de germination et/ou de croissance. L'emploi d'additifs, s'exprime par la réduction de la rugosité de surface, le renforcement de la dureté, l'amélioration de la brillance et de la formation des dépôts [17].

#### **I. 4. Additifs**

Afin d'améliorer la qualité et les propriétés du revêtement, comme la micro structure, les propriétés mécaniques et électrochimiques, l'emploi d'additifs dans les bains électrolytiques est indispensable. Toutefois, les additifs peuvent influencer soit les cinétiques de réactions, soit l'adsorption réactive ou la complexation. Leur mode général d'action ne peut pas être établi, chaque additif a son propre comportement qui dépend fortement de l'environnement dans lequel il est présent [46].

##### **I. 4. 1. Principe d'action d'un additif**

Les additifs peuvent être organiques ou inorganiques, des molécules fonctionnelles ou des polymères jouant divers rôles au sein du bain électrolytique : brillanteur, affineur, nivelant, inhibiteur de corrosion...[47].

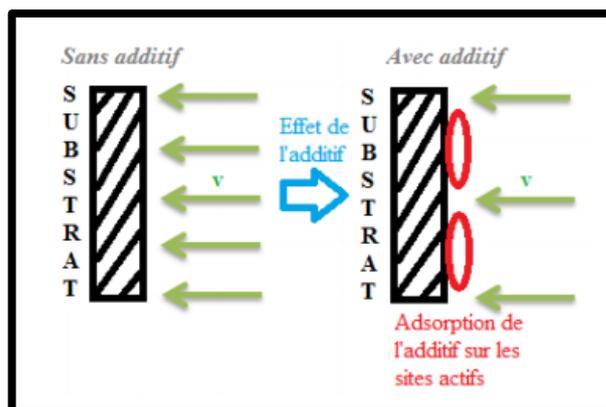
Ils sont sujets à l'adsorption à la surface du revêtement et ont l'aptitude de changer la cristallinité du métal. Ces additifs peuvent également avoir des impacts remarquables sur l'efficacité de réduction des espèces métalliques en affectant le dégagement d'hydrogène et les vitesses d'électrodéposition. Il est à rappeler que l'organisation collective des cristaux (tissu, structure dendritique) et l'organisation interne (microstructure, morphologie) de chaque cristal vont être affectées par ces changements. Par conséquent, l'aspect de surface et les propriétés macroscopiques intrinsèques des revêtements vont être affectées.

Bien que les additifs sont de grande diversité et exercent plusieurs rôles, trois types de mécanismes d'action peuvent être distingués selon Franklin :

- ✚ Blocage de surface (Schéma 5),
- ✚ Adsorption réactive (Schéma 6),
- ✚ Complexation en solution [47].

##### **I. 4. 1. 1. Blocage de surface**

Dans ce mode, l'additif vient s'adsorber sur la surface métallique en bloquant des sites de transfert de charge ; ce qui induit une modification de la surface à déposer. La réduction des ions métalliques s'effectue sur une plage plus petite, sans pour autant changer la constante de cinétique [47, 48] (Schéma 6).

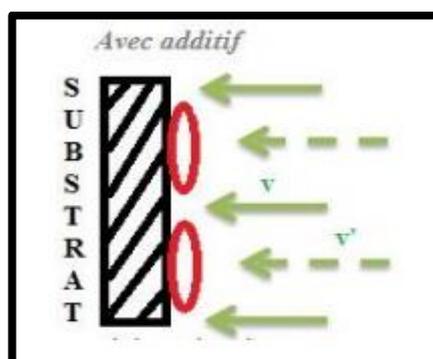


**Schéma 6** : Mécanisme d'action d'un additif par blocage des sites actifs [48].

Le mécanisme de cristallisation ne change pas, mais la quantité d'espèces électroactives réduites est une fonction directe du taux de recouvrement de l'additif. Ce paramètre lui-même dépend de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface, du potentiel imposé, du pH, de la température, etc.[47].

#### I. 4. 1. 2. Adsorption réactive

Au cours de ce mode, l'additif est adsorbé à la surface du substrat, ce qui modifie la cinétique d'interaction de certains sites (Schéma 7). L'additif agit spécialement sur la constante cinétique notée "v", soit en changeant le potentiel d'Helmholtz, soit en changeant la tension de surface à l'interface du substrat, soit par effet de catalyse [47].



**Schéma 7** : Mécanisme d'action d'un additif par adsorption réactive [48].

#### I. 4. 1. 3. Complexation

Il est possible de former un complexe entre l'espèce électroactive et l'additif, d'où la réduction de la concentration d'ions métalliques libres présents dans la solution. Ce mécanisme permet d'assister le décalage du potentiel de réduction dans le siège cathodique et ainsi augmenter la surtension et la vitesse de germination. Particulièrement, des additifs complexes

peuvent aider l'adsorption de l'ion métallique sur la surface de la cathode, servant de pont ionique et le transfert d'électrons peut alors être effectué sans l'étape de dé-complexation [47].

#### **I. 4. 2. Classification des additifs**

Les additifs peuvent être classés selon leurs effets sur les dépôts, en trois catégories : les agents mouillants, les agents affineurs-brillanteurs et les agents de nivellement [47, 48].

##### **I. 4. 2. 1. Agents mouillants**

L'utilisation d'agents tensioactifs comme additifs favorise l'ajustement de la tension superficielle de la cathode, ou le nettoyage de sa surface en éliminant les espèces obstruantes (bulles H<sub>2</sub> ou espèces organiques contaminées). Au fur et à mesure que l'additif évacue les bulles d'H<sub>2</sub>, les risques de piqûres et de son incorporation diminuent, ce qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques du revêtement. Les agents mouillants, forment une couche hydrophobe à la surface de la cathode, ce qui favorise le blocage des ions hydrophiles et les ions hydratés sont alors plus aisément réduits à la surface de la cathode [47, 48].

##### **I. 4. 2. 2. Agents affineurs-brillanteurs**

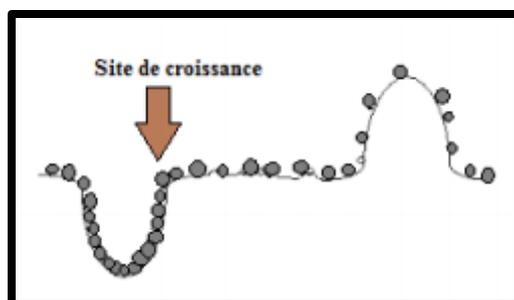
L'intervention des additifs favorise l'ajustement de la tension superficielle, soit à la surface de la cathode, soit dans la solution. En effet, certains de ces agents vont s'adsorber sur la surface de l'électrode, en permettant l'accoisement du nombre de sites de germination, ou en bloquant les sites de croissance actifs (ralentissement de la cinétique de dépôt).

Spécialement, ces affineurs-brillanteurs peuvent être des agents complexants, permettant la formation d'un complexe avec l'ion métallique et diminuant ainsi la concentration en ions métalliques libres, ce qui permet de décaler le potentiel de réduction dans le domaine cathodique et donc augmenter la surtension et la vitesse de germination afin d'obtenir un affinement de la microstructure. Cependant, ces additifs complexants peuvent, avec quelques exceptions, faciliter l'adsorption de l'ion métallique à la surface de la cathode, agissant comme un pont ionique et le transfert d'électron peut alors se faire sans l'étape de dé-complexation [47, 48].

##### **I. 4. 2. 3. Agents nivelants**

L'un des effets macroscopiques que l'additif peut fournir est l'effet nivelant (élimination des irrégularités de surface). Ces additifs peuvent bloquer quelques espaces sur la surface cathodique et surtout les points hauts de la cathode (surface convexe). Par conséquent, le métal

se dépose dans les cavités (la surface concave) car les agents de nivellement ne sont pas adsorbés dans ces creux. Il s'en suit alors un nivellement du dépôt. Ce mécanisme est illustré sur le schéma 8 [47, 48] :



**Schéma 8** : Effet nivelant des additifs dans l'activation des sites de croissance.

#### I. 4. 2. 4. Agents complexants

Un complexe métallique résulte de la fixation des liaisons covalentes des molécules neutres (minérales ou organiques) ou des ions, appelés ligands sur un ion métallique central. La fixation de la molécule ou de l'ion sur le ligand, dépend d'un arrangement géométrique ou de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands. Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation, associée très souvent à des changements de couleur (propriétés électroniques différentes).

Lors de la complexation, l'équilibre entre le métal M et le ligand L peut être représenté par l'équation suivante (14) :



et, sa constante de formation est (15) :

$$k_1 = \frac{[ML]}{[M] \times [L]} \quad (15)$$

Avec :

[ML] : concentration du complexe,

[M] : concentration du métal libre,

[L] : concentration en ligand non complexé [47].

#### I. 5. Raisin

Le raisin est le fruit engendré par la vigne qui est l'un des arbres fruitiers les plus cultivés dans le monde [49]. Les plus grands producteurs de raisin sont la France, l'Espagne et l'Italie, et environ 80 % des récoltes sont utilisées pour la production du vin [50].

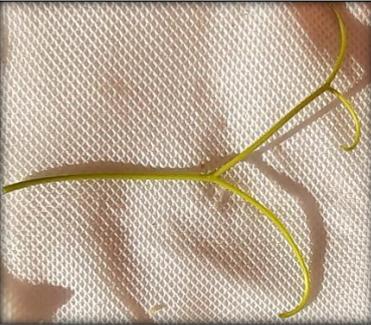
### **I. 5. 1. Composition**

Le raisin est une baie formée de trois parties (la pellicule, la pulpe et les pépins), classée dans la famille des fruits charnus à pépins. Sa grappe est composée de deux parties: la rafle (la charpente) et le fruit lui-même (grain de raisin) [51].

En plus des sucres (glucose, fructose et polysaccharides), le raisin contient à sa maturité essentiellement de l'eau. Comme pour la majorité des fruits, la large gamme de composés phénoliques que détient le raisin, lui confère de nombreuses activités biologiques bénéfiques [52]. Il est à signaler que ces composés phénoliques ont aussi un impact important sur la qualité des raisins. Par conséquent, la connaissance de ces composés est essentielle. L'origine de ces composés proviennent du métabolisme secondaire des vignes [53]. Ils se distinguent par un noyau benzénique portant un ou plusieurs groupements hydroxyles dérivant de la voie de l'acide shikimique [54]. La dénomination de ces composés repose sur la différenciation entre les composés flavonoïdes et non-flavonoïdes [55].

### **I. 5. 2. Description botanique**

La vigne est une plante grimpante, capable de se multiplier par voie sexuée, par bouturage ou par greffage. Botaniquement, la vigne est une liane, une plante vigoureuse, le fruit est une vraie baie contenant la graine à l'intérieur et la plupart des vignes sont arboricoles. Elles se caractérisent par l'habitude d'escalade, les bourgeons terminaux développant des vrilles apparemment latérales avec des inflorescences opposées aux feuilles au niveau du nœud et les étamines sont opposées aux pétales [56] (Figure 3).

		
<p><b>Feuille de vigne</b></p>	<p><b>Grappe de raisin avant maturité</b></p>	<p><b>Rameau de vigne</b></p>
		
<p><b>Tronc de vigne</b></p>	<p><b>Grappe de raisin mature</b></p>	
<p><b>Figure 3 : Différents partie de la vigne.</b></p>		

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

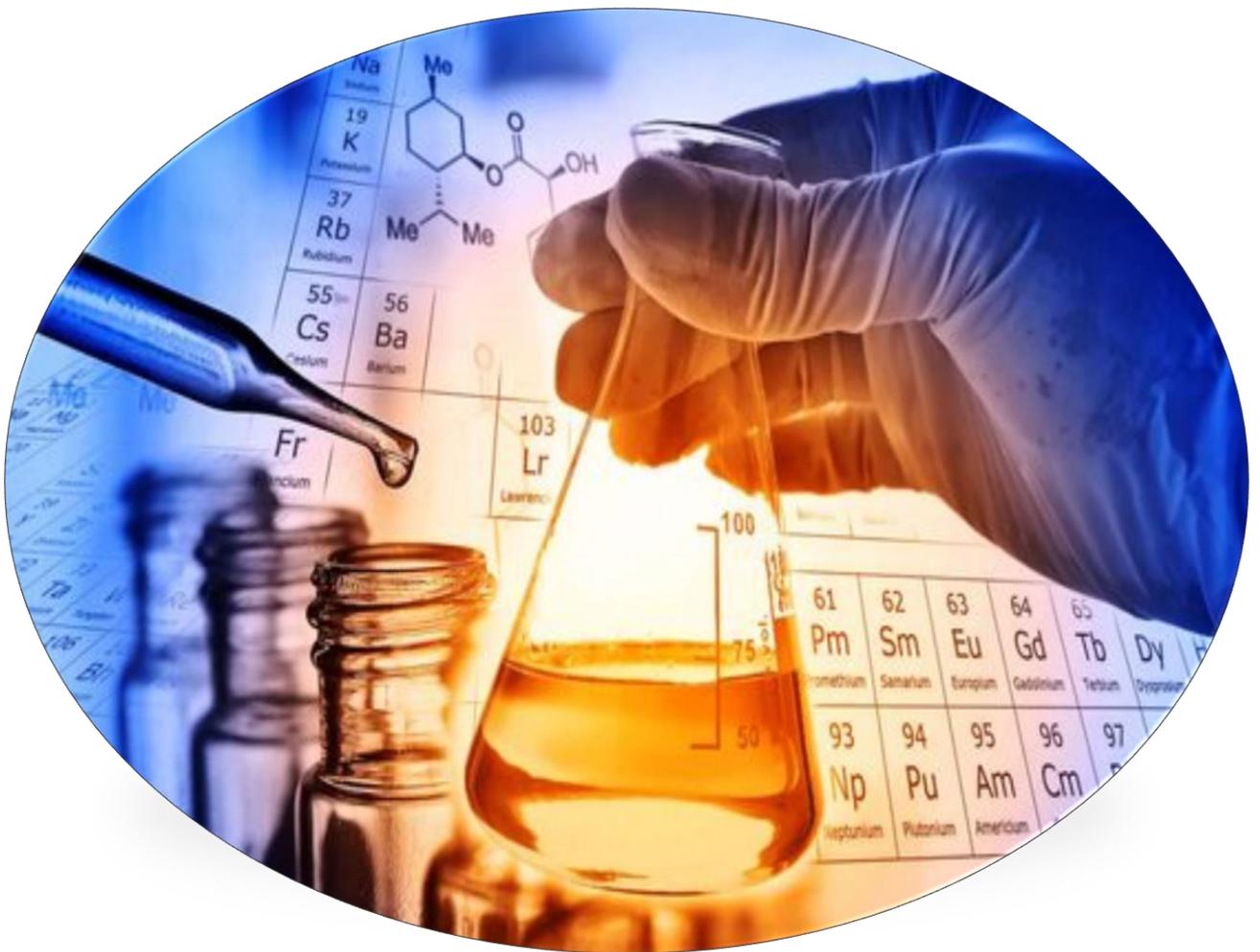
1. Cornet, A. et al. *Métallurgie mécanique: du microscopique au macroscopique*- Sciences des matériaux, Ellipses, 2006.
2. Le Coze, J. *L'acier fondu au creuset en France au 19e siècle: héritage de l'Orient et naissance des aciers spéciaux-I: Description des outils et des procédés de fusion en creuset depuis le 9e jusqu'au 20e siècle* . Matériaux Techniques, 2012, **100**(5): p. 343-366.
3. Durand-Charre, M. *La microstructure des aciers et des fontes*- Science des matériaux, EDP sciences, 2021.
4. Murry, G. *Métallurgie: métaux-alliages-propriétés: aide-mémoire*, Dunod, 2010.
5. Benzargoun, M. et al. *Etude de L'effet inhibiteur sur l'extrait de plante Calotropis Procera (Krnaka) la corrosion de L'acier X70 en milieu acide HCl 1M*. Thèse de doctorat, Université Ghardaïa, 2020.
6. Généralités, I. *Les matières décollées*. La pratique des industries mécaniques, 1966, **49**: p. 275 - 283.
7. Wouters, I. et al. *Structures en fonte, fer, acier. Les enjeux de leurs commandes*. Construire! Entre antiquité et époque contemporaine, 2019: p. 581-590.
8. Gallias, J-L. *Etude des caractéristiques physiques et chimiques de la liaison acier corrodé pâte de ciment*. Thèse de doctorat, Université Toulouse, 1992.
9. Idouhli, R. et al. *Understanding the corrosion inhibition effectiveness using Senecio anteuphorbium L. fraction for steel in acidic media*. Molecular Structure, 2021, **1228**: p. 129-478.
10. Bouali, I. *Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés: synthèse, caractérisations et applications*. Thèse de doctorat, Université Lorraine, Université Caddi Ayyad-Marrakech, 2018.
11. Landolt, D. *Corrosion and surface chemistry of metals*, CRC press, 2007.
12. Dillmann, P. et al. *Corrosion des objets archéologiques ferreux*. Corrosion Et Vieillessement, 2012: p. 29.
13. Craig, B.D. et al. *Handbook of corrosion data*, ASM international, 1994.
14. Davis, J.R. *Corrosion: Understanding the basics*, ASM International, 2000.
15. Kuznetsov, Y.I. et al. *Organic inhibitors of corrosion of metals*, Springer Science & Business Media, 1996.
16. Elsener, B. *Corrosion inhibitors for steel in concrete: state of the art report*. Construction and Building Materials, 2001. **22**(4): p. 609-622.
17. Karima, H. *Inhibition de la Corrosion D'un Acier Au Carbone Par Les Plantes Taxus Baccata Et Cedrus Atlantica Et Leurs Utilisations Comme Additives Dans Les Bains D'électrodéposition*. Thèse de doctorat, Université larbi Tebessi-Tebessa, 2020.
18. Ohtsuka, T. et al. *Electrochemistry for corrosion fundamentals*, Springer, 2018.
19. Marouf, H. *Caractérisation structurale et mécanique du joint soudé de la liaison bimétallique Acier Ordinaire E36/Acier anti-usure NAXTRA70 utilisé par l'Unité Grue de Bejaïa dans l'assemblage de la pelle chargeuse et godet d'excavation*. Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou, 2012.
20. Popov, B.N. *Corrosion engineering: principles and solved problems*, Elsevier, 2015.
21. Grosgeat, B. et al. *La corrosion*. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009.
22. Duboscq, J. *Corrosion des aciers en milieu marin: processus se déroulant dans les zones cathodiques*. Thèse de doctorat, Université de La Rochelle-france, 2019.
23. Aminot, A. et al. *Manuel des analyses chimiques en milieu marin*. CNEXO, Brest, 1983.
24. Copin-Montegut, G. *Chimie de l'eau de mer, de l'institut océanographique*. Paris, 1996.

25. Melchers, R.E. et al. *Models for the anaerobic phases of marine immersion corrosion*. Corrosion Science, 2006, **48**(7): p. 1791-1811.
26. Audisio, S. et al. *Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriasmASel, cours*. INSA, France, 1984.
27. Landolt, D. et al. *Corrosion et chimie des surfaces des métaux-Traité de matériaux*, CRC press, 1993.
28. Constantin, F. *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*. Thèse de doctorat, Université de Pitești-Roumanie, 2011.
29. Martinez, S. *Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms*. Materials Chemistry Physics, 2003, **77**(1): p. 97-102.
30. Kanani, N. *Electroplating: basic principles, processes and practice*, Elsevier, 2004.
31. Creus, J. et al. *Corrosion et protection des métaux en milieu marin*. Corrosion et vieillissement, 2013.
32. Maihatchi-Ahamed, A. *Valorisation de résidus miniers riches en fer: Conception et développement d'un procédé de production de fer électrolytique à partir de matrices complexes*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine-France, 2020.
33. Favier, A. *Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles*. Thèse de doctorat, Université de Paris Est-France, 2013.
34. Dryer, D.A. et al. *PH-dependent redox couple: Illustrating the nernst equation using cyclic voltammetry*. Chemical education, 1997, **74**(10): p. 1195-1197.
35. McCafferty, E. *Thermodynamics of corrosion: Pourbaix diagrams-Introduction to corrosion science*, Springer; 2010.
36. Gomez, E. et al. *Electrodeposition of zinc+ iron alloys: II. Relation between the stripping results and ex-situ characterization*. Electroanalytical Chemistry, 1999, **475**(1): p. 66-72.
37. Bhat, K. et al. *Electroleaching of zinc leach residues*. Hydrometallurgy, 1987, **18**(3): p. 287-303.
38. Barbosa, L. et al. *Electrodeposition of zinc-iron alloy from an alkaline bath in the presence of sorbitol*. Applied Electrochemistry, 2008, **38**(1): p. 115-125.
39. Amirat, S. et al. *Zn-Fe alloy electrodeposition from chloride bath: influence of deposition parameters on coatings morphology and structure*. MaterialsCorrosion, 2013, **64**(4): p. 328-334.
40. Yang, C. et al. *A sulphate bath for the preparation of Zn-Fe alloy coatings*. Transactions of the IMF, 2002, **80**(5): p. 161-163.
41. Kosugi, D. et al. *Effect of the addition of molybdenum on the structure and corrosion resistance of zinc-iron plating*. Coatings, 2017, **7**(12): p. 235.
42. Ando, S. *Electrodeposition behavior of Zn-Ni alloys produced from sulfate solutions at high current densities*. Materials Transactions, 2016, **57**(11): p. 1908-1914.
43. Elbakraoui, T. *Etude des propriétés structurales magnétiques et de transport des couches minces et multicouches  $CoxZn_{1-x}/(CoxZn_{1-x}/Cu; Co) n$ , préparées par électrodéposition*. Thèse de doctorat, Université de Mohammed V-Agdal, 2007.
44. Aidaoui, E. *L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés*. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2020.
45. Huang, C.A. et al. *Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr-Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath*. Surface Coatings Technology, 2009, **203**(24): p. 3686-3691.

46. Bouzidi, B. *Dépôt par électrodeposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces*. Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas-Sétif, 2018.
  47. Meudre, C. *Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec ajout d'additifs organique à base de gélatine*. Thèse de doctorat, Université de Franche Comté-france, 2015.
  48. Mentar, L. *Effets des additifs organiques sur les propriétés de films minces granulaires de Co-Cu*. Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas-Sétif, 2018.
  49. Chira, K. et al. *Les polyphénols du raisin*. *Phytothérapie*, 2008, **6**(2): p. 75-82.
  50. Kammerer, D. et al. *Polyphenol screening of pomace from red and white grape varieties (Vitis vinifera L.) by HPLC-DAD-MS/MS*. *Agricultural food chemistry*, 2004, **52**(14): p. 4360-4367.
  51. El Darra, N. *Les composés phénoliques des raisins: étude du potentiel qualitatif et des procédés émergents d'extraction*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne-France, 2013.
  52. Yang, J. et al. *Phytochemical profiles and antioxidant activities of wine grapes*. *Food Chemistry*, 2009, **116**(1): p. 332-339.
  53. Jean, B. *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales*, Lavoisier, 2009.
  54. Escarpa, A. et al. *An overview of analytical chemistry of phenolic compounds in foods*. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2001, **31**(2): p. 57-139.
  55. Fang, F. et al. *Determination of red wine flavonoids by HPLC and effect of aging*. *Food Chemistry*, 2007, **101**(1): p. 428-433.
  56. Rahali, M. *Contribution à l'analyse génétique et virale de quelques variétés de vignes cultivées à Babar, Khenchela*. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2020.
-

# CHAPITRE II

## Matériels & Méthodes



## II. 1. Matériel

### II. 1. 1. Matériel végétal

Les travaux élaborés dans ce mémoire, visent à évaluer l'efficacité, contre la corrosion, de l'acier doux de nuance E24-2 revêtu par électrozingage, en présence d'additifs d'origine naturelle. Ces additifs sont des extraits obtenus à partir des fruits secs de raisin blanc procuré du marché. L'estimation de plusieurs facteurs influençant la qualité du revêtement est envisagée dans cette étude, mais avant tout, voyons un bref rappel sur l'importance de l'arbre générant ces fruits.

#### II. 1. 1. 1. Viticulture de la vigne dans le monde

La vigne est l'une des espèces fruitières les plus cultivées dans le monde en termes de superficie et de valeur économique.

En 2007, les champs plantés de vignes dans le monde étaient estimés à 7.792 millions d'Ha et la production de raisin à 665 millions de Qx. En 2010, le vignoble présentait une large répartition, sur les cinq continents avec un étendue d'environ 8 millions d'ha et la production mondiale de ces fruits était estimée aux alentours de 12 millions de tonnes[1]. Selon l'Organisation Mondiale de la Vigne et du Vin OIV, pour l'année 2019, les plus grands producteurs étaient : l'Italie, la France, l'Espagne, l'USA et la Chine. Les quatre leaders de l'hémisphère sud étaient l'Argentine, l'Afrique du Sud, l'Australie et le Chili[2].

#### II. 1. 1. 2. Extraction

Les fruits de raisin blanc séchés (Figure1), servaient de matière végétale pour l'obtention des extraits qui vont faire l'objet de cette étude.



**Figure 1** : Photographie de fruits sec de raisin.

#### a) Extraction solide-liquide

500 g de matière végétale a subi une macération dans 1500 mL de méthanol (98 %), durant 24 heures à température ambiante. Cette opération a été répétée trois fois afin de

recupérer le maximum de principes actifs. Après chaque filtration, les filtrats obtenus sont évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif sous pression réduite à 40 °C. L'extrait brut (méthanolique) obtenu a été dilué avec 300 mL d'eau distillée bouillante pour obtenir une solution aqueuse, puis tenu au repos pendant une nuit. Cette opération est effectuée pour se débarrasser aussi bien de la chlorophylle que de la matière grasse. Les étapes d'extraction sont illustrées sur la figure 2.

	
<b>Macération</b>	<b>Filtration</b>
	
<b>Filtration sous vide</b>	<b>Solution aqueuse de l'extrait brut</b>
<b>Figure 2 : Étapes d'extraction de la matière végétale.</b>	

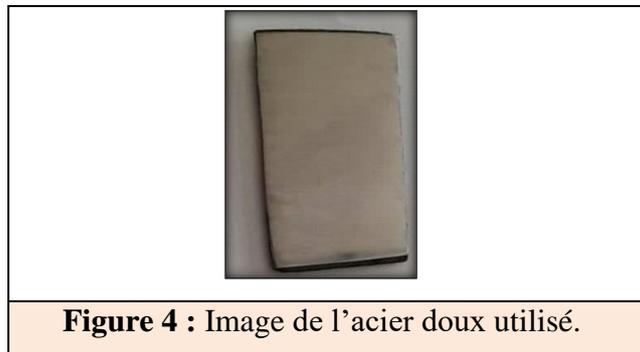
### **b) Extraction liquide-liquide**

Des extractions liquide-liquide ont été effectuées successivement avec la phase aqueuse, dans une ampoule à décanter en utilisant des solvants de polarité croissante, commençant par le dichlorométhane, puis l'acétate d'éthyle et enfin avec le n-butanol. Chaque extraction a été répétée trois fois et les fractions récupérées ont été évaporé à sec puis pesés (Figure 3).



### II. 1. 3. Matériau

Les essais effectués lors de l'électrodéposition du zinc, en présence des extraits obtenus comme additifs dans les bains électrolytiques, ont été réalisés sur un acier doux de nuance E24-2 ayant une composition chimique en % de poids (C, 0,17 ; Mn, 0,6 ; P, 0,035 ; S, 0,035 ; Si, 0,04 ; Al, 0,02 à 0,05 ; N, 0,01 ; Fe restant). Des plaques de 2 cm x 3 cm x 0.1 cm de dimension, ont été recouvertes de résine époxy en laissant une surface d'exposition (Figure 4). Les plaques ont été marquées à une extrémité de 1,5 cm de long pour la surface de dépôt du zinc.



Avant chaque expérience, les surfaces des échantillons étaient abrasées mécaniquement à l'aide de différents types de papier émeri au carbure de silicium, rincées à l'eau distillée, puis séchées.

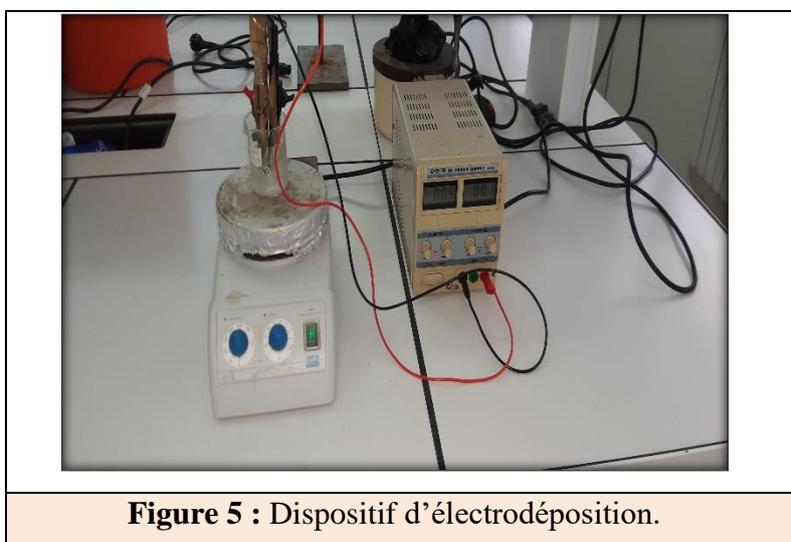
### II. 1. 4. Milieu corrosif

Afin d'évaluer l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier revêtu par le zinc, le milieu marin a été testé comme milieu agressif.

L'eau de mer utilisée a été prélevée dans la région de Boumerdès, sa salinité est de 48 g/L. Il est à noter que la distribution verticale de la salinité révèle une augmentation de ce paramètre de la surface vers le fond [3].

### II. 1. 5. Dispositif d'électrodéposition

Le revêtement des substrats en aciers a été réalisé sous agitation pendant une durée de temps bien précise, en immergeant partiellement l'échantillon et l'électrode de zinc (99.91 %) dans le bain électrolytique. L'anode de la cellule électrochimique du dispositif d'électrodéposition est représentée par le substrat, tandis que la plaque de zinc représente la cathode en laissant une distance de 1cm entre les deux pôles (Figure 5). Le poids du zinc déposé sur la surface de l'échantillon est calculé suivant le poids de l'échantillon prélevé avant et après le revêtement. À la fin du processus, les échantillons ont été nettoyés à l'eau distillée et séchés à l'air [4].



**Figure 5 :** Dispositif d'électrodéposition.

### II. 1. 6. Bains d'électrodéposition

Pour une optimisation des meilleures conditions qui offrent un meilleur dépôt avec une meilleure qualité, deux bains électrolytiques ont été testés.

#### **II. 1. 5. 1. Premier bain électrolytique**

Le mélange utilisé pour le revêtement des aciers utilisés dans ce bain est :

- + ZnCl<sub>2</sub> (3.20 g/L),
- + KCl (10 g/L),
- + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (1 g/L),
- + Différentes concentrations des extraits de raisin blanc sec allant de 0.2 g/L jusqu'à 2 g/L.

#### **II. 1. 5. 2. Deuxième bain électrolytique**

La solution de chlorure pour ce bain est :

- + ZnCl<sub>2</sub> (1 g/L),

- ✚ KCl (1 g/L),
- ✚ H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (1 g/L),
- ✚ Différentes concentrations d'extraits de raisin allant de 0.2 g/L jusqu'à 2 g/L.

## II. 2. Méthodes

### II. 2. 1. Optimisation des paramètres de revêtement

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

#### II. 2. 1. 1. Valeur du courant

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

#### II. 2. 1. 2. Effet de la composition du bain électrolytique

Pour améliorer les propriétés de dépôt, l'électrodéposition a été testée dans deux bains électrolytiques différents.

#### II. 2. 1. 3. Effet de l'agitation

Afin d'optimiser la qualité de dépôt, le rythme d'agitation qui représente un facteur affectant fortement les propriétés du revêtement a été évalué. Pour cela les essais d'électrodéposition ont été réalisés sous différents rythmes.

#### II. 2. 1. 4. Effet du pH

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

#### II. 2. 1. 5. Effet du temps

Du fait que la durée du revêtement affecte grandement le dépôt, des expériences ont été menées sur deux périodes (15 jours et 30 jours), pour optimiser le meilleur temps générant le meilleur revêtement.

**II. 2. 2. Évaluation de l'inhibition de la corrosion****II. 2. 2. 1. Étude gravimétrique**

La simplicité de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas un appareillage sophistiqué, elle ne nécessite qu'une balance analytique pour mesurer la perte en poids ( $\Delta m$ ), issu du substrat ( $s$ ), après un temps d'immersion ( $t$ ), dans une solution agressive maintenue à température ambiante (Figure 6).



**Figure 6 :** Immersion des substrats dans l'eau de mer.

La vitesse de corrosion peut être obtenue selon l'équation (1) :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{St} \quad (1)$$

et 
$$\Delta m = m_i - m_f \quad (2)$$

Où :

$m_i$  : Masse de l'échantillon en mg avant l'essai.

$m_f$  : Masse de l'échantillon en mg après l'essai.

$S$  : Surface de l'échantillon en  $\text{cm}^2$ .

$t$  : Temps d'immersion de l'échantillon dans le milieu corrosif en heure (h).

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

L'efficacité inhibitrice de corrosion peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{V_{corr}^0 - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^0} \quad (3)$$

Où :

$V_{corr}^0$  : Vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur testé.

$V_{corr}^{inh}$  : Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur testé.

Les techniques électrochimiques sont indispensables pour compléter l'évaluation de l'inhibition de la corrosion, car cette méthode ne permet pas l'acquisition des paramètres cinétiques, comme elle ne délivre pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

### II. 2. 2. 2. Étude électrochimique

#### **a) Suivi du potentiel en circuit ouvert (O.C.P)**

La réalisation du potentiel à circuit ouvert est une étape primordiale pour l'étude électrochimique, le principe général de cette technique, vise le suivi du potentiel d'abandon au repos, noté aussi potentiel libre ( $E_{ocp}$ ), en fonction du temps d'immersion d'une électrode dans un milieu agressif [4].

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte, il tend à se dissocier et à se charger électriquement, avec génération d'une double couche électrochimique comparable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps déterminé, pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend un potentiel par rapport à la solution électrolytique, nommé potentiel de corrosion. Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue, mais il peut être repéré vis-à-vis une électrode de référence. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, et renseigne sur le changement de la noblesse du métal testé. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [11,12]. Dans le cas des métaux revêtus, la surface du métal exposée à l'électrolyte est en fonction avec la perméabilité et à l'intégrité du film à l'eau et aux ions [6-8].

#### **b) Courbes de polarisation**

Le tracé des courbes de polarisation nous informe sur la cinétique de la phase la plus lente du processus global de la corrosion, qui consiste en différentes réactions initiales (transfert de charge, transfert de masse, adsorption d'espèces sur l'électrode, etc.). Étant donné que le taux de corrosion est déterminé par cette étape, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer cette vitesse [9].

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait circuler un courant via l'électrode métallique, son état stationnaire est changé et sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentiel [ $E = f(I)$  ou  $I = f(E)$ ], ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation.

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

➤ **Transfert de charge**

Lorsque la réaction se passe à l'interface de l'électrode/électrolyte sans provoquer de changement important dans la concentration des espèces électroactives dans l'électrolyte, on parle alors de transfert de charges. Ce premier cas est vérifié quand l'agitation du milieu n'a pas d'influence sur la cinétique. La relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode  $\eta$  ( $\eta = E - E_{corr}$ ), est donnée par l'équation de *Butler-Volmer* [10] :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left[ \exp\left(\frac{2.303}{\beta_c} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2.303}{\beta_a} \eta\right) \right] \quad (4)$$

Où  $I_a$  et  $I_c$  sont les densités des courants partiels anodique et cathodique,  $I_{corr}$  le courant de corrosion,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation  $\log I = f(E)$  ; avec :

$$\beta_a = \frac{2.303.RT}{\alpha nF} \text{ et } \beta_c = \frac{2.303.RT}{(1-\alpha)nF} \quad (5)$$

Où  $F$  est la constante de Faraday,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $n$  le nombre d'électrons transférés, et  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge. Dans le cas de fortes surtensions anodique ( $\eta_a$ ) ou cathodique ( $\eta_c$ ) ( $> 100$  mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable, dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel :

$$\log I = a + \frac{\eta_i}{b_i} \text{ (pour les branches anodique (i = a) et cathodique (i = c))} \quad (6)$$

Où  $a$  est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (Figure 7).

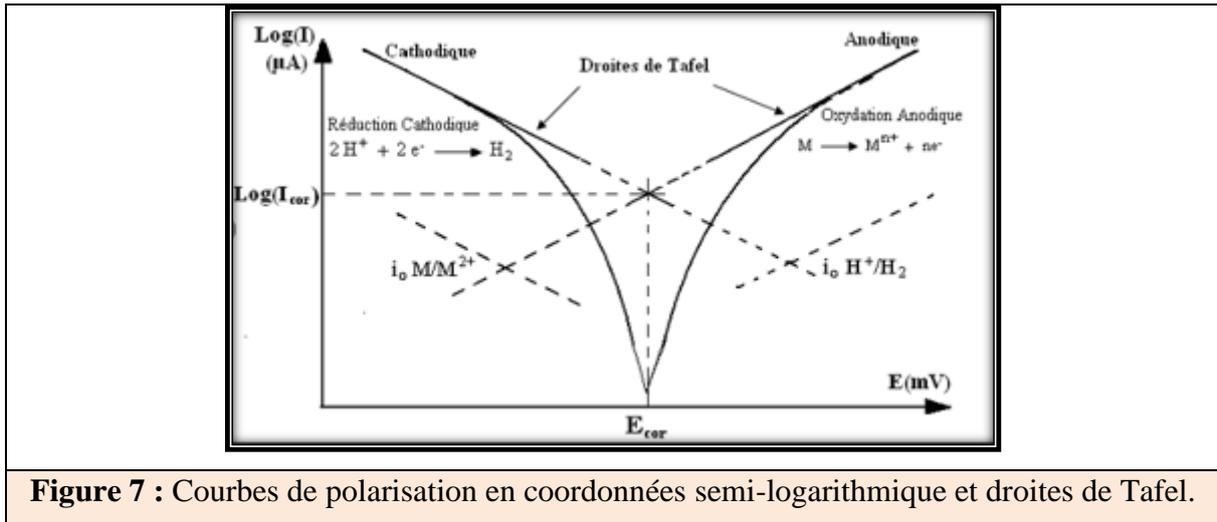


Figure 7 : Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel.

➤ **Transfert de masse**

Ce processus interfère quand la vitesse de diffusion d’une molécule ou d’un ion vers l’électrode limite la vitesse de réaction à cette électrode. Cela peut se passer en milieu aéré où la consommation d’oxygène à l’interface métal/électrolyte n’est pas totalement compensée par le flux d’oxygène dissous venant du cœur de la solution. La réaction est alors limitée par le transport de matière. À cette étape, les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion relatif à un courant limite  $I_L$  (Figure 8), le courant de corrosion est proportionnel à la quantité d’oxygène dissoute dans la solution :

$$I_{corr} = I_L = \frac{nFC_{O_2}D_{O_2}}{\delta 10^{-3}} \quad (7)$$

Avec :

$C_{O_2}$  : Concentration en oxygène dissous de la solution (mol/l).

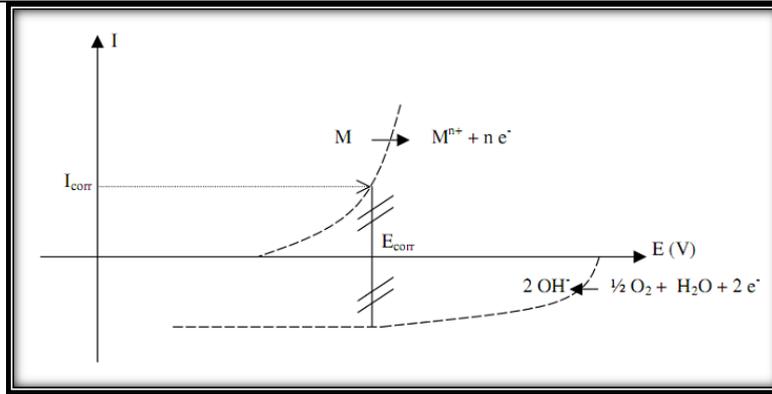
$D_{O_2}$  : Coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>/s).

$\delta$  : Épaisseur de la couche de diffusion (cm).

$n$  : Nombre d’électrons mis en jeu (coefficient stœchiométrique des électrons dans la réaction d’électrode).

$F$  : Constante de Faraday 96485 C/mol.

La vitesse de corrosion est cependant égale à la densité du courant limite de diffusion [11].



**Figure 8 :** Réaction électrochimique de la corrosion selon un processus de transfert de masse.

### ➤ Transfert mixte

Une correction de la diffusion à l'aide de la formule ci-dessous, donne une relation linéaire de type Tafel.  $I_{corr}$  est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'un transfert de charge [11].:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I'} + \frac{1}{I_L} \quad (8)$$

Où  $I$  est le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion,  $I'$  le courant corrigé de la diffusion et  $I_L$  le courant limite de diffusion.

### c) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance est une technique de mesure de la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, généralement non linéaires et non stationnaires, suite à une perturbation sinusoïdale de tension ou de courant. Pour considérer que la mesure est réalisée sur un système linéaire invariant dans le temps, il suffit d'appliquer une perturbation de très faible oscillation autour d'un point de fonctionnement alors supposé pratiquement stationnaire (système à l'équilibre). Pratiquement, il s'agit d'appliquer une perturbation sinusoïdale en potentiel [Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy (PEIS)] de quelques millivolts d'amplitude autour du potentiel d'équilibre du système.

Cette méthode fournit des informations sur les étapes initiales des phénomènes électrochimiques qui se produisent à l'interface électrode/électrolyte, et qui se déroulent en termes de circuits électriques équivalents. Ces derniers ont une impédance relative à la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode, qui peut être mesurée expérimentalement.

Les différents processus tel que le transfert de charge, la diffusion, ou l'adsorption, sont

représentés par des éléments électriques équivalents tel que la résistance, la capacité etc., et sont placés en parallèle et/ou en série dans un circuit duquel on extrait la fonction de transfert. A partir de cette fonction, on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire concorder avec les courbes expérimentales en modifiant les paramètres des composants du circuit équivalent.

En régime potentiostatique la perturbation suit l'équation :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (9)$$

Avec :  $\omega = 2\pi f$  (10)

Où :  $\omega$  représente la pulsation et  $f$  est la fréquence de la perturbation en Hertz.

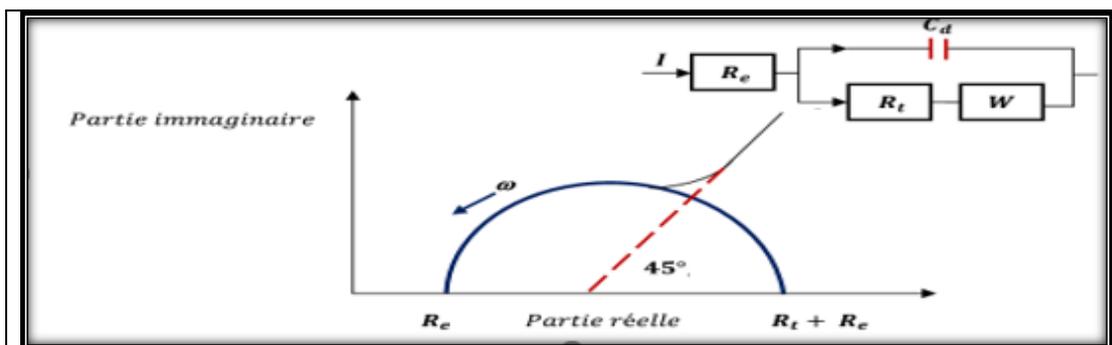
Si l'amplitude  $\Delta E$  demeure assez petite pour satisfaire la condition de linéarité, l'expression du courant sera écrite comme suite :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(\omega t + \varphi) \quad (11)$$

Les courbes d'impédance électrochimique peuvent être tracés dans le plan complexe de Nyquist en coordonnées cartésiennes en plaçant les valeurs de  $Z_{Re}(\omega)$  en abscisses et  $-Z_{Im}(\omega)$  en ordonnées. L'interprétation des diagrammes dans ce plan permet de déterminer le mécanisme de corrosion et un circuit équivalent proposé permet de les modéliser.

### ➤ Diagramme de Nyquist

Quand le transfert de masse au sein d'une couche d'épaisseur indéfinie limite l'oxydation d'un métal, 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  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (Figure 9). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie via l'électrolyte immobile. Le circuit électrique de l'impédance correspond à une capacité (celle de la double couche  $C_{dl}$ ) en parallèle avec l'impédance de diffusion (impédance de Warburg  $W$ ) connecté en série à une résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  [12].



**Figure 9 :** Représentation de l'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist.

Dans cette investigation, tous les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat Radiometer PGZ301 avec un logiciel Volta Master 4 et connecté à un ordinateur, dans une cellule classique (en verre pyrex d'une capacité de 200 mL) à trois électrodes ; une électrode de travail (substrat en acier doux revêtu), une électrode de référence au calomel saturé (ECS), et une contre-électrode inerte chimiquement (en platine).

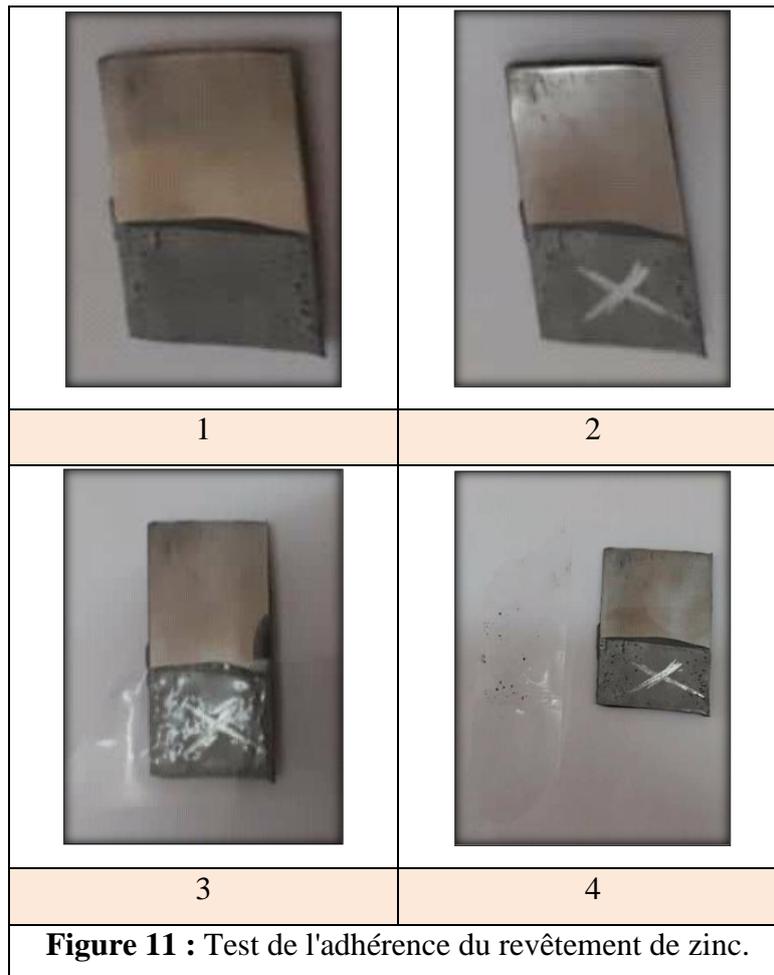
Avant la réalisation de tout essai, la cellule a été nettoyée avec de l'éthanol, rincée avec de l'eau distillée et séchée. Il est à noter qu'un bain thermostatique est utilisé pour maintenir la température de la solution à une valeur constante (Figure 10).



**Figure 10 :** Dispositif de mesures électrochimiques.

### **II. 2. 5. Adhérence du revêtement**

L'adhérence de la couche de zinc déposée sur le substrat a été examinée par la méthode ASTM D3359 [13]. Pour le test d'adhérence, un signe de "X" a été gravé sur la couche déposée et un film adhésif a été appliqué sur les surfaces revêtues, puis retiré fermement. Ce test est macroscopique et plus qualitatif (Figure 11).



### II. 2. 6. Épaisseur du revêtement

Pour la mesure de l'épaisseur de la couche de zinc déposée, plusieurs méthodes peuvent être employées telles que les méthodes microscopiques, les méthodes coulométriques, les courants de Foucault, les techniques de fluorescence X, la méthode des îlots, la méthode optipulse, etc. Dans notre étude, les valeurs de l'épaisseur ont été calculées à partir de l'équation régie par la loi d'électrolyse de Faraday.

L'épaisseur de la couche de zinc déposée a été calculée avec la relation suivante [14-17]:

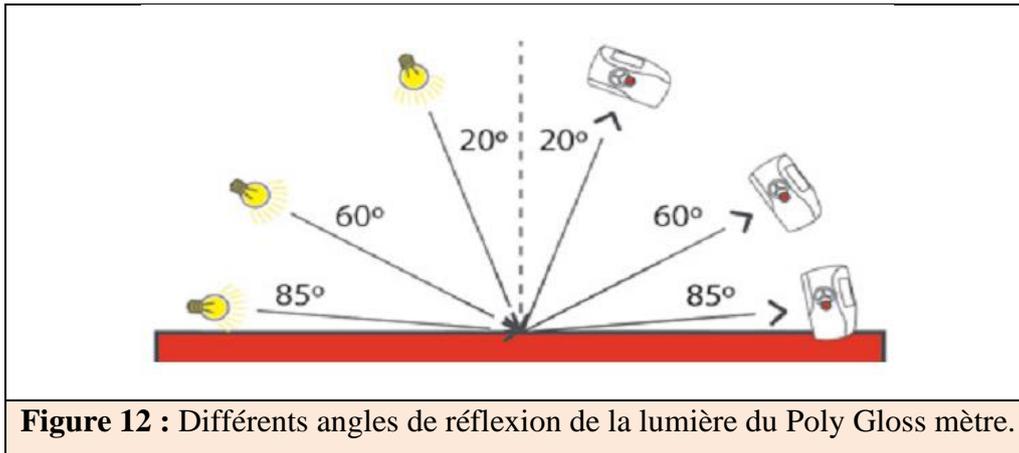
$$e = 68.72/s \quad (12)$$

**e** : L'épaisseur de la couche de zinc en ( $\mu\text{m}$ )

**s** : La surface de la couche de zinc en ( $\text{cm}^2$ )

### II. 2. 6. Mesure de la brillance

La brillance est l'une des propriétés optiques d'une surface, elle se révèle suite à la réflexion d'une lumière projetée directement sur un plan ou une surface (Figure 12).



Pour une mesure rapide, précise et surtout non destructive de la brillance des substrats revêtus, un "Poly Gloss Mètre" a été utilisé (Figure 13). La brillance est mesurée en unités de gloss (GU). Cette mesure doit être réalisée au minimum à trois endroits différents et l'écart maximum de mesure ne doit pas dépasser 5 unités, sinon deux autres mesures additionnelles sont obligatoires et le résultat final est à la moyenne de mesures obtenues.

Les angles de mesure sont de cet appareil sont : 20°, 60° et 85°. La mesure de ce paramètre répond aux normes ASTM D 523, ASTM D 2457, BS 3900, DIN EN ISO 2813 et DIN 67530.



La lecture des valeurs mesurées sur l'appareil se fait par l'angle et l'estimation de la brillance se fait en se référant au tableau 1.

**Tableau 1 : Valeurs référentielles de la brillance.**

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

### I. 2. 7. Microscope optique polarisant

Afin de mieux inspecter la morphologie des surfaces des couches déposées sur les substrats revêtus par le zinc en présence de différentes concentrations des extraits investigués, employés comme additifs dans les bains d'électrodépositions, un microscope optique polarisant "LEICA DMLP" permettant des grossissements de 4 à 50 fois (Figure 14) a été employé. Les images des différentes microstructures des surfaces étudiées sont prises à l'aide d'un capteur numérique monté sur ce microscope surmonté d'un appareil photo.



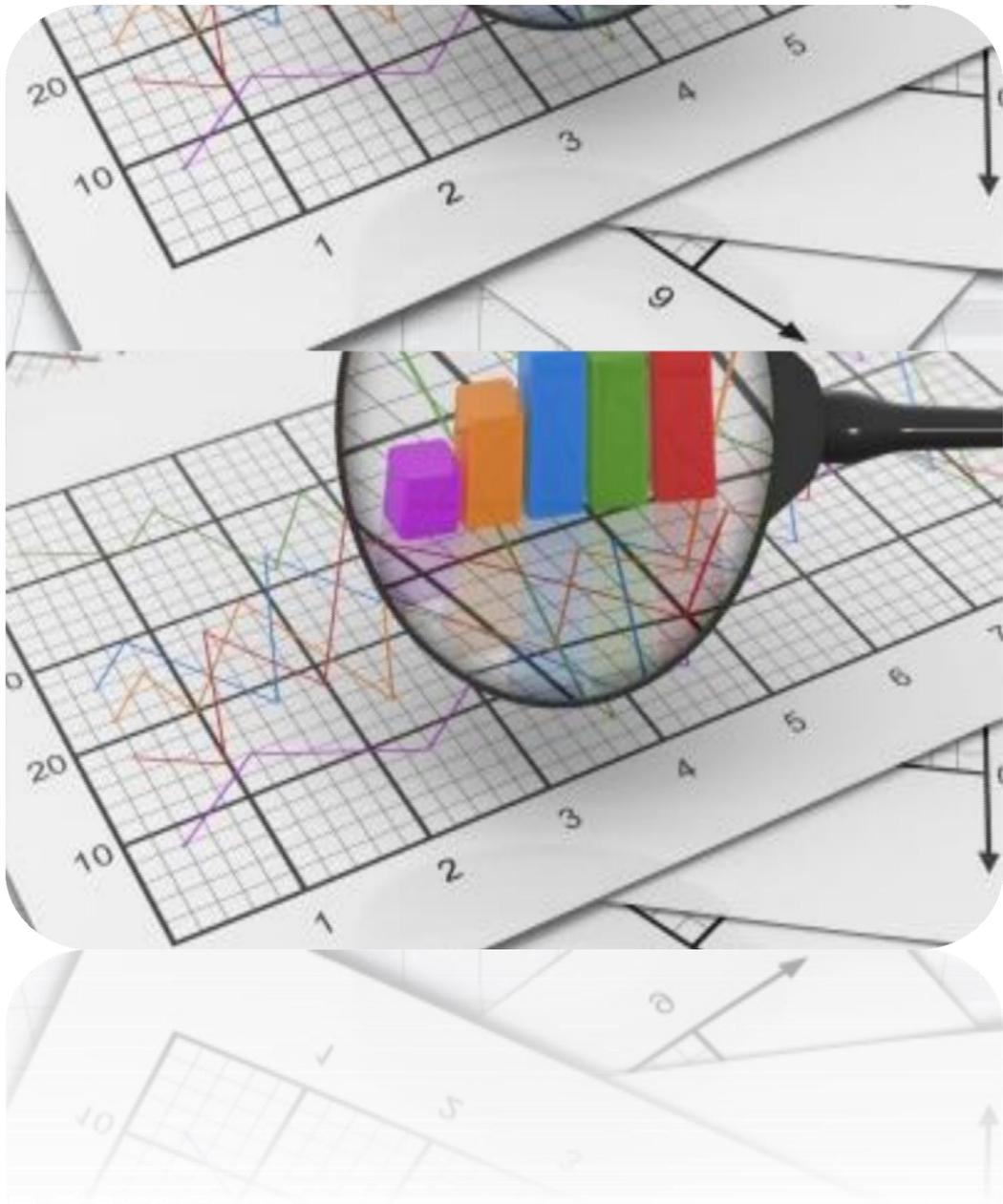
**Figure 14 :** Microscope optique polarisant.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Quénot, H. et al. *Les impacts spatiaux du changement climatique sur la viticulture dans le monde*. ISTE Editions, 2020.
2. Teil, G. *L'adaptation aux évolutions récentes des vins vue par des vignerons d'AOP, Enquête en Anjou et Alsace (France)*. Cahiers Agricultures, 2020, **29**: p. 8.
3. Lacombe, H. *Caractères hydrologiques et circulation des eaux en Méditerranée*. The Mediterranean Sea: A natural sedimentation laboratory, 1972, **2**(4): p. 323-332.
4. Karima, H. *Inhibition de la Corrosion D'un Acier Au Carbone Par Les Plantes Taxus Baccata Et Cedrus Atlantica Et Leurs Utilisations Comme Additives Dans Les Bains D'électrodeposition*. Thèse de doctorat, Université larbi Tebessi-Tebessa, 2020.
5. Aidaoui, E. *L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés*. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2020.
6. Assouli, B. *Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin*. Thèse de doctorat, Université Ibn Tofail-maroc, 2002.
7. Payan, S. *Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module*. Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2001.
8. Hernandez, L.S. et al. *Evaluation of Non-Toxic Alkyd Primers by Electrochemical Impedance Spectroscopy-Corrosion* 98, OnePetro, 1998.
9. Stansbury, E.E. et al. *Fundamentals of electrochemical corrosion*, ASM international, 2000.
10. Instruments, G. *Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement*. Gamry Instruments: Warminster, PA, USA, 2011.
11. Badea, G. et al. *Polarisation measurements used for corrosion rates determination*. Sustainable energy, 2010, **1**(1): p. 1.
12. Rahmouni, K. *Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine: étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, 2005.
13. Almeraya-Calderón, F. *Characterization of Corrosion Behavior of Painted Galvanized Steel under Accelerated Conditions*. Electrochemical Science, 2015, **10**(6): p. 4654-4665.
14. Sameh, B. et al. *Corrosion inhibition impact of Pyracantha coccinea M. Roem extracts and their use as additives in zinc electroplating: Coating morphology, electrochemical and weight loss investigations*. The Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021, **121**: p. 337-348.
15. Kanani, N. *Coating Thickness and its Measurement-Electroplating: basic principles, processes and practice*, Elsevier, 2004.
16. Mukhopadhyay, A.K. et al. *Galvanostatic deposition and electrical characterization of cuprous oxide thin films*. Thin solid films, 1992, **209**(1): p. 92-96.
17. Zaidi, S.M.J. et al. *A comparative study of the anodic alumina film thickness measured via SEM and evaluated using Faraday's Law*. Materials Research Express, 2019, **6**(4): p. 046404.

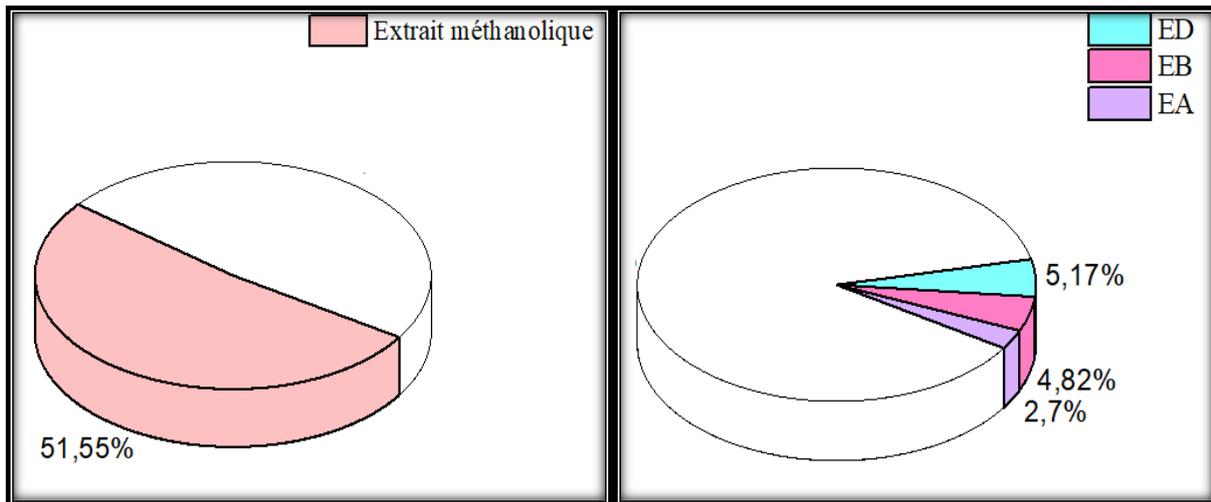
# CHAPITRE III

## Résultats & discussion



### III. 1. Rendements d'extractions

La préparation des extraits à partir des fruits secs de raisin blanc, effectuée par macération dans du méthanol, suivi de l'utilisation de solvants de polarité croissante (dichlorométhane, acétate d'éthyle et butanol), a permis d'obtenir trois extraits dont les rendements, sont représentés dans les sections ci-dessous (Figure 1) :



**Figure 1 :** Rendements d'extraction calculés en pourcentage (%).

Des rendements d'extraction variables ont été obtenus, celui de l'extrait dichlorométhanique (ED) était le plus élevé avec 5.1 %, suivi par l'extrait butanolique (EB) avec 4.8 %, puis 2.7 % pour l'extrait d'acétate d'éthyle (EA).

### III. 2. Optimisation des paramètres de revêtement

#### III. 2. 1. Valeur du courant

D'après les résultats regroupés dans le tableau 1, nous avons constaté que la valeur du courant affecte de manière importante la qualité de la couche de zinc déposée sur les substrats d'acier doux. Comme on peut le distinguer, d'après la morphologie des couches déposées, lorsque le courant était inférieur à 0.08 A, les substrats n'ont pas été bien revêtus. En revanche, quand la valeur était égale à 0.08 A, un bon revêtement était obtenu. Cependant, il est à signaler qu'aux valeurs inférieures à 0.04 A et supérieur à 0.08 A, il n'y avait plus de dépôt.

Il est important de noter qu'un bon revêtement conforme aux normes [1], nécessite une quantité suffisante de zinc déposé sur le substrat d'acier allant jusqu'à 60 g/m<sup>2</sup>. Dans ce travail, la quantité de zinc déposée sur les échantillons bien revêtus en employant une valeur de courant de 0.08 A était de 1.47g/m<sup>2</sup>.

**Tableau 1** : Évaluation de l'électrozingage de l'acier doux en variant les valeurs du courant, en présence de l'ED comme additif dans le premier bain électrolytique.

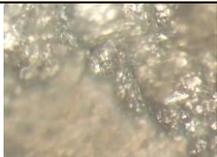
$\Delta m/s$ (g/L)	Épaisseur de la couche déposée ( $\mu m$ )	I (A)	pH	Agitation (tours/s)	[ED] (g/L)	Temps (min)	Image
0.80	8.48	0.04	5_6	2	1	30	
0.02	0.21	0.05	5_6	2	1	30	
0.16	1.72	0.06	5_6	2	1	30	
1.09	11.54	0.07	5_6	2	1	30	
1.47	15.59	0.08	5_6	2	1	30	

### III. 2. 2. Agitation

Les résultats de l'évaluation de l'effet du rythme d'agitation sur la qualité du revêtement sont regroupés dans le tableau 2.

**Tableau 2** : Évaluation de l'électrozingage de l'acier doux sous différents rythmes d'agitations, en présence de l'ED comme additif dans le premier bain électrolytique.

$\Delta m/s$ (g/L)	Épaisseur de la couche déposée ( $\mu m$ )	I (A)	pH	Agitation (tours/s)	[ED] (g/L)	Temps (min)	Image
5.45	57.64	0.08	5_6	1	1.2	30	

1.38	14.64	0.08	5_6	2	1.2	30	
1.36	14.36	0.08	5_6	3	1.2	30	
1.75	18.48	0.08	5_6	4	1.2	30	
1.54	16.33	0.08	5_6	5	1.2	30	

D'après le tableau 2, il a été constaté que le rythme d'agitation influence de façon directe la qualité des substrats revêtus. Comme il est bien clair sur les images, lorsque l'agitation était douce, le processus de dépôt du zinc sur les substrats était délicat et sans hâte, offrant un bon revêtement, surtout avec un rythme égal à 1 tours/s.

De plus, avec ce rythme d'agitation et en appliquant un courant égal à 0.08 A, la quantité de zinc déposée sur les échantillons était de 5.45 g/m<sup>2</sup>, ce qui a généré un revêtement de bonne qualité, conforme aux normes [1].

### **III. 2. 3. pH de la solution**

Les résultats de l'influence de la valeur du pH sur la qualité des couches déposées sur les échantillons d'aciers doux sont présentés dans le tableau 3.

**Tableau 3 :** Étude de l'influence du pH sur l'électrozingage de l'acier doux en présence de l'ED comme additif dans le premier bain électrolytique.

$\Delta m/s$ (g/L)	Épaisseur de la couche déposée ( $\mu m$ )	I (A)	pH	Agitation (tours/s)	[ED] (g/L)	Temps (min)	Image
1.39	14.75	0.08	5_6	1	1	30	

4.63	48.90	0.08	3_4	1	1	30	
1.54	16.03	0.08	5_6	1	1.2	30	
11.29	63.83	0.08	3_4	1	1.2	30	

En se référant aux résultats rassemblés dans le tableau ci-dessus, il a été distingué que le pH a un effet remarquable sur la qualité de dépôt du zinc sur les substrats d'acier doux utilisés. Comme il apparaît sur les images, quand le pH était entre 5 et 6, les substrats n'ont pas été bien revêtus. En revanche, quand le pH varié entre 3 et 4 c'est-à-dire lorsque la solution est acide, le revêtement était bon.

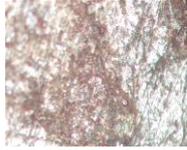
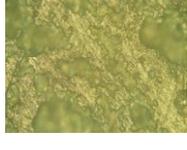
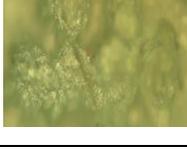
En outre, Il est à signaler qu'avec un pH acide, une agitation douce et en appliquant un courant égal à 0.08 A, la quantité de zinc déposée sur les substrats revêtus était de 11.29 g/m<sup>2</sup>, ce qui a produit un meilleur revêtement conforme aux normes [1].

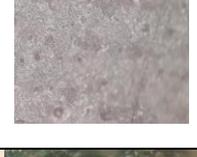
**III. 2. 4. Effet du temps et de la concentration des additifs**

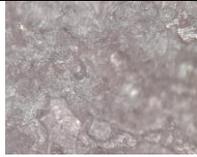
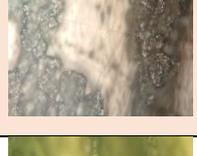
L'évaluation de la qualité de dépôt selon la durée du processus d'électrodéposition du zinc sur les échantillons d'acier doux utilisés, en variant la concentration des extraits testés comme additifs dans le bain électrolytique, a pris en compte, en plus de la morphologie, plusieurs autres critères, à savoir : l'épaisseur, la masse, l'adhérence et la brillance de la couche de zinc déposée. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 4.

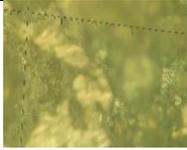
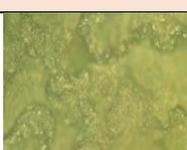
**Tableau 4 :** Paramètres de dépôt de la couche de zinc lors de l'utilisation de différentes concentrations d'extraits de raisin sec comme additifs pendant 30 et 60 min.

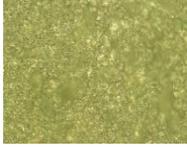
C (g/L)	Temps (min)	Épaisseur de la couche déposée (µm)	Δm/s (g/L)	Adhésion	Brillance (GU)	Qualité du dépôt	Image	Extrait
---------	-------------	-------------------------------------	------------	----------	----------------	------------------	-------	---------

<b>0</b>	30	14.87	1.40	++	0.1	Moins lisse et matte		-
	60	15.61	1.47	++	0.15	Moins lisse et matte		
<b>0.2</b>	30	15.61	1.47	++	2.4	Lisse et matte		ED
	60	24.02	2.27	+++	32.2	Lisse et semi brillante		
<b>0.4</b>	30	22.90	2.16	+++	75.1	Lisse et brillante		
	60	21.34	2.02	+++	15.6	Lisse et matte		
<b>0.6</b>	30	22.90	2.16	+++	65.6	Lisse et semi brillante		
	60	25.17	2.38	+++	12.1	Lisse et matte		
<b>0.8</b>	30	22.90	2.16	+++	16.46	Lisse et matte		
	60	22.90	2.16	+++	16.3	Lisse et matte		

<b>1</b>	30	18.3	1.73	+++	66	Lisse et semi brillante	
	60	26.43	2.5	+++	11.06	Lisse et matte	
<b>1.2</b>	30	18.37	1.73	++	12.83	Lisse et matte	
	60	20.82	1.97	+++	11.23	Lisse et matte	
<b>1.4</b>	30	28.63	2.71	+++	50.83	Lisse et semi brillante	
	60	25.83	2.44	+++	66.33	Lisse et semi brillante	
<b>1.6</b>	30	25.17	2.38	+++	27.5	Lisse et semi brillante	
	60	25.17	2.38	+++	19.9	Lisse et matte	
<b>1.8</b>	30	28.63	2.17	+++	9.7	Lisse et matte	
	60	20.82	1.97	+++	10.1	Lisse et matte	

<b>2</b>	30	31.23	2.95	+++	11.86	Lisse et matte		<b>EB</b>
	60	19.91	1.88	+++	35.8	Lisse et matte		
<b>0.2</b>	30	20.82	1.97	+++	45.8	Lisse et semi brillante		
	60	17.18	1.62	+++	30.5	Lisse et semi brillante		
<b>0.4</b>	30	17.57	1.66	++	27.9	Lisse et semi brillante		
	60	14.93	1.41	++	5.6	Lisse et matte		
<b>0.6</b>	30	18.17	1.72	+++	5.2	Lisse et matte		
	60	19.83	1.87	+++	15.74	Lisse et matte		
<b>0.8</b>	30	17.18	1.62	+++	11.6	Lisse et matte		
	60	14.93	1.41	++	4.8	Moins lisse et matte		

<b>1</b>	30	18.08	1.71	+++	36.8	Lisse et semi brillante	
	60	13.01	1.23	++	1.3	Lisse et matte	
<b>1.2</b>	30	22.98	2.17	+++	69.1	Lisse et semi brillante	
	60	23.37	2.21	+++	13.4	Lisse et matte	
<b>1.4</b>	30	16.36	1.54	+++	31.2	Lisse et semi brillante	
	60	19.08	1.80	+++	45.6	Lisse et semi brillante	
<b>1.6</b>	30	22.98	2.17	+++	42.62	Lisse et semi brillante	
	60	14.31	1.35	++	8.6	Lisse et matte	
<b>1.8</b>	30	15.61	1.47	++	40.7	Lisse et semi brillante	
	60	17.18	1.62	+++	15.2	Lisse et matte	

<b>2</b>	30	15.61	1.47	++	13.2	Lisse et matte		<b>EA</b>
	60	18.17	1.72	+++	29.8	Lisse et matte		
<b>0.2</b>	30	19.03	1.8	+++	36.14	Lisse et semi brillante		
	60	19.91	1.88	+++	15.2	Lisse et matte		
<b>0.4</b>	30	16.36	1.54	++	16.3	Lisse et matte		
	60	25,17	2.38	+++	50.43	Lisse et semi brillante		
<b>0.6</b>	30	31.23	2.95	+++	54.2	Lisse et semi brillante		
	60	14,31	1.35	++	7.8	Lisse et matte		
<b>0.8</b>	30	20.21	1.91	+++	10.5	Lisse et matte		
	60	16,36	1.54	+++	9.6	Lisse et matte		

<b>1</b>	30	22.90	2.16	+++	36.41	Lisse et semi brillante	
	60	20,82	1.97	+++	30.1	Lisse et semi brillante	
<b>1.2</b>	30	16.36	1.54	+++	46.24	Lisse et semi brillante	
	60	26,43	2.5	+++	32.4	Lisse et semi brillante	
<b>1.4</b>	30	21.47	2.03	+++	33.6	Lisse et semi brillante	
	60	15,90	1.50	+++	43.66	Lisse et semi brillante	
<b>1.6</b>	30	21.47	2.03	+++	79.2	Lisse et brillante	
	60	19,08	1.80	+++	11.1	Lisse et matte	
<b>1.8</b>	30	22.90	2.16	+++	69.5	Lisse et semi brillante	
	60	15,61	1.47	++	25.23	Lisse et semi brillante	

2	30	19.24	1.82	+++	22.76	Lisse et semi brillante	
	60	20,82	1.97	+++	10.3	Lisse et matte	

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

Comme pour les paramètres précédents et selon les réglementations ASTM A879 et ASTM B633 [1-3], la qualité du revêtement s'est améliorée lorsque le processus d'électrodéposition a duré plus longtemps (60 min), avec un rythme d'agitation de 1 tours/s, à un pH de 3 à 4 et en appliquant un courant égal à 0.08 A.

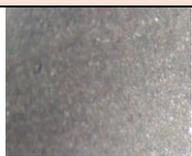
Selon les résultats du tableau 4, Il a été constaté que la surface recouverte, était généralement lisse avec moins de pores quand l'électrodéposition a durée 60 min à des concentrations bien déterminées (1.4 g/L pour l'extrait ED, 1.4 g/L pour l'extrait EB et 0.4 /L pour l'extrait EA), par rapport à celle recouverte durant 30 min (0.4 g/L pour l'extrait ED, 1.2 g/L pour l'extrait EB et 1.6 g/L pour l'extrait EA).

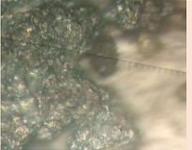
En contrepartie, les valeurs de la brillance prélevées pour les surfaces d'aciers revêtues relatives à l'aspect décoratif étaient conformes aux normes ASTM D 523, ASTM D 2457, BS 3900, NF EN ISO 2813 et DIN 67530 [4, 5]. Cette brillance était remarquable pour les substrats recouverts durant 30 min, à des concentrations de 1.6, 1.8, 2 g/L pour l'extrait EA, 1.2g /L pour l'extrait EB et 0.4g/L pour l'extrait ED, tandis que celles revêtues pendant 60 min étaient généralement matte.

### **III. 3. 5. Effet de la composition du bain électrolytique**

Toujours à la recherche des conditions opératoires permettant d'obtenir une meilleure qualité de revêtement, ainsi qu'une bonne efficacité contre la corrosion, la composition du bain électrolytique a également été estimée. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.

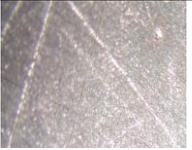
**Tableau 5 :** Paramètres de dépôt de la couche de zinc lors de l'utilisation des extraits de raisin sec comme additifs dans deux différents bains électrolytiques.

C (g/L)	Bain électrolytique	Épaisseur de la couche déposée (µm)	Δm/s (g/L)	Adhésion	Brillance (GU)	Qualité du dépôt	Image	Extrait
<b>0.2</b>	1	15.61	1.47	++	2.4	Lisse et matte		ED
	2	26,43	2.5	+++	25.6	Très lisse et semi brillante		
<b>0.4</b>	1	22.90	2.16	+++	75.1	Lisse et brillante		
	2	14,19	2.13	++	22.6	Très lisse et semi brillante		
<b>0.6</b>	1	22.90	2.16	+++	65.6	Lisse et semi brillante		
	2	20,21	1.91	+++	32.12	Très lisse et semi brillante		
<b>0.8</b>	1	22.90	2.16	+++	16.46	Lisse et matte		
	2	21,47	2.03	+++	35.02	Très lisse et semi brillante		
<b>1</b>	1	18.3	1.73	+++	66	Lisse et semi brillante		

	2	23,37	2.21	+++	55.32	Très lisse et semi brillante	
1.2	1	18.37	1.73	++	12.83	Lisse et matte	
	2	22,90	2.16	+++	20.8	Très lisse et semi brillante	
1.4	1	28.63	2.17	+++	50.83	Lisse et semi brillante	
	2	20,21	1.91	+++	12.3	Très lisse et matte	
1.6	1	25.17	2.38	+++	27.5	Lisse et semi brillante	
	2	22,31	2.11	+++	24.03	Très lisse et semi brillante	
1.8	1	28.63	2.71	+++	9.7	Lisse et matte	
	2	19,52	1.84	+++	17.4	Très lisse et matte	
2	1	31.23	2.95	+++	11.86	Lisse et matte	

	2	22,98	2.17	+++	22.45	Très lisse et semi brillante		EB
0.2	1	20.82	1.97	+++	45.8	Lisse et semi brillante		
	2	21,81	2.06	+++	61.23	Très lisse et semi brillante		
0.4	1	17.57	1.66	++	27.9	Lisse et semi brillante		
	2	20,82	1.97	+++	42.53	Très lisse et semi brillante		
0.6	1	18.17	1.72	+++	5.2	Lisse et matte		
	2	18,37	1.73	+++	5.1	Très lisse et mate		
0.8	1	17.18	1.62	+++	11.6	Lisse et matte		
	2	24,54	2.32	+++	34.23	Très lisse et semi brillante		
1	1	18.08	1.71	+++	36.8	Lisse et semi brillante		

	2	22,90	2.16	+++	43.23	Très lisse et semi brillante	
1.2	1	22.98	2.17	+++	69.1	Lisse et semi brillante	
	2	12,49	1.18	++	33.03	Très lisse et semi brillante	
1.4	1	16.36	1.54	+++	31.2	Lisse et semi brillante	
	2	12,44	1.17	+++	1.6	Très lisse et matte	
1.6	1	22.98	2.17	+++	42.62	Lisse et semi brillante	
	2	17,35	1.64	+++	38.06	Très lisse et semi brillante	
1.8	1	15.61	1.47	++	40.7	Lisse et semi brillante	
	2	20,21	1.91	+++	18.09	Très lisse et matte	
2	1	15.61	1.47	++	13.2	Lisse et matte	

	2	22,90	2.16	+++	17.26	Très lisse et matte		
<b>0.2</b>	1	19.03	1.8	+++	36.14	Lisse et semi brillante		
	2	29,74	2.81	+++	53.20	Très lisse et semi brillante		
<b>0.4</b>	1	16.36	1.54	++	16.3	Lisse et matte		
	2	16,44	1.55	++	2.3	Très lisse et matte		
<b>0.6</b>	1	31.23	2.95	+++	54.2	Lisse et semi brillante		
	2	22,90	2.16	+++	29.53	Très lisse et semi brillante		
<b>0.8</b>	1	20.21	1.91	+++	10.5	Lisse et matte		
	2	22,90	2.16	+++	48.9	Très lisse et semi brillante		
<b>1</b>	1	22.90	2.16	+++	36.41	Lisse et semi brillante		<b>EA</b>

	2	22,60	2.13	+++	15.7	Très lisse et matte	
1.2	1	16.36	1.54	+++	46.24	Lisse et semi brillante	
	2	21,34	2.02	+++	26.8	Très lisse et semi brillante	
1.4	1	21.47	2.03	+++	33.6	Lisse et semi brillante	
	2	21,81	2.06	+++	19.23	Très lisse et matte	
1.6	1	21.47	2.03	+++	79.2	Lisse et brillante	
	2	19,91	1.88	+++	9.8	Très lisse et matte	
1.8	1	22.90	2.16	+++	69.5	Lisse et semi brillante	
	2	19,91	1.88	+++	47.05	Très lisse et semi brillante	
2	1	19.24	1.82	+++	22.76	Lisse et semi brillante	

	2	22,90	2.16	+++	50.01	Très lisse et semi brillante		
--	---	-------	------	-----	-------	------------------------------------	---	--

D'après les résultats notés dans le tableau 5 et selon les réglementations ASTM A879 et ASTM B633[1-3], il a été constaté que la qualité du dépôt obtenu dans le deuxième bain électrolytique était meilleure comparée à celle du premier. Ainsi, les meilleures valeurs d'adhérence et de masse déposée, étaient notée à une concentration de 1 g/L pour l'extrait ED, 0.2 g/L pour l'extrait EB et 0.2 g/L pour l'extrait EA.

Concernant la surface recouverte, elle a été généralement très lisse et bien revêtue avec moins de pores dans le deuxième bain électrolytique par rapport à celle recouverte dans le premier. D'après la morphologie de ces surfaces, il a été bien confirmé que les meilleurs revêtements (nucléation et croissance) étaient à ces concentrations, alors qu'une diminution de la masse déposée, de l'épaisseur résulte lors du dépassement de ces concentrations, confirmant que ces paramètres atteignaient une valeur maximale pour ces concentrations puis diminuent, indiquant que, soit les sites d'adsorption à la surface de la cathode sont saturés par les additifs, qui produisent une diminution de la vitesse de nucléation, soit qu'une complexation des additifs en solution a été produite [6].

Les valeurs relevées pour la brillance des surfaces des aciers revêtus étaient conformes aux normes ASTM D 523, ASTM D 2457, BS 3900, NF EN ISO 2813 et DIN 67530[4, 5]. Une semi-brillance était remarquée pour la majorité des substrats recouverts dans le deuxième bain électrolytique, tandis que pour le premier, la brillance a été notée surtout pour l'extrait d'acétate d'éthyle pour une concentration de 1.6, 1.8 et 2 g/L.

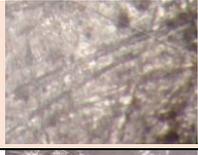
### III. 4. Évaluation de l'inhibition de la corrosion par l'ajout d'additifs naturels dans les bains électrolytiques

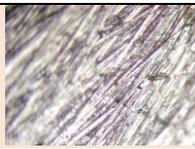
#### III. 4. 1. Étude gravimétrique

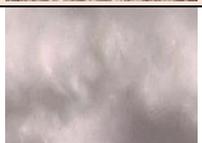
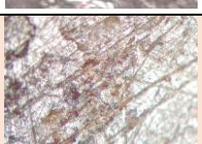
Afin d'évaluer la résistance à la corrosion des substrats revêtus, une étude par gravimétrie a été effectuée. Une surface précise de l'échantillon d'acier revêtu pendant 30 et 60 min, dans les bains électrolytiques, contenant différentes concentrations des extraits, a été immergée dans l'eau de mer, durant une période de 30 jours pour les substrats revêtus pendant 30 min et 60 min. Le prélèvement des valeurs de la perte en poids a été effectué chaque cinq jours.

Le tableau 6 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence des extraits testés séparément comme additifs dans les bains électrolytiques.

**Tableau 6 :** Influence de la concentration des extraits investigués sur la vitesse de corrosion de l'acier doux et sur l'efficacité inhibitrice du revêtement.

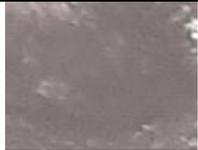
Temps Extrait	[C] g/L	Temps de revêtement	5		10		15		20		25		30		Image
			V (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)	V (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)	V (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)	V (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)	V (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)	V (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)	
/	/	/													/
Acier non revêtu	/	/	0.2587	/	0.1511	/	0.1589	/	0.1246	/	0.1063	/	0.0889	/	
Acier revêtu sans additif	0	30	0.2351	/	0.1367	/	0.1187	/	0.1125	/	0.0968	/	0.0809	/	
		60	0.2169	/	0.1067	/	0.1003	/	0.1103	/	0.0887	/	0.0796	/	
ED	0.2	30	0.2246	4.46	0.1154	15.5	0.1266	11.65	0.1016	9.68	0.0885	8.57	0.0108	86.65	

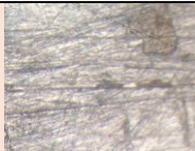
		60	0.1212	44.12	0.0760	28.77	0.0690	42.64	0.1074	43.88	0.0817	49.34	0.0743	49.94	
	0.4	30	0.0182	92.25	0.0101	92.61	0.0111	92.25	0.0206	81.68	0.0100	89.66	0.0173	78.61	
		60	0.0112	94.83	0.0096	91.00	0.0071	94.09	0.0185	90.33	0.0558	74.69	0.0467	75.21	
	0.6	30	0.1027	56.31	0.0515	62.32	0.0404	71.80	0.0430	61.77	0.0106	89.04	0.0314	61.18	
		60	0.0488	77.50	0.0315	70.47	0.0255	78.80	0.0149	92.21	0.0340	84.58	0.0392	79.19	
	0.8	30	0.0857	63.54	0.0516	62.25	0.0399	72.15	0.0460	59.11	0.0320	66.94	0.0489	39.55	
		60	0.0870	59.88	0.0489	54.17	0.0362	69.90	0.0410	78.57	0.0415	81.15	0.0626	66.77	

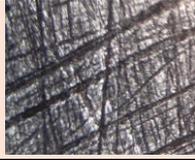
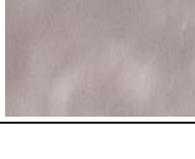
	1	30	0.0075	96.80	0.0069	94.95	0.0650	54.64	0.0514	54.31	0.0596	38.42	0.0158	80.46	
		60	0.0054	97.51	0.0043	95.97	0.0075	93.76	0.0479	74.97	0.0495	77.55	0.0417	40.71	
	1.2	30	0.0121	94.85	0.0162	88.14	0.0632	55.89	0.0536	52.35	0.0502	48.14	0.0111	86.27	
		60	0.1143	47.30	0.0697	34.67	0.0439	63.50	0.0583	69.54	0.0505	77.09	0.0558	70.38	
	1.4	30	0.1070	54.48	0.0240	82.44	0.0286	80.04	0.0278	75.28	0.0083	91.42	0.0271	66.50	
		60	0.0526	75.74	0.0298	72.07	0.0317	73.64	0.0144	92.47	0.0499	77.36	0.0421	77.65	
	1.6	30	0.1666	29.13	0.0869	36.43	0.0664	53.66	0.0595	47.11	0.0084	91.32	0.0420	48.08	

		60	0.0873	59.75	0.0482	54.82	0.0338	71.90	0.0131	93.15	0.0139	94.10	0.0146	92.25	
		1.8	30	0.1090	53.63	0.0570	58.30	0.0438	69.43	0.0419	62.75	0.0075	92.25	0.0292	63.90
	60		0.0803	62.97	0.0410	61.57	0.0400	66.74	0.0392	79.51	0.0392	82.22	0.0338	82.05	
	2	30	0.0011	99.53	0.0020	98.53	0.0079	94.48	0.0142	87.37	0.0069	92.87	0.0105	87.02	
		60	0.0018	99.91	0.0025	97.65	0.0022	98.17	0.0114	94.04	0.0365	83.44	0.0325	82.74	
	<b>EB</b>	0.2	30	0.0238	89.87	0.0130	82.58	0.1205	15.91	0.0958	14.84	0.0806	16.73	0.0715	11.61
60			0.0184	91.51	0.0101	90.53	0.0144	88.02	0.0317	81.66	0.0255	88.43	0.0218	88.42	

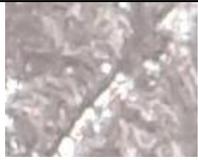
	0.4	30	0.0062	97.36	0.0036	95.46	0.0611	57.36	0.0543	51.73	0.0541	44.11	0.0452	44.12	
		60	0.0070	96.77	0.0043	95.97	0.0062	94.84	0.0234	87.72	0.0192	91.29	0.0162	91.40	
	0.6	30	0.0119	94.93	0.0063	91.29	0.0699	51.22	0.0572	49.15	0.0588	39.25	0.0021	97.40	
		60	0.0091	95.80	0.0077	92.98	0.0120	90.02	0.0284	85.16	0.0228	89.65	0.0191	89.86	
	0.8	30	0.0007	99.70	0.0679	99.48	0.0783	45.35	0.0738	34.40	0.0594	38.63	0.0391	51.66	
		60	0.0032	98.52	0.0034	96.81	0.0091	92.43	0.0156	91.84	0.0132	94.02	0.0231	87.73	
	1	30	0.0126	94.64	0.0356	90.78	0.0572	60.08	0.0480	57.33	0.0440	54.54	0.0286	64.64	

		60	0.0003	99.86	0.0017	98.40	0.0086	92.85	0.0238	87.56	0.0193	91.24	0.0193	89.75	
	1.2	30	0.0805	65.75	0.0543	41.11	0.0962	32.86	0.0761	32.35	0.0685	29.23	0.0710	12.23	
		60	0.0456	78.97	0.0406	61.94	0.0429	64.33	0.0426	77.74	0.0276	87.48	0.0176	90.65	
	1.4	30	0.0323	86.26	0.0250	76.37	0.0937	34.61	0.0737	34.48	0.0648	33.05	0.0542	33.00	
		60	0.0125	94.23	0.0085	92.03	0.0059	95.09	0.0185	90.33	0.0149	93.24	0.0146	92.25	
	1.6	30	0.0121	94.85	0.0321	91.14	0.0245	82.90	0.0225	80	0.0257	73.45	0.0207	74.41	
		60	0.0319	85.29	0.0260	75.63	0.0291	75.81	0.0477	75.07	0.0380	82.76	0.0302	83.97	

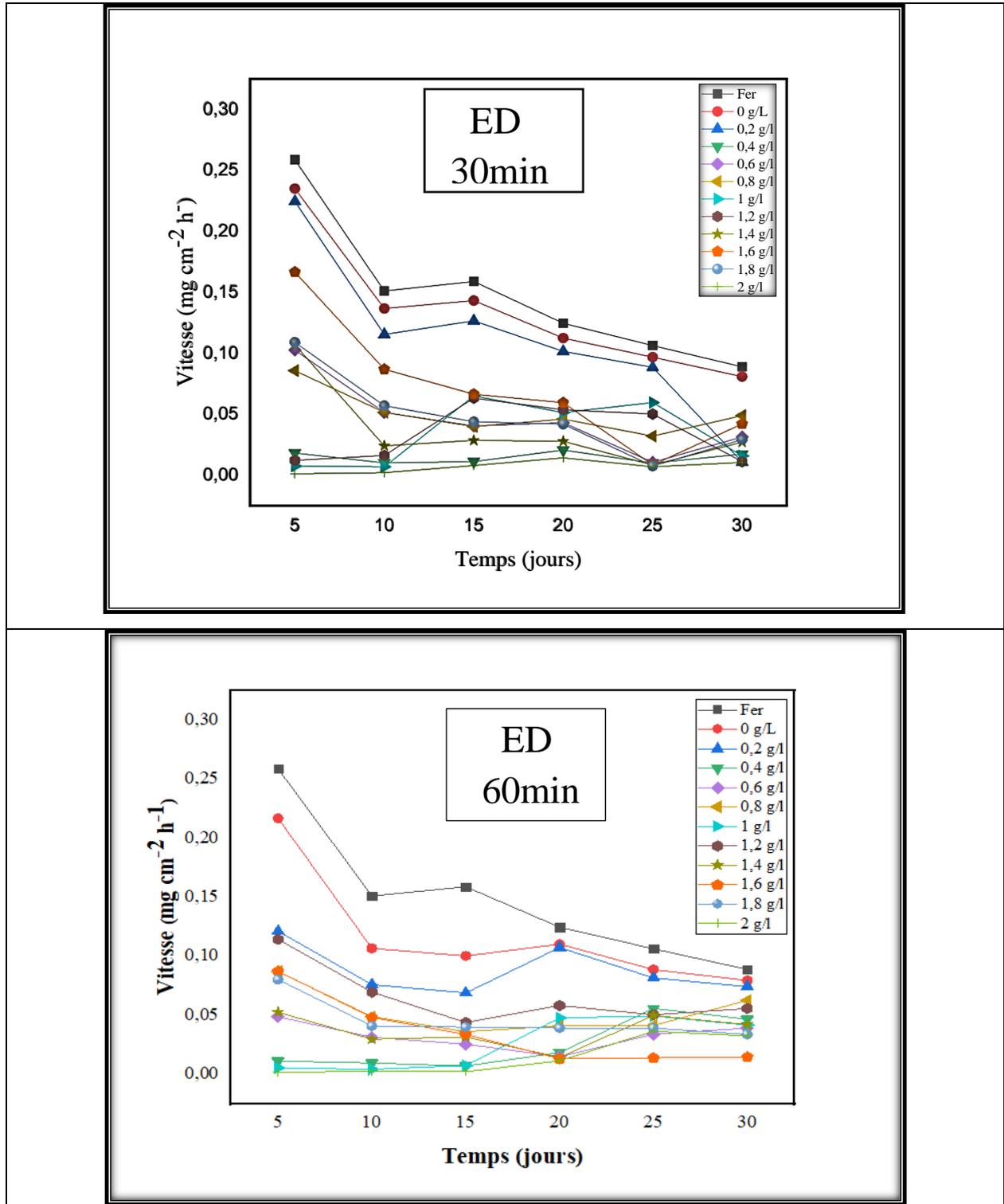
	1.8	30	0.0388	83.49	0.0732	71.61	0.1084	24.35	0.0821	27.02	0.0710	26.65	0.0604	25.33	
		60	0.0466	78.51	0.081	54.92	0.0655	45.55	0.0525	72.57	0.0428	80.58	0.0383	79.70	
	2	30	0.0128	94.55	0.0496	90.63	0.0969	32.37	0.0757	32.71	0.0704	27.27	0.0572	29.29	
		60	0.0087	95.98	0.0125	88.28	0.0158	86.86	0.0802	58.09	0.0715	67.57	0.0632	66.45	
EA	0.2	30	0.0115	95.10	0.0067	95.09	0.0150	89.53	0.0196	82.57	0.0199	79.44	0.0178	77.99	
		60	0.0605	72.10	0.0194	67.10	0.0250	79.21	0.0850	55.59	0.0646	70.90	0.0641	65.83	
	0.4	30	0.0108	95.40	0.0058	95.75	0.0045	96.85	0.0081	92.8	0.0115	88.11	0.0104	87.14	

		60	0.0285	86.86	0.0081	85.00	0.0130	89.19	0.0988	48.38	0.0758	65.62	0.0675	64.03	
	0.6	30	0.0046	98.04	0.0048	96.48	0.0060	95.81	0.0073	93.51	0.0112	88.42	0.0117	85.53	
		60	0.0326	84.97	0.0105	82.94	0.0158	86.86	0.0491	74.34	0.0407	81.15	0.0310	83.36	
	0.8	30	0.0375	84.04	0.0216	84.19	0.0147	89.74	0.0155	86.22	0.0155	83.98	0.0148	81.70	
		60	0.0607	72.01	0.0167	68.97	0.0247	79.46	0.0290	84.84	0.0221	89.97	0.0196	83.40	
	1	30	0.0890	62.14	0.0529	61.30	0.0369	74.24	0.0330	70.66	0.0299	69.11	0.0253	68.72	
		60	0.0200	90.77	0.0091	83.38	0.0126	89.52	0.0642	66.45	0.1400	36.50	0.1090	42.05	

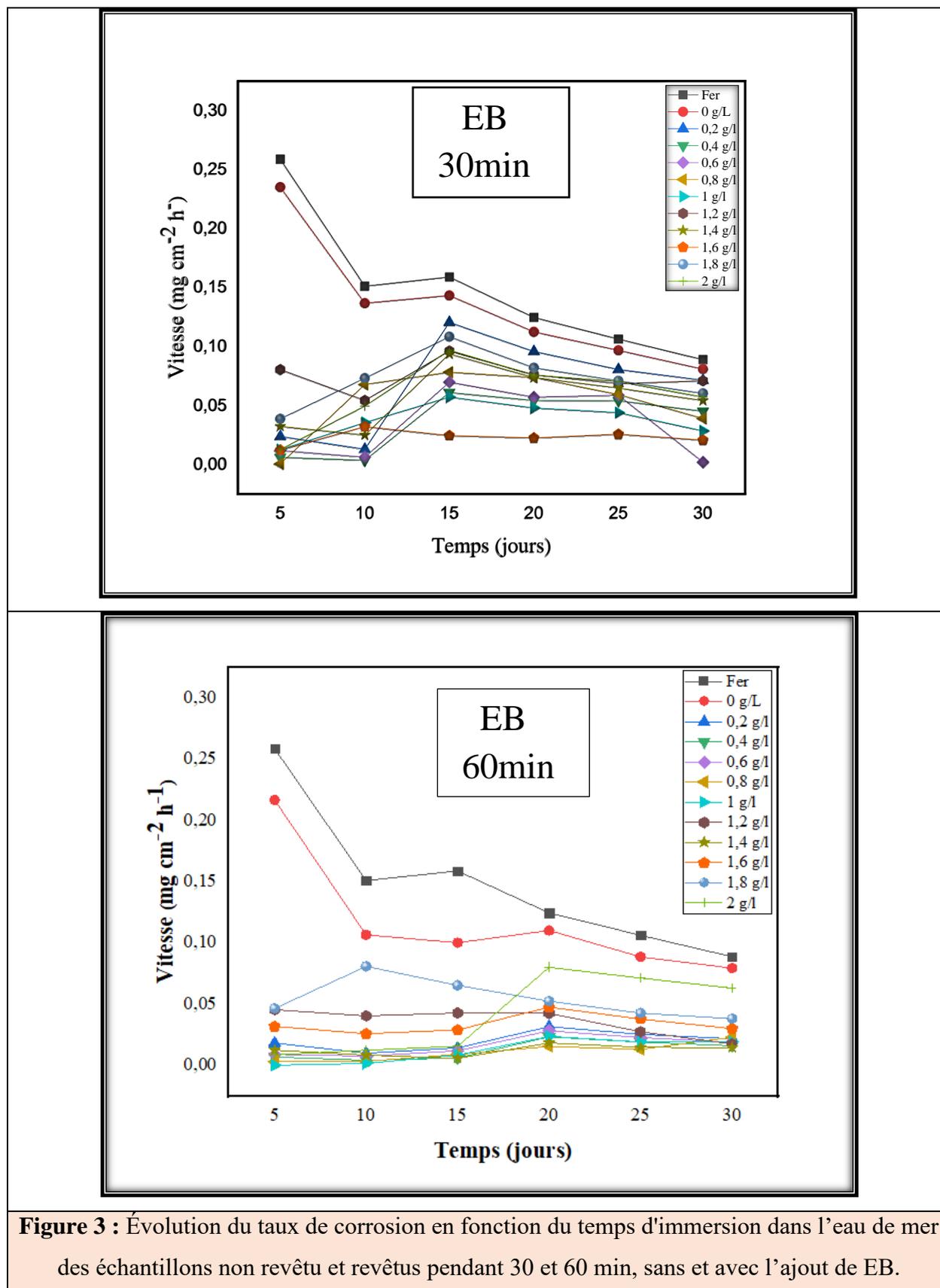
	1.2	30	0.0099	95.78	0.0070	94.87	0.0070	95.11	0.0098	91.28	0.0138	85.74	0.0116	85.66	
		60	0.0075	96.54	0.0027	94.75	0.0070	94.18	0.0185	90.33	0.0180	91.83	0.0126	93.11	
	1.4	30	0.1233	47.55	0.0675	50.62	0.0455	68.24	0.0390	65.33	0.0334	65.49	0.0297	63.28	
		60	0.0041	98.10	0.0019	97.00	0.0041	96.59	0.0191	90.02	0.1089	50.61	0.1071	43.06	
	1.6	30	0.0064	97.27	0.0232	83.02	0.0189	86.81	0.0192	82.93	0.0209	78.40	0.0189	76.63	
		60	0.0003	99.86	0.0010	98.40	0.0021	98.25	0.0392	79.51	0.0355	83.90	0.0324	82.62	
	1.8	30	0.0170	92.76	0.0068	95.02	0.0111	92.25	0.0097	91.37	0.0127	86.88	0.0111	86.27	

		60	0.0431	80.12	0.0123	78.25	0.0169	85.95	0.0161	91.58	0.0414	81.22	0.0011	97.76	
	2	30	0.0289	87.70	0.0146	89.31	0.0137	90.43	0.0303	73.06	0.0320	66.94	0.0310	61.68	
		60	0.0007	99.67	0.0009	98.40	0.0031	97.42	0.0115	93.99	0.0613	72.19	0.0550	70.65	

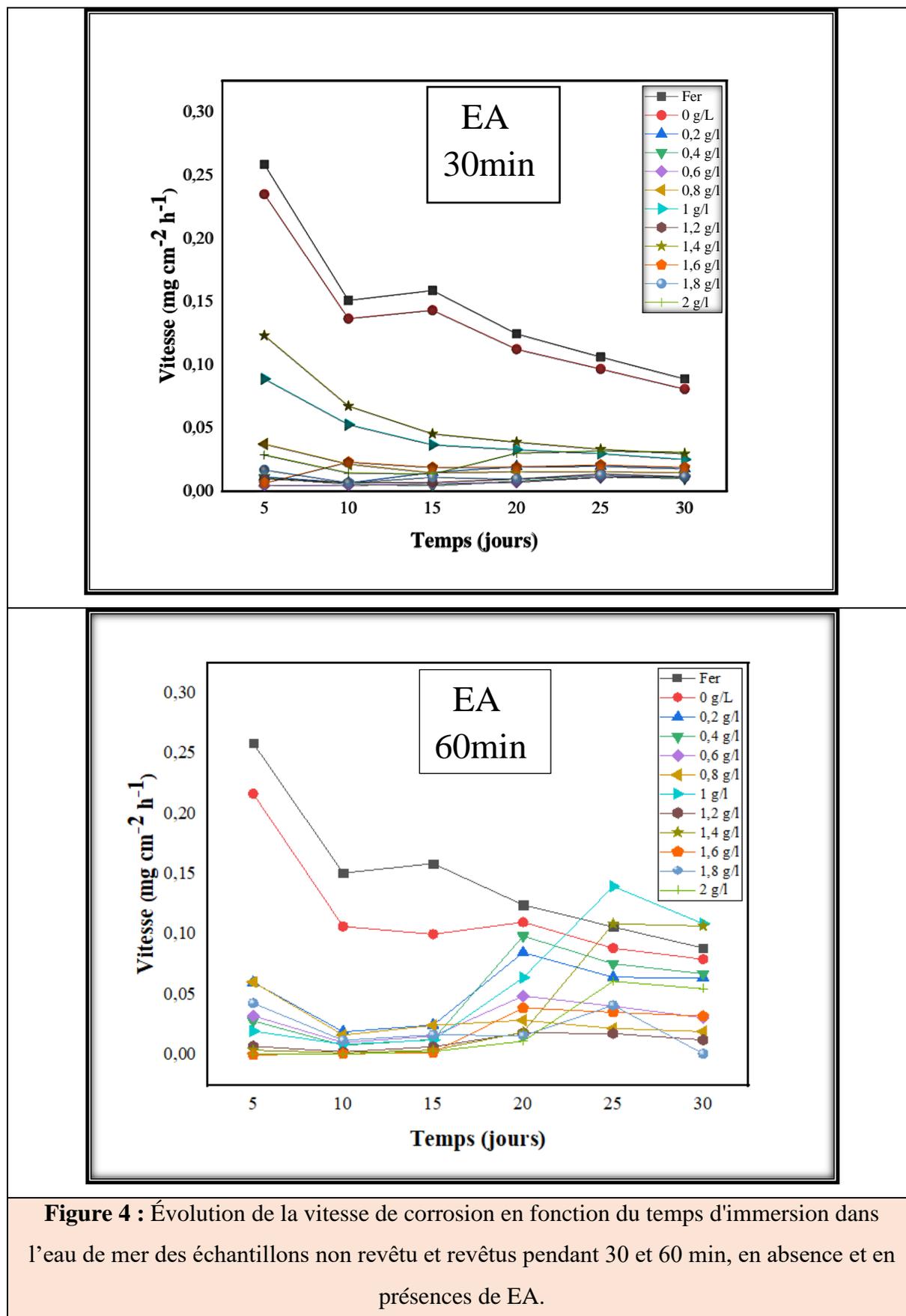
Les figures 2, 3 et 4 exhibent l'évolution de la vitesse de corrosion des échantillons investigués en fonction du temps.



**Figure 2 :** Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer des échantillons non revêtu et revêtus pendant 30 et 60 min, sans et avec l'addition de ED.



**Figure 3 :** Évolution du taux de corrosion en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer des échantillons non revêtu et revêtus pendant 30 et 60 min, sans et avec l'ajout de EB.



En se référant au tableau 6, il a été remarqué que les substrats revêtus pendant 30 min avec l'ajout d'additifs dans les bains électrolytiques étaient plus résistants à la corrosion que ceux revêtus en leurs absences. Il est à noter aussi qu'après 30 jours d'immersion dans l'eau de mer, les échantillons revêtus sans additifs ont enregistré les plus grandes valeurs de vitesse de corrosion ( $0.0809 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  et  $0.0796 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , pour les revêtements qui ont durés 30 min et 60 min successivement), alors que ces valeurs étaient comprises entre  $0.0021 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  et  $0.0715 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  et entre  $0.0011 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  et  $0.0417 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , pour les substrats revêtus après l'ajout des extraits comme additifs, pendant 30 et 60 min successivement. On note également que le meilleur résultat était obtenu pour l'extrait de l'acétate d'éthyle, que ce soit pendant 30 ou 60 min.

### **III. 3. 2. Études électrochimiques**

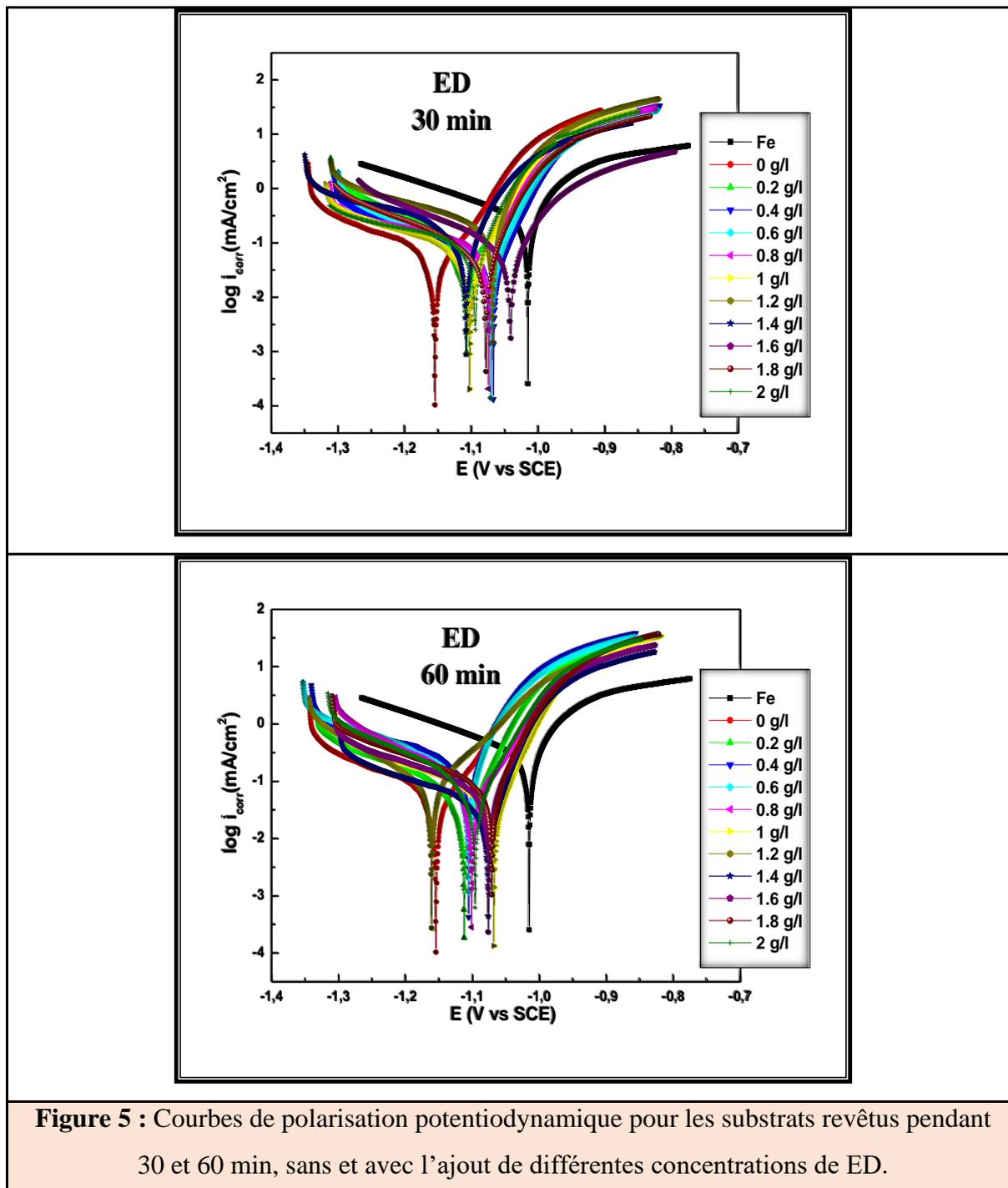
#### **III. 3. 2. 1. Mesures de polarisation potentiodynamiques**

Afin d'évaluer la résistance à la corrosion de l'acier doux revêtu par le zinc en présence des extraits étudiés, comme additifs dans les bains de chlorures, dans l'eau de mer comme milieu corrosif à température ambiante, des mesures de polarisation potentiodynamiques ont été réalisées. Ces mesures ont été appliquées dans la gamme de potentiel de  $\pm 250 \text{ mV}$ , à une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV/s}$ . La porosité des surfaces revêtues a été calculée à partir de la relation suivante :

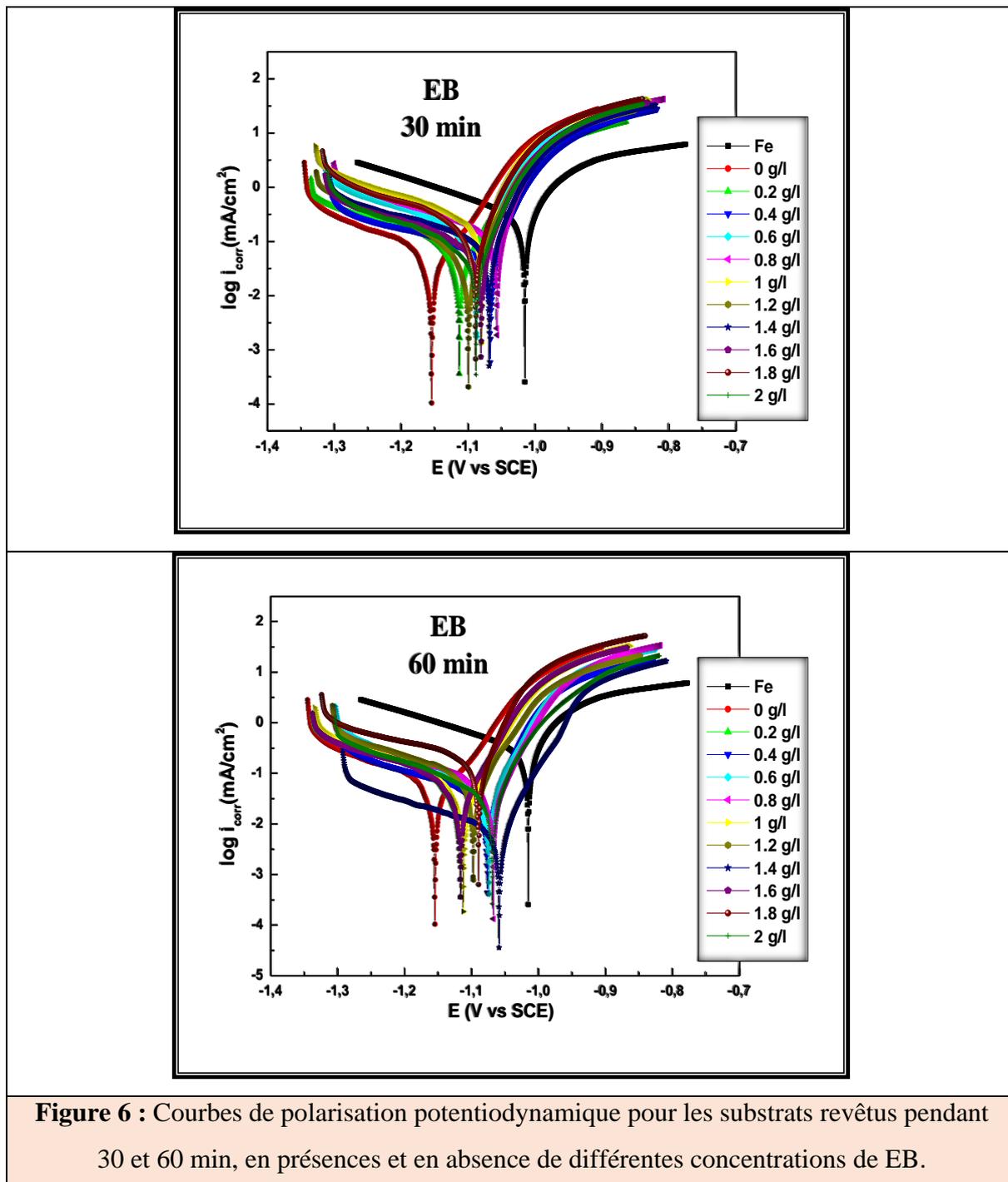
$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \cdot 10^{(\Delta E_{corr}/\beta_a)} \quad (1)$$

Où,  $P$  : la porosité de la couche de zinc déposée,  $R_{ps}$  : la résistance de polarisation du substrats non revêtu,  $R_p$  : les résistances de polarisation des substrats revêtus,  $\Delta E_{corr}$  : potentiel de corrosion et  $\beta_a$  : pont de Tafel des réactions anodiques.

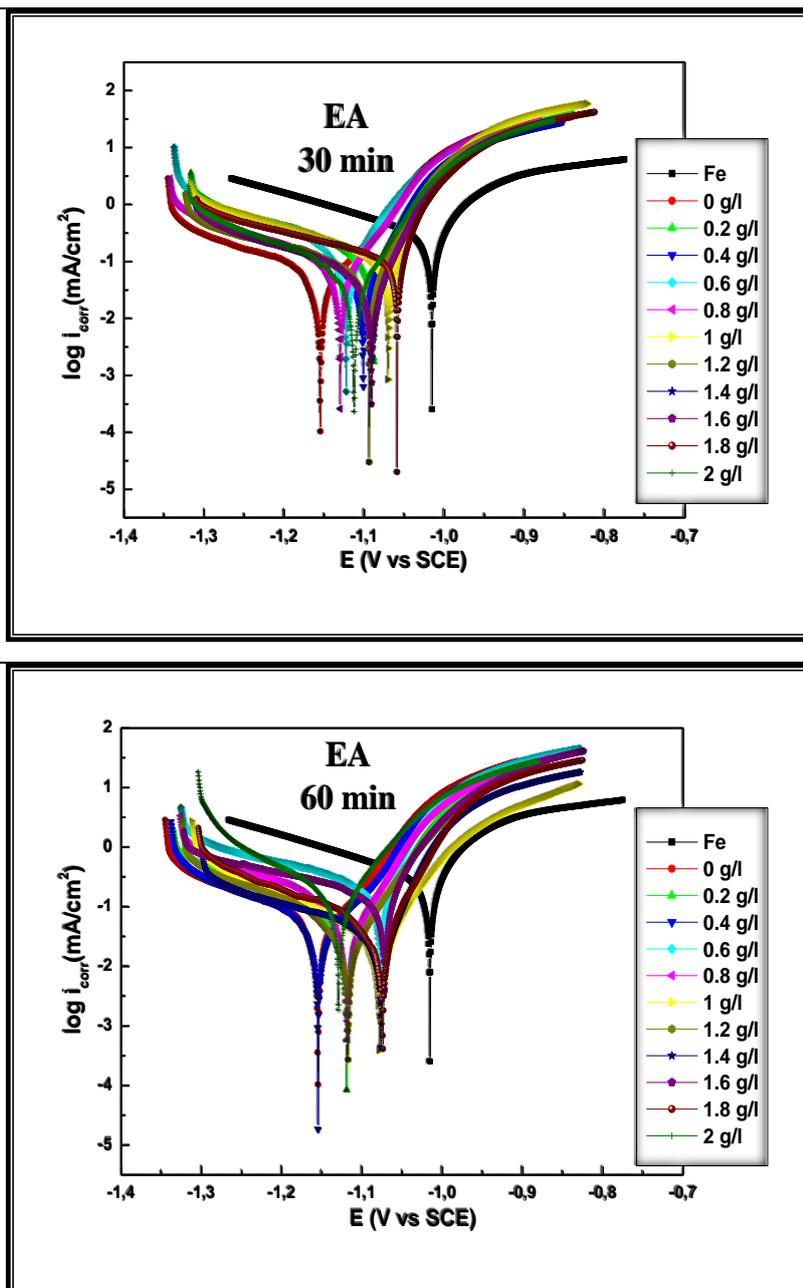
Les paramètres électrochimiques :  $\Delta E_{corr}$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  et  $i_{corr}$ , ainsi que les valeurs de la porosité sont relevés dans le tableau 7. Les courbes de polarisation anodique et cathodique de Tafel, des différentes concentrations d'extraits à 30 min et 60 min sont représentées dans les figures 6, 7 et 8.



**Figure 5 :** Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats revêtus pendant 30 et 60 min, sans et avec l'ajout de différentes concentrations de ED.



**Figure 6 :** Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats revêtus pendant 30 et 60 min, en présences et en absence de différentes concentrations de EB.



**Figure 7 :** Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats revêtus pendant 30 et 60 min, sans et avec l’ajout de différentes concentrations de EA.

**Tableau 7** : Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer contenant différentes concentrations des extraits de raisin sec.

<b>C</b> (g/l)	<b>Temps</b>	$-E_{corr}$ (mV /SCE)	$i_{corr}$ (mA. $cm^{-2}$ )	$\beta a$ (mV. $Dec^{-1}$ )	$-\beta c$ (mV. $Dec^{-1}$ )	$V_{corr}$ (mm/y)	$R_p$ ( $\Omega$ . $cm^2$ )	<b>EI</b> (%)	<b>P</b> (%)	<b>Extrait</b>
-	30	1015.5	0.3235	95.4	264.8	3.783	62.2	-	-	/
<b>0</b>	30	1153.6	0.1978	144.3	292.9	2.313	193.32	-	0.0355	/
	60	1121.5	0.1755	121.45	151.35	2.553	293.67	-	0.0283	
<b>0.2</b>	30	1107.2	0.0802	64.6	163.6	938.4	295.18	59.45	0.0080	<b>ED</b>
	60	1112.1	0.044	64.6	171.3	514.2	498.31	77.75	0.0039	
<b>0.4</b>	30	1067.4	0.0112	31.8	131.3	131.2	438.68	94.33	0.0033	
	60	1105.8	0.1317	110.8	209.8	1.54	103.94	33.42	0.0916	
<b>0.6</b>	30	1071	0.0423	43.5	183.3	495.3	348.63	78.61	0.0094	
	60	1106.2	0.1031	102.8	183.4	1.205	162.35	47.87	0.0502	
<b>0.8</b>	30	1074.6	0.1106	48.2	504.6	1.294	228.8	44.08	0.0161	
	60	1101.6	0.0892	59.1	170.8	1.043	350.31	51.31	0.0062	
<b>1</b>	30	1102.1	0.0458	65.8	189	535.8	467.58	76.84	0.0064	
	60	1067.4	0.0281	41.6	175	328.9	438.68	85.79	0.0080	
<b>1.2</b>	30	1068.6	0.1323	105.8	210	1.548	82.41	33.11	0.2376	
	60	1161.1	0.0178	61	93.1	208.1	203.89	91	0.0012	
<b>1.4</b>	30	1108.6	0.1016	115.5	202.4	1.188	214.46	48.63	0.0453	
	60	1076.6	0.0158	34.4	165.4	184.7	581.78	92.01	0.0017	
<b>1.6</b>	30	1041.5	0.0512	58.6	167.6	598.7	286.25	74.11	0.0782	
	60	1076.5	0.0231	36.9	154.8	270	299.29	88.32	0.0046	
<b>1.8</b>	30	1078.7	0.0593	71.7	190	693.6	344.75	70.02	0.0237	
	60	1071.6	0.0746	80.7	218.4	873.1	223.4	62.2	0.0561	
<b>2</b>	30	1094.7	0.0973	63.5	382.5	1.137	251.96	50.8	0.0139	
	60	1096.4	0.0419	51.5	143.8	489.6	316.84	78.81	0.0052	
<b>0.2</b>	30	1112.9	0.1048	72.6	350.6	1.226	330.17	47.01	0.0085	<b>EB</b>
	60	1116.7	0.0549	59.5	205.5	642.3	476.7	72.24	0.0025	

<b>0.4</b>	30	1067.4	0.0769	49.5	374	899.9	296.61	61.12	0.0187
	60	1076.6	0.0407	39.8	276.4	475.6	581.78	79.42	0.0031
<b>0.6</b>	30	1087.5	0.1804	57.5	301.6	2.11	154.08	8.79	0.0225
	60	1074.3	0.0332	45.6	163	387.7	581.78	83.31	0.0054
<b>0.8</b>	30	1057.2	0.1491	64.6	273.5	1.744	116.91	24.62	0.1203
	60	1067.4	0.0621	44.9	257	726.5	438.68	67.22	0.0099
<b>1</b>	30	1080	0.1204	36.6	184.3	1.408	78.57	39.13	0.0136
	60	1112,1	0.0401	65.8	162.9	469.2	498.31	79.72	0.0042
<b>1.2</b>	30	1099.4	0.0566	52.3	182.2	661.6	399.47	71.38	0.0038
	60	1097.3	0.0796	54.1	228.3	931.5	294.37	59.75	0.0064
<b>1.4</b>	30	1069.2	0.1018	109.9	290.9	1.19	182.3	48.53	0.1107
	60	1058.9	0.0064	44.2	221.4	74.54	2210	96.76	0.0029
<b>1.6</b>	30	1080.8	0.0755	115.6	240.5	883.2	242.52	61.83	0.0698
	60	1116.7	0.0526	60.7	199.6	614.8	476.7	73.4	0.0028
<b>1.8</b>	30	1088.9	0.1747	122.2	230.9	2.042	152.5	11.67	0.1022
	60	1089	0.1811	148.7	303.1	2.118	106.29	8.44	0.1875
<b>2</b>	30	1088.2	0.0577	66.3	197.8	674.6	297.2	70.83	0.0167
	60	1069	0.0393	93.8	211.1	459.3	502.8	80.13	0.0332
<b>0.2</b>	30	1087.7	0.118	144.6	212.4	1.379	154.18	40.34	0.1277
	60	1118.6	0.0749	743	227.2	876.5	475.51	62.13	0.0950
<b>0.4</b>	30	1101.3	0.0825	34.5	273.8	964.4	340.65	58.29	0.0005
	60	1154.5	0.0179	58.2	170.1	209.4	469.84	90.95	0.0005
<b>0.6</b>	30	1122.2	0.1243	61.5	187.1	1.453	163.81	37.15	0.0069
	60	1076.8	0.1621	111.2	238.8	1.896	86.28	18.05	0.2025
<b>0.8</b>	30	1126.9	0.0974	52.1	238.7	1.138	254.85	50.75	0.0017
	60	1118	0.0963	55.5	202.3	1.125	481.3	51.31	0.0018
<b>1</b>	30	1069.2	0.1165	86.9	234.8	1.362	140.88	41.1	0.1064
	60	1077.9	0.0188	48	142,6	219,5	682.92	90.49	0.0045
<b>1.2</b>	30	1093.5	0.0867	52.6	312.9	1.013	305.45	56.17	0.0066
	60	1116.9	0.0261	63.5	154.1	304.9	585.13	86.8	0.0026
<b>1.4</b>	30	1091	0.0638	50.8	243.2	746	746	67.74	0.0027
	60	1076.6	0.039	46.2	266.8	456	581.78	80.28	0.0050

FA

1.6	30	1058.9	0.0492	22.6	194.2	575.5	113.5	75.12	0.0065
	60	1072	0.0783	38.5	232.4	916.2	121.36	60.41	0.0174
1.8	30	1112.5	0.0708	46.8	201.6	827.6	616.11	64.2	0.0008
	60	1074.3	0.0229	40.1	147.4	267.3	581.49	88.42	0.0036
2	30	1103.7	0.0736	47	228.9	860.5	295.9	62.79	0.0027
	60	1129.1	0.0626	48.2	100.2	739	148.93	68.35	0.0018

D'après les figures 6, 7, 8 et le tableau 7, il a été remarqué que l'ajout d'additifs a généré des diminutions importantes des densités de courant, ainsi que la vitesse de corrosion des substrats revêtus en présence des additifs comparé à ceux revêtus en leurs absences, ce qui indique que les extraits évalués ont fortement améliorés de manière significative la qualité du dépôt, produisant des revêtements plus résistants à la corrosion, particulièrement lors de l'addition de l'extrait butanolique pour le revêtement qui a duré 60 min offrant une efficacité de 96.88 % et l'extrait dichlorométhanique pour celui qui a duré 30 min avec une efficacité de 94.59 %.

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

On a remarqué aussi, que les potentiels d'abandon des substrats revêtus dans les deux bains électrolytiques testés, en présence des extraits, à 30 ou à 60 min étaient plus cathodiques par rapport à ceux obtenus en absence d'additifs.

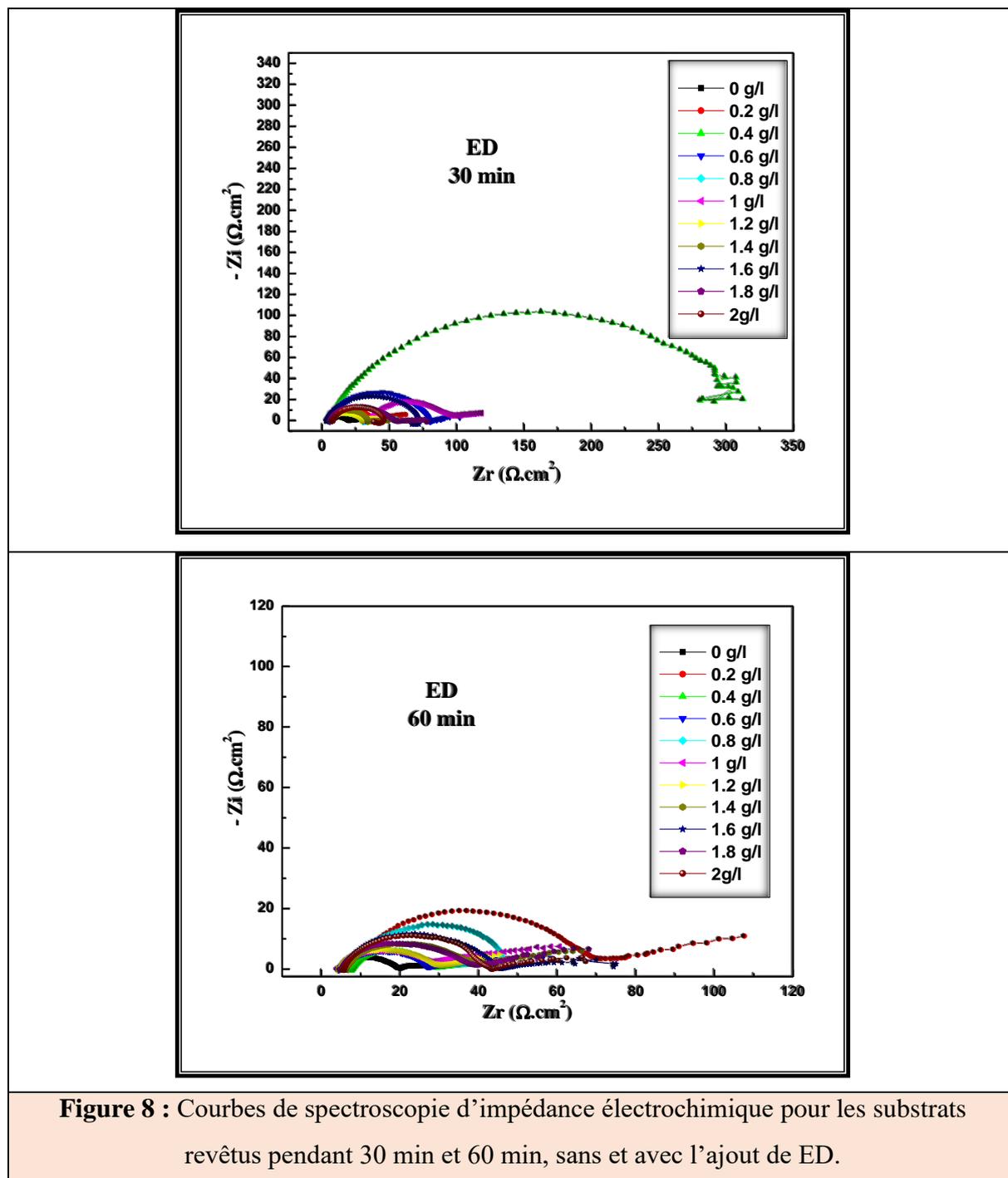
L'efficacité maximale d'inhibition qui a été obtenue à une concentration bien précise pour chaque extrait était de :

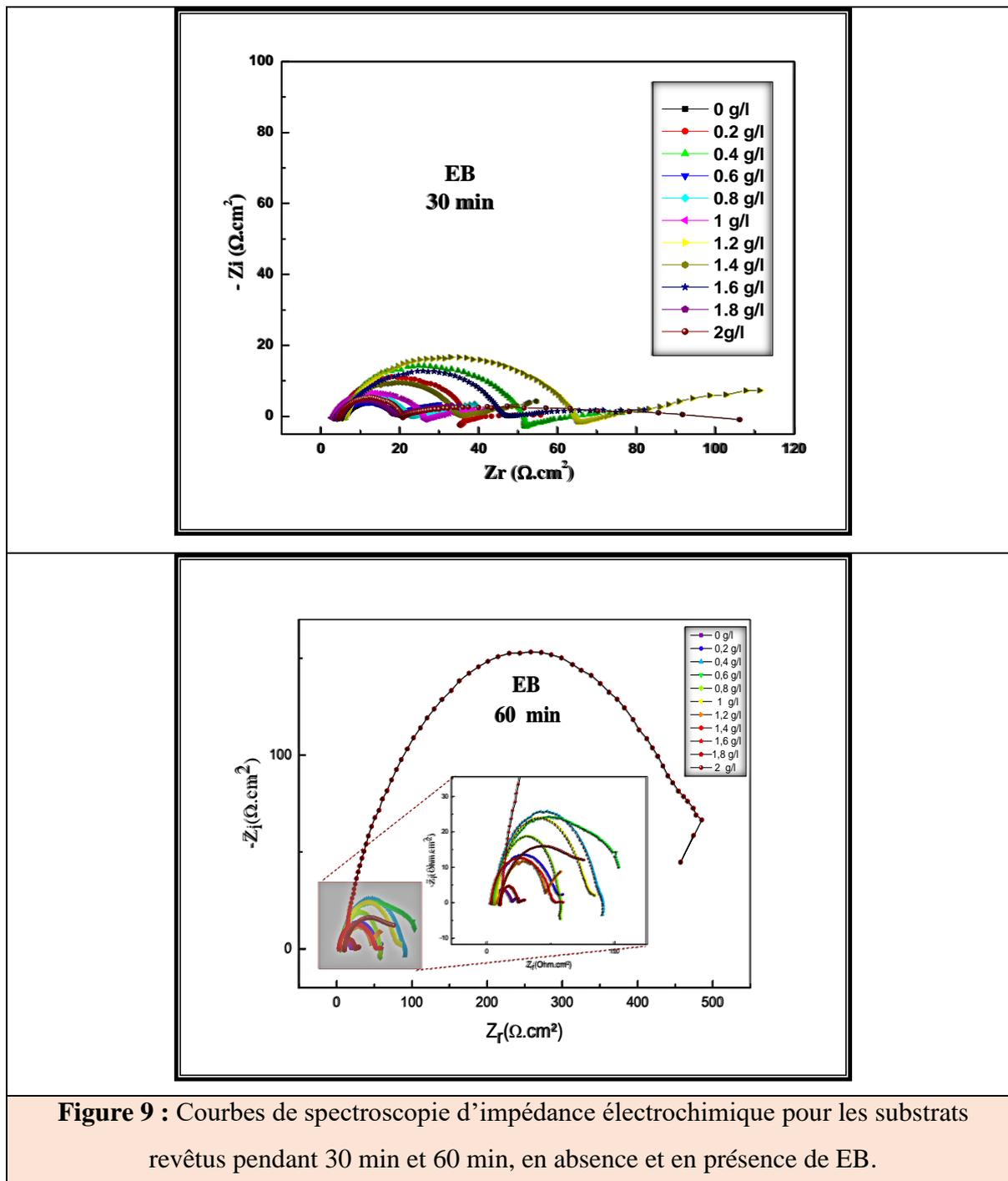
- ✓ 94.33 % et 92.01 % en présence de 0.4 g/L et 1.4 g/L de l'ED pour les revêtements qui ont durés 30 min et 60 min successivement.
- ✓ 71.38 % et 96.76 % en présence de 1.2 g/L et 1.4 g/L de l'EB pour les revêtements qui ont durés 30 min et 60 min successivement.
- ✓ 75.12 % et 90.95 % en présence de 1.6 g/L et 0.4 g/L de l'EA pour les revêtements qui ont durés 30 min et 60 min successivement.

### III. 3. 2. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

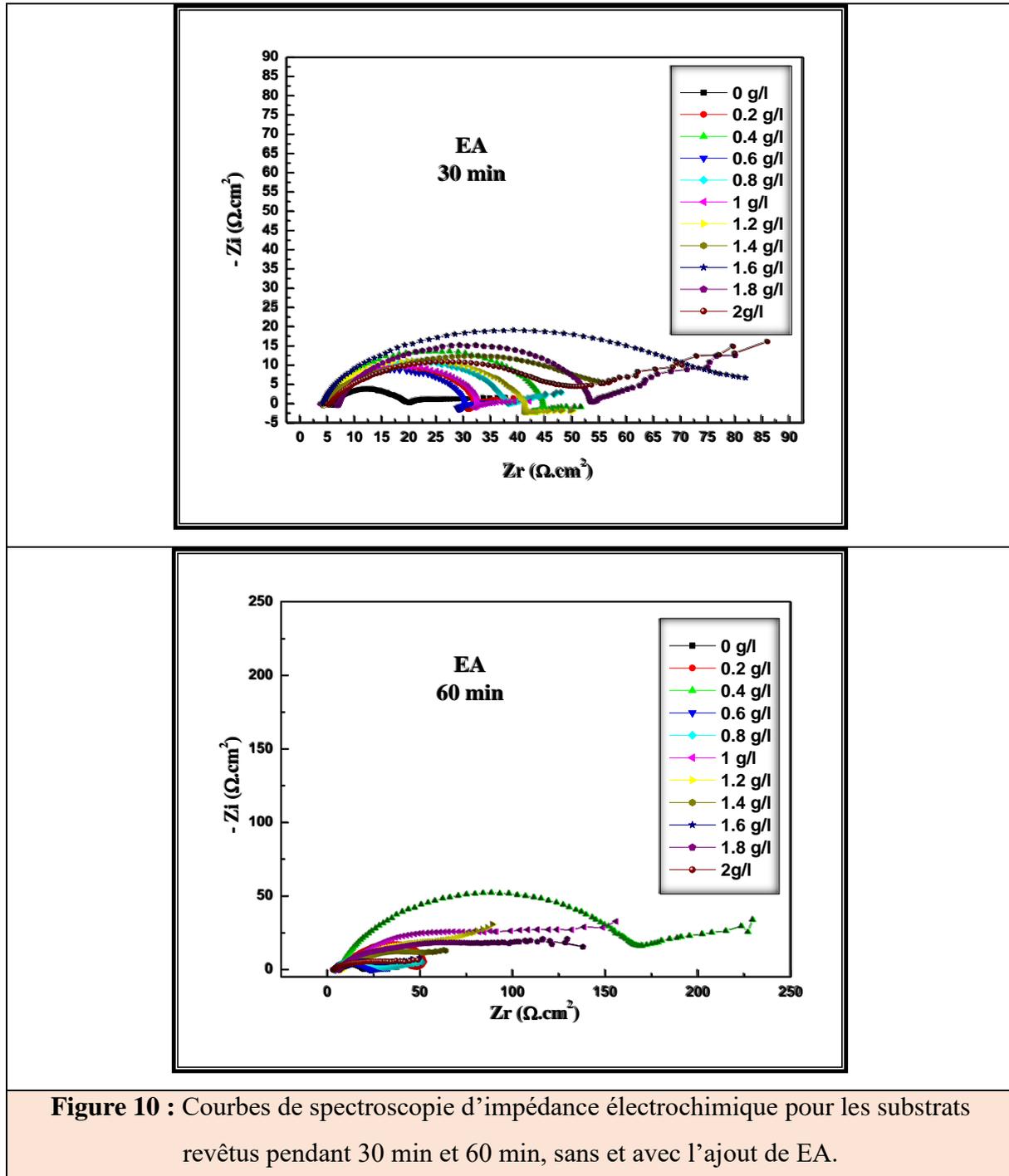
Les spectres d'impédance de Nyquist de l'électrodéposition de zinc, sans et avec l'ajout de différentes concentrations des extraits dans les bains électrolytiques, sont présentés dans les

figures 9, 10 et 11.





**Figure 9 :** Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus pendant 30 min et 60 min, en absence et en présence de EB.



**Figure 10 :** Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus pendant 30 min et 60 min, sans et avec l'ajout de EA.

Selon ces figures, deux boucles ont été observées pour tous les spectres ; la première boucle à haute fréquence relative au spectre relevé lors du revêtement sans l'ajout d'additifs, est attribuée à la relaxation de la capacité de la double couche, en parallèle avec la résistance de transfert de charge, inversement proportionnelle à la vitesse de dépôt. En revanche les premières boucles aux hautes fréquences relatives aux spectres relevés lors du revêtement des substrats avec l'ajout d'additifs, ont été attribuées à la réponse de la résistance de transfert de charge, dont les valeurs de capacité sont bien inférieures à celles obtenues sans additifs [8].

Cependant, en absence et en présence d'additifs, la seconde boucle aux fréquences intermédiaires a été attribuée à la décharge des ions de zinc. De plus, la portion linéaire est également remarquée au début de la dernière boucle. Ces observations ne sont pas caractéristiques d'un phénomène de diffusion dans la solution, mais peuvent résulter d'une diffusion à travers une couche mince formée en surface par adsorption d'additive. L'effet d'additifs peut encore être démontré par les diamètres des boucles capacitives qui sont très différents sans et avec la présence d'additifs (le diamètre de la boucle en absence d'additifs est beaucoup plus petit comparé à ceux prélevés en présence d'additifs). Pour modéliser les diagrammes d'impédance, il a été pris en compte que les boucles résultantes sont des demi-cercles aplatis. Les écarts par rapport à une forme circulaire parfaite sont souvent liés à la dispersion fréquentielle de l'impédance inter-faciale, résultant d'un manque d'homogénéité de surface des électrodes, dû à la rugosité ou à des phénomènes interfaciaux [9]. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations et de la formation de couches poreuses.[10-12]

En pratique, l'efficacité de l'inhibition (EI %) est souvent définie comme suit [13] :

$$EI(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \quad (2)$$

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

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

**Tableau 8 :** Paramètres d'impédance et valeurs d'efficacité d'inhibition pour les substrats revêtus en présence de différentes concentrations d'extraits.

C (g/L)	Temps (min)	$R_{ct}(\Omega \cdot cm^2)$	$C_{dl}(\mu F/cm^2)$	EI (%)	Extrait
<b>0</b>	30	16.87	295.4	/	/
	60	25.41	122.5	/	
<b>0.2</b>	30	41.06	868.1	58.59	<b>ED</b>
	60	76.84	737.3	78.04	
<b>0.4</b>	30	312	571.2	94.59	
	60	25.38	446.3	33.53	
<b>0.6</b>	30	78.06	114.1	78.38	
	60	32.19	442.8	47.59	
<b>0.8</b>	30	29.86	298.4	43.50	
	60	37.28	239	54.75	

1	30	73.02	387.9	76.89		
	60	112.9	56.37	85.06		
1.2	30	25.19	141.4	33.03		
	60	187.9	33.86	91.02		
1.4	30	32.66	194.8	48.34		
	60	200.7	25.05	91.59		
1.6	30	66.67	334.1	74.69		
	60	163.1	43.7	89.65		
1.8	30	55.95	254.8	69.85		
	60	44.66	199.5	62.22		
2	30	34.22	104.1	50.70		
	60	80.66	702.3	79.08		
0.2	30	32.37	127.5	47.88		EB
	60	60.91	653.1	72.30		
0.4	30	46.87	138.6	61.06		
	60	81.88	174.1	79.40		
0.6	30	18.25	470.8	7.56		
	60	104.7	379.9	83.88		
0.8	30	22.40	430.1	24.69		
	60	53.48	470.1	68.45		
1	30	25.67	245.2	39.29		
	60	88.77	384.5	79.62		
1.2	30	59.91	177.9	71.84		
	60	42.24	211	60.06		
1.4	30	32.56	792.7	48.19		
	60	540.3	263.9	96.88		
1.6	30	44.52	302.8	62.10		
	60	61.87	576.2	72.75		
1.8	30	19.13	529.4	11.81		
	60	18.52	214.7	8.90		
2	30	56.17	215.3	69.96		
	60	85.52	2344	80.27		
0.2	30	28.23	144.9	40.24	EA	
	60	44.11	323.2	61.75		
0.4	30	40.28	180	58.11		
	60	191.7	295.5	91.19		
0.6	30	26.35	165.2	35.97		
	60	20.56	244.5	17.95		
0.8	30	34.31	222.1	50.83		
	60	34.56	163.9	51.18		
1	30	28.7	239.3	41.22		

	60	180	31	90.63	
<b>1.2</b>	30	38.57	225.7	56.26	
	60	124.3	45.54	86.43	
<b>1.4</b>	30	53.27	148.9	68.33	
	60	84.01	23.86	79.92	
<b>1.6</b>	30	66.69	604.4	74.63	
	60	45.20	25.06	62.67	
<b>1.8</b>	30	46.96	252.3	64.07	
	60	151.9	4.69	88.89	
<b>2</b>	30	44.99	789.9	62.50	
	60	53.04	59.11	68.67	

L'analyse des résultats du tableau 8, montre que l'évolution des valeurs de la résistance de transfert de charge ainsi que la capacité de la double couche et la concentration d'additif dans le bain d'électrodéposition n'était pas linéaire, probablement dû, au fait que, dans chaque procédé d'électrodéposition il existe une concentration d'additif optimale pour laquelle la qualité de dépôt est meilleure [14].

L'efficacité maximale d'inhibition qui a été obtenue à une concentration bien précise de chaque extrait était de :

- ✓ 95.59 % et 92.01 % en présence de 0.4 g/L et 1.4 g/L de l'ED pour les revêtements qui ont durés 30 min et 60 min successivement.
- ✓ 71.84 % et 96.88 % en présence de 1.2 g/L et 1.4 g/L de l'EB pour les revêtements qui ont durés 30 min et 60 min successivement.
- ✓ 74.63 % et 91.19 % en présence de 1.6 g/L et 0.4 g/L de l'EA pour les revêtements qui ont durés 30 min et 60 min successivement.

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

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Association, A.G. *A comparative analysis of process and performance characteristics-Zinc Coatings*, 2011.
2. Hickey, S. *061000-Rough Carpentry*. Division 06 – wood, plastics and composites, 2013.
3. Almeraya-Calderón, F. *Characterization of Corrosion Behavior of Painted Galvanized Steel under Accelerated Conditions*. *Electrochemical Science*, 2015, **10**(6): p. 4654-4665.
4. ASTM, D. 523-89, *Standard Test Method for Specular Gloss*. ASTM International, 1989, **6**: p. 36-40.
5. Gurleyen, L. et al. *Effects of heat treatment on the adhesion strength, pendulum hardness, surface roughness, color and glossiness of Scots pine laminated parquet with two different types of UV varnish application*. *Maderas, Ciencia y tecnología*, 2017, **19**(2): p. 213-224.
6. Youssef, K.M. et al. *Influence of additives and pulse electrodeposition parameters on production of nanocrystalline zinc from zinc chloride electrolytes*. *The Electrochemical Society*, 2004, **151**(2): p. C103.
7. Muresan, L. et al. *Leveling and brightening mechanisms in metal electrodeposition*. *Metal Electrodeposition*, 2005: p. 1-45.
8. Dahmani, K. et al. *Environmental Cinnamon Extracts Effect on Electrodeposition of Copper in an Acidic Bath*. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2018, **36**(2): p. 119-131.
9. Bouyanzer, A. et al. *Pennyroyal oil from Mentha pulegium as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl*. *Materials Letters*, 2006, **60**(23): p. 2840-2843.
10. Ghazoui, A. et al. *The study of the effect of ethyl (6-methyl-3-oxopyridazin-2-yl) acetate on mild steel corrosion in 1M HCl*. *Alloys Compounds*, 2017, **693**: p. 510-517.
11. Yurt, A. et al. *Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases*. *Applied Surface Science*, 2006, **253**(2): p. 919-925.
12. Zheng, X. et al. *Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of mild steel by 1-octyl-3-methylimidazolium L-prolinate in sulfuric acid solution*. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(42): p. 16349-16358.
13. Gu, T. et al. *Synthesis and inhibition of N-alkyl-2-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromide for mild steel in acid solution: Box-Behnken design optimization and mechanism probe*. *Corrosion Science*, 2015, **90**: p. 118-132.
14. Karima, H. *Inhibition de la Corrosion D'un Acier Au Carbone Par Les Plantes Taxus Baccata Et Cedrus Atlantica Et Leurs Utilisations Comme Additives Dans Les Bains D'électrodeposition*. Thèse de doctorat, Université larbi Tebessi-Tebessa, 2020.

# CONCLUSION



Les travaux élaborés dans ce mémoire ont porté sur l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux E24-2, lors de l'emploi d'extraits obtenus à partir des fruits secs de raisin blanc, employés en tant qu'additifs dans les bains électrolytiques de revêtement métallique.

Les études effectuées combinent la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques approfondies, par deux techniques (polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance EIS), et sont appuyées par des méthodes de caractérisation de la surface, telle que la microscopie.

Ces travaux ont généré les résultats suivants :

- ✚ L'ajout de ces extraits dans les bains électrolytiques améliorerait nettement les paramètres de dépôt (la résistance à la corrosion, la porosité, la dureté et l'adhérence de la couche déposée) et diminuerait significativement la vitesse de corrosion de l'acier étudié,
- ✚ L'étude gravimétrique a dévoilé une meilleure efficacité inhibitrice de corrosion de 97.40 % pour l'EB, 87.14 % pour l'EA et 87.02 % pour l'ED,
- ✚ L'étude effectuée par polarisation a montré une meilleure efficacité inhibitrice de la corrosion de 96.76 % pour l'EB, 94.33 % pour l'ED et 90.75 % pour l'EA,
- ✚ La spectroscopie d'impédance a confirmé les résultats obtenus par les deux méthodes précédentes, avec une efficacité de 96.88 % pour l'EB, 94.59 % pour l'ED et 91.19 % pour l'EA,
- ✚ En plus d'être mouillants et nivelant, tous les extraits testés peuvent être considérés comme des brillanturs à des concentrations bien définies,
- ✚ Les extraits de fruits de raisin sec se sont révélés être d'excellents additifs d'électrozingage, pour prévenir les pertes causées par la corrosion de l'acier doux sans nuire à l'environnement.

Pour une évaluation plus approfondie des extraits considérés dans ce travail, plusieurs perspectives sont envisagées :

- ✚ Élaborer une étude comparative entre les extraits obtenus à partir des fruits de raisin secs blanc et rouge, à la recherche du meilleur choix.
- ✚ Des analyses complémentaires comme l'HPLC, l'XPS, l'XDS, etc., seront essentielles, afin d'avoir une idée plus précise du comportement des composés actifs contenus dans ces additifs.
- ✚ Tester la convenance des extraits obtenus à partir des fruits de raisin secs vis-à-vis les différentes industries existantes ayant recours à ces produits.

# *ANNEXES*



**Acier non revêtu**

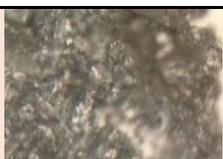
N°	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	I (A)	pH	Agitation tours/s	[Concentration] (g/L)	Temps (min)	Image
01	4.2875	4.2875	0	0	0	0	0	

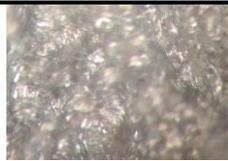
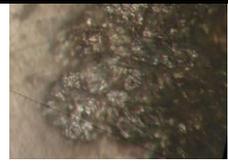
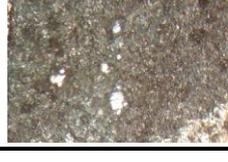
**Aciers revêtus sans additif**

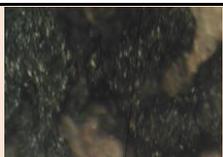
N°	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	I (A)	pH	Agitation tours/s	[Concentration] (g/L)	Temps (min)	Image
02	5.2960	5.3266	0.05	4-5	1	0	30	
03	5.9507	5.9639	0.05	3-4	1	0	30	
04	5.6620	5.7047	0.08	3-4	1	0	30	
05	5.3465	5.4320	0.08	3-4	2	0	30	
06	5.3118	5.3921	0.08	3-4	3	0	30	
07	4.8001	4.8645	0.08	3-4	4	0	30	
08	5.7045	5.7648	0.08	3-4	1	0	60	/
09	4.2654	4.3255	0.08	3-4	1	0	60	
10	5.3256	5.4102	0.08	3-4	1	0	60	/

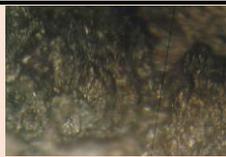
**Aciers revêtus en présence de ED comme additif dans le premier bain électrolytique**

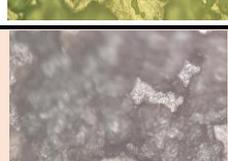
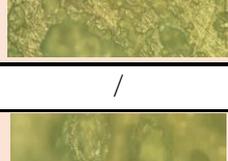
N°	m <sub>i</sub>	m <sub>f</sub>	I (A)	pH	Agitation tours/s	[ED] (g/L)	Temps (min)	Image
----	----------------	----------------	-------	----	-------------------	------------	-------------	-------

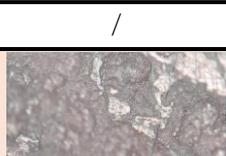
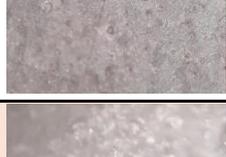
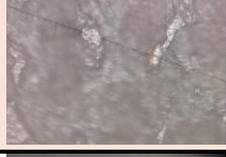
<b>11</b>	4.7921	4.8162	0.04	5_6	2	1	30	
<b>12</b>	5.3545	5.3848	0.05	5_6	2	1	30	
<b>13</b>	5.1534	5.1583	0.06	5_6	2	1	30	
<b>14</b>	4.8017	4.8345	0.07	5_6	2	1	30	
<b>15</b>	5.2280	5.2655	0.07	5_6	2	1	30	
<b>16</b>	5.2753	5.3193	0.07	5_6	2	1	30	
<b>17</b>	4.6966	4.7409	0.08	5_6	2	1	30	
<b>18</b>	3.9978	4.0397	0.08	5_6	2	1	30	
<b>19</b>	4.5388	4.5811	0.08	5_6	2	1	30	
<b>20</b>	4.0491	4.0723	0.05	5_6	2	1.2	30	
<b>21</b>	4.8550	4.8923	0.07	5_6	2	1.2	30	

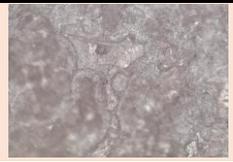
22	5.3129	5.3592	0.08	5_6	1	1.2	30	
23	4.7011	4.7427	0.08	5_6	2	1.2	30	
24	5.0440	5.0959	0.08	5_6	2	1.2	30	
25	4.9623	4.9946	0.08	5_6	2	1.2	30	
26	4.1543	4.1783	0.08	5_6	3	1.2	30	
27	4.6151	4.6559	0.08	5_6	3	1.2	30	
28	4.6045	4.6387	0.08	5_6	3	1.2	30	
29	6.2679	6.3204	0.08	5_6	4	1.2	30	
30	4.6624	4.6895	0.08	5_6	4	1.2	30	
31	5.7790	5.8254	0.08	5_6	5	1.2	30	
32	5.0408	5.0735	0.08	5_6	5	2	30	

33	5.5105	5.5787	0.08	3_4	1	0.2	30	
34	5.7325	5.7826	0.08	3_4	1	0.2	30	
35	6.0271	6.0450	0.08	3_4	1	0.2	30	
36	5.8706	5.9201	0.08	3_4	1	0.4	30	
37	5.0076	5.0550	0.08	3_4	1	0.4	30	
38	4.7138	4.7637	0.08	3_4	1	0.4	30	
39	4.8203	4.8761	0.08	3_4	1	0.6	30	
40	4.6689	4.7091	0.08	3_4	1	0.6	30	
41	4.7207	4.7683	0.08	3_4	1	0.6	30	
42	4.3322	4.7831	0.08	3_4	1	0.8	30	
43	5.0568	5.1036	0.08	3_4	1	0.8	30	

44	4.3733	4.3803	0.08	3_4	1	0.8	30	
45	4.6295	4.9684	0.08	3_4	1	1	30	
46	4.3572	4.5385	0.08	3_4	1	1.2	30	
47	4.8594	4.8996	0.08	3_4	1	1.4	30	
48	4.1562	4.1898	0.08	3_4	1	1.4	30	
49	4.3022	4.4767	0.08	3_4	1	1.4	30	
50	4.9386	4.9838	0.08	3_4	1	1.6	30	
51	4.8375	4.8761	0.08	3_4	1	1.6	30	
52	4.9260	4.9581	0.08	3_4	1	1.6	30	
53	4.3065	4.3541	0.08	3_4	1	1.8	30	
54	4.4997	4.5991	0.08	3_4	1	1.8	30	

55	4.5809	4.6327	0.08	3_4	1	1.8	30	
56	4.4505	4.5032	0.08	3_4	1	2	30	
57	4.5784	4.6313	0.08	3_4	1	2	30	
58	4.3537	4.4060	0.08	3_4	1	2	30	
59	4.4509	4.5520	0.08	3_4	1	0.2	60	
60	4.3980	4.4769	0.08	3-4	1	0.2	60	
61	5.2951	5.3651	0.08	3-4	1	0.2	60	/
62	4.4576	4.5441	0.08	3_4	1	0.4	60	
63	4.4646	4.5439	0.08	3-4	1	0.4	60	
64	5.6510	5.7445	0.08	3-4	1	0.4	60	/
65	4.2581	4.4575	0.08	3_4	1	0.6	60	
66	4.7778	4.8101	0.08	3-4	1	0.6	60	/
67	4.5876	4.6627	0.08	3_4	1	0.8	60	
68	3.9736	3.9965	0.08	3-4	1	0.8	60	/

<b>69</b>	3.9159	3.9132	0.08	3_4	1	1	60	
<b>70</b>	4.3281	4.6294	0.08	3-4	1	1	60	
<b>71</b>	4.2538	4.6633	0.08	3-4	1	1	60	
<b>72</b>	4.1972	4.3687	0.08	3-4	1	1	60	/
<b>73</b>	4.0320	4.6321	0.08	3-4	1	1.2	60	
<b>74</b>	4.6912	4.7653	0.08	3-4	1	1.2	60	
<b>75</b>	4.9906	5.9608	0.08	3-4	1	1.2	60	/
<b>76</b>			0.08	3-4	1	1.4	60	
<b>77</b>	5.7168	5.7928	0.08	3-4	1	1.4	60	
<b>78</b>	3.7895	3.8151	0.08	3-4	1	1.4	60	/
<b>79</b>	4.5562	4.6382	0.08	3-4	1	1.6	60	
<b>80</b>	4.6828	6.2882	0.08	3-4	1	1.6	60	
<b>81</b>	4.2102	4.8522	0.08	3-4	1	1.6	60	/
<b>82</b>	5.0280	5.1048	0.08	3-4	1	1.8	60	

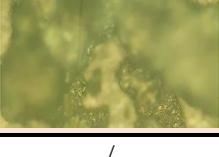
83	5.2764	5.3586	0.08	3-4	1	1.8	60	
84	4.3391	4.9382	0.08	3-4	1	1.8	60	/
85	5.6816	5.7808	0.08	3-4	1	2	60	
86	5.2896	6.0175	0.08	3-4	1	2	60	
87	4.2209	5.1463	0.08	3-4	1	2	60	/

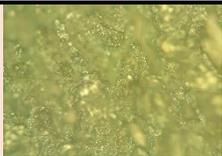
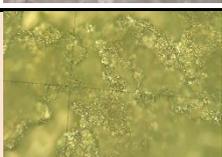
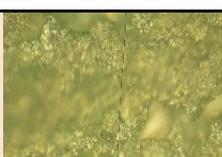
**Aciers revêtus en présence de EB comme additif dans le premier bain électrolytique**

N°	m <sub>i</sub>	m <sub>f</sub>	I (A)	pH	Agitation tours/s	[EB] (g/L)	Temps (min)	Image
88	5.6458	5.7088	0.08	3_4	1	0.2	30	
89	4.6135	4.6825	0.08	3_4	1	0.2	30	
90	5.8824	5.9027	0.08	4_5	1	0.2	30	
91	5.5518	5.6115	0.08	3_4	1	0.2	30	
92	6.2363	6.4363	0.08	3_4	1	0.2	30	
93	5.3617	6.2797	0.08	3_4	1	0.4	30	

<b>94</b>	5.9280	5.9884	0.08	3_4	1	0.4	30	
<b>95</b>	4.1586	4.2110	0.08	3_4	1	0.4	30	
<b>96</b>	5.0326	5.4151	0.08	3_4	1	0.4	30	
<b>97</b>	5.3462	5.3997	0.08	3_4	1	0.3	30	
<b>98</b>	5.2208	5.2700	0.08	3_4	1	0.6	30	
<b>99</b>	4.0427	4.0910	0.08	3_4	1	0.6	30	
<b>100</b>	5.9475	6.0110	0.08	3_4	1	0.6	30	
<b>101</b>	5.1126	5.1713	0.08	3_4	1	0.8	30	
<b>102</b>	5.2877	5.3405	0.08	3_4	1	0.8	30	
<b>103</b>	5.5118	5.5661	0.08	3_4	1	0.8	30	
<b>104</b>	4.7792	4.8350	0.08	3_4	1	1	30	

105	4.8467	4.9107	0.08	3_4	1	1	30	
106	6.0259	6.0843	0.08	3_4	1	1	30	/
107	5.7428	5.7956	0.08	3_4	1	1.2	30	/
108	6.0035	6.0586	0.08	3_4	1	1.2	30	
109	6.2135	6.2661	0.08	3_4	1	1.2	30	
110	5.0325	5.0825	0.08	3_4	1	1.4	30	
111	5.8388	5.8960	0.08	3_4	1	1.4	30	
112	5.0052	5.0052	0.08	3_4	1	1.4	30	/
113	5.8876	5.9984	0.08	3_4	1	1.6	30	
114	5.8682	5.9152	0.08	3_4	1	1.6	30	/
115	4.6951	4.7452	0.08	3_4	1	1.6	30	
116	5.2094	5.2581	0.08	3_4	1	1.8	30	
117	4.6951	4.7497	0.08	3_4	1	1.8	30	
118	5.3144	5.3720	0.08	3_4	1	1.8	30	

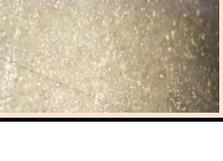
119	6.2537	6.2994	0.08	3_4	1	2	30	
120	5.6430	5.6899	0.08	3_4	1	2	30	
121	5.3935	5.4435	0.08	3_4	1	2	30	
122	4.4830	4.5750	0.08	3_4	1	0.2	60	
123	4.3856	4.5856	0.08	3_4	1	0.2	60	
124	4.0823	4.1617	0.08	3_4	1	0.4	60	
125	3.8493	3.9555	0.08	3_4	1	0.4	60	
126	4.2302	4.3383	0.08	3_4	1	0.6	60	
127	4.3417	4.4189	0.08	3-4	1	0.6	60	/
128	4.1597	4.2550	0.08	3_4	1	0.8	60	
129	4.8094	4.8734	0.08	3-4	1	0.8	60	/
130	5.7298	5.8259	0.08	3_4	1	1	60	
131	5.1262	5.2086	0.08	3-4	1	1	60	/

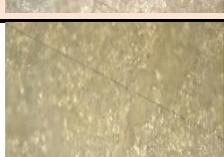
132	3.8858	3.9514	0.08	3_4	1	1.2	60	
133	4.8096	4.9096	0.08	3_4	1	1.2	60	
134	5.5042	5.5335	0.08	3-4	1	1.2	60	/
135	4.0305	5.5843	0.08	3-4	1	1.4	60	
136	4.6577	4.7483	0.08	3_4	1	1.4	60	
137	3.9853	4.0591	0.08	3-4	1	1.4	60	/
138	4.6878	4.7800	0.08	3_4	1	1.6	60	
139	5.8636	5.9437	0.08	3-4	1	1.6	60	/
140	4.7093	4.8040	0.08	3_4	1	1.8	60	
141	4.2258	4.3397	0.08	3-4	1	1.8		/
142	5.6354	5.6934	0.08	3_4	1	2	60	
143	3.8409	3.9010	0.08	3-4	1	2	60	/

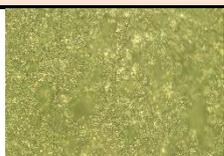
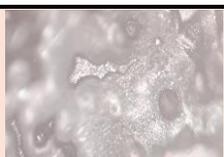
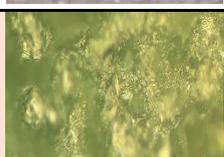
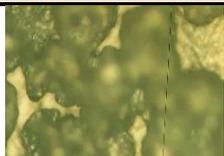
**Acier revêtu en présence de EA comme additif dans le premier bain électrolytique**

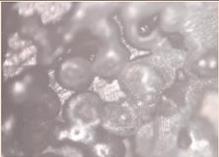
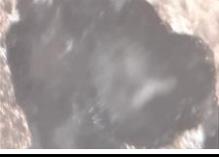
N°	m <sub>i</sub>	m <sub>f</sub>	I (A)	pH	Agitation tours/s	[EA] (g/L)	Temps (min)	Image
144	4.4550	4.5018	0.08	3_4	1	0.2	30	

145	4.5896	4.6399	0.08	3_4	1	0.2	30	
146	4.2664	4.4670	0.08	3_4	1	0.2	30	
147	4.3984	4.5341	0.08	3_4	1	0.4	30	
148	4.4841	4.6180	0.08	3_4	1	0.4	30	
149	4.4210	4.2625	0.08	3_4	1	0.4	30	
150	4.5924	4.6189	0.08	3_4	1	0.6	30	
151	5.0616	5.0929	0.08	3_4	1	0.6	30	
152	4.8328	4.8701	0.08	3_4	1	0.6	30	
153	4.3880	4.4704	0.08	3_4	1	0.8	30	
154	4.5743	4.6525	0.08	3_4	1	0.8	30	
155	4.6180	4.6620	0.08	3_4	1	0.8	30	

156	4.5979	4.6575	0.08	3_4	1	1	30	
157	4.3721	4.4077	0.08	3_4	1	1	30	
158	4.5363	4.5839	0.08	3_4	1	1	30	
159	4.7956	4.8464	0.08	3_4	1	1.2	30	
160	4.0348	4.0806	0.08	3_4	1	1.2	30	
161	4.9132	4.9620	0.08	3_4	1	1.2	30	
162	4.7124	4.7135	0.08	3_4	1	1.4	30	
163	4.9090	4.9096	0.08	3_4	1	1.4	30	
164	4.5162	4.5197	0.08	3_4	1	1.4	30	
165	5.3291	5.3611	0.08	3_4	1	1.6	30	
166	5.6004	4.6036	0.08	3_4	1	1.6	30	

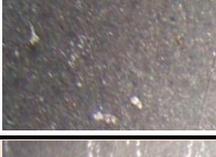
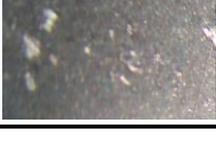
167	4.4308	4.4366	0.08	3_4	1	1.6	30	
168	4.8170	4.8596	0.08	3_4	1	1.8	30	
169	4.5430	4.5945	0.08	3_4	1	1.8	30	
170	4.5490	4.6036	0.08	3_4	1	1.8	30	
171	4.8233	4.8565	0.08	3_4	1	2	30	
172	4.8123	4.8147	0.08	3_4	1	2	30	
173	4.0672	4.1554	0.08	3_4	1	2	30	
174	4.6073	4.7295	0.08	3_4	1	2	30	
175	4.3841	4.4521	0.08	3_4	1	2.2	30	
176	4.6480	4.7446	0.08	3_4	1	2.2	30	
177	3.8817	3.9251	0.08	3_4	1	2.2	30	

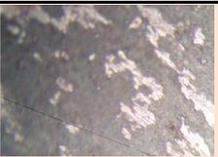
178	3.9144	3.9146	0.08	3_4	1	2.2	30	
179	4.5910	4.5913	0.08	3_4	1	2.2	30	
180	4.2881	4.2885	0.08	3_4	1	2.2	30	
181	5.0521	5.1527	0.08	3_4	1	0.2	60	
182	5.0705	5.0994	0.08	3-4	1	0.2	60	
183	5.0826	5.1859	0.08	3-4	1	0.4	60	
184	4.1343	4.2294	0.08	3_4	1	0.4	60	
185	4.2477	4.3753	0.08	3-4	1	0.4	60	/
186	3.8326	3.8909	0.08	3-4	1	0.4	60	/
187	4.8217	4.8710	0.08	3_4	1	0.6	60	
188	5.5223	5.6175	0.08	3-4	1	0.6	60	/
189	4.5930	4.5931	0.08	3_4	1	0.8	60	
190	4.5080	4.5858	0.08	3-4	1	0.8	60	/
191	4.8995	4.9687	0.08	3-4	1	1	60	

192	4.4501	4.5035	0.08	3-4	1	1	60	
193	4.7766	4.8812	0.08	3-4	1	1	60	/
194	4.9484	5.0191	0.08	3-4	1	1.2	60	
195	4.7656	4.8477	0.08	3-4	1	1.2	60	
196	5.7769	5.8568	0.08	3-4	1	1.2	60	/
197	5.2270	5.2921	0.08	3-4	1	1.4	60	
198	4.8639	4.9445	0.08	3-4	1	1.4	60	
199	4.7238	5.0555	0.08	3-4	1	1.4	60	/
200	5.9456	6.0114	0.08		1	1.4	60	/
201	4.7484	4.8374	0.08	3-4	1	1.6	60	
202	3.5015	3.5790	0.08	3-4	1	1.6	60	
203	5.8900	5.9842	0.08	3-4	1	1.6	60	/
204	5.6230	5.7230	0.08	3-4	1	1.8	60	
205	6.002	6.1219	0.08	3-4	1	1.8	60	
206	4.8897	5.0015	0.08	3-4	1	1.8	60	/

207	4.3675	4.4552	0.08	3-4	1	2	60	
208	4.0839	4.1563	0.08	3-4	1	2	60	
209	4.3401	4.4133	0.08	3-4	1	2	60	/

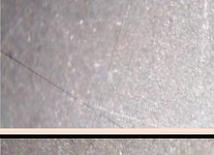
**Acier revêtu en présence de ED comme additif dans le deuxième bain électrolytique**

N°	m <sub>i</sub>	m <sub>f</sub>	I (A)	pH	Agitation tours/s	[ED] (g/L)	Temps (min)	Image
209	5.7204	5.7537	0.06	3_4	1\2	0.2	25	
210	3.5233	3.5258	0.06	3_4	1\2	0.2	25	
211	4.9582	5.0006	0.06	3_4	1\2	0.4	25	
212	5.2150	5.2323	0.06	3_4	1\2	0.4	25	
213	4.9648	5.0023	0.06	3_4	1\2	0.6	25	
214	5.5951	5.6223	0.06	3_4	1\2	0.6	25	
215	4.3559	4.3790	0.06	3_4	1\2	0.8	25	
216	5.0975	5.1293	0.06	3_4	1\2	0.8	25	

217	4.6968	4.7271	0.06	3_4	1\2	1	25	
218	6.6345	6.6734	0.06	3_4	1\2	1	25	
219	5.6860	5.7289	0.06	3_4	1\2	1.2	25	
220	4.6165	4.6489	0.06	3_4	1\2	1.2	25	
221	4.8313	4. 8602	0.06	3_4	1\2	1.4	25	
222	4.7548	4.7850	0.06	3_4	1\2	1.4	25	
223	4.2722	4.3122	0.06	3_4	1\2	1.6	25	
224	5.0461	5.0772	0.06	3_4	1\2	1.6	25	
225	4.5160	4.5537	0.06	3_4	1\2	1.8	25	
226	4.6733	4.7157	0.06	3_4	1\2	1.8	25	
227	4.0194	4.0584	0.06	3_4	1\2	2	25	

228	5.2955	5.3246	0.06	3_4	1\2	2	25	
-----	--------	--------	------	-----	-----	---	----	---

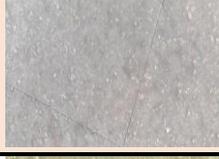
**Acier revêtu en présence de EB comme additif dans le deuxième bain électrolytique**

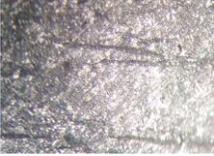
N°	m <sub>i</sub>	m <sub>f</sub>	I (A)	pH	Agitation tours/s	[EB] (g/L)	Temps (min)	Image
229	5.0834	5.1034	0.06	3_4	1\2	0.2	25	
230	4.2782	4.2965	0.06	3_4	1\2	0.2	25	
231	4.7659	4.7873	0.06	3_4	1\2	0.4	25	
232	4.6525	4.6665	0.06	3_4	1\2	0.4	25	
233	5.2677	5.2989	0.06	3_4	1\2	0.6	25	
234	4.5705	4.6039	0.06	3_4	1\2	0.6	25	
235	4.8011	4.8204	0.06	3_4	1\2	0.8	25	
236	5.2993	5.2862	0.06	3_4	1\2	0.8	25	
237	4.5847	4.6096	0.06	3_4	1\2	1	25	

238	4.0355	4.0462	0.06	3_4	1\2	1	25	
239	3.8486	3.8521	0.06	3_4	1\2	1	25	
240	4.9495	4.9774	0.06	3_4	1\2	1.2	25	
241	5.3267	5.3317	0.06	3_4	1\2	1.2	25	
242	5.7036	5.7271	0.06	3_4	1\2	1.4	25	
243	4.1425	4.1523	0.06	3_4	1\2	1.4	25	
244	5.1435	5.1703	0.06	3_4	1\2	1.6	25	
245	4.6296	4.6350	0.06	3_4	1\2	1.6	25	
246	6.2131	6.2450	0.06	3_4	1\2	1.8	25	
247	4.2143	4.2443	0.06	3_4	1\2	1.8	25	
248	4.644	4.6708	0.06	3_4	1 / 2	2	25	

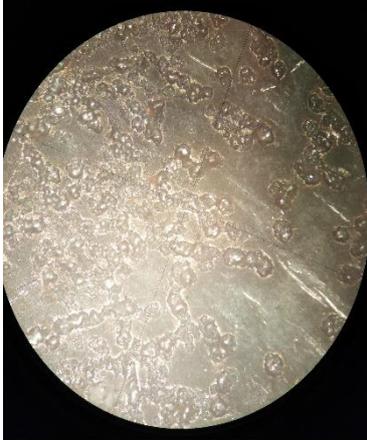
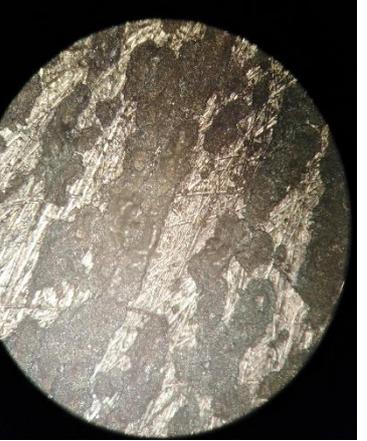
249	3.9071	3.9384	0.06	3_4	1\2	2	25	
-----	--------	--------	------	-----	-----	---	----	---

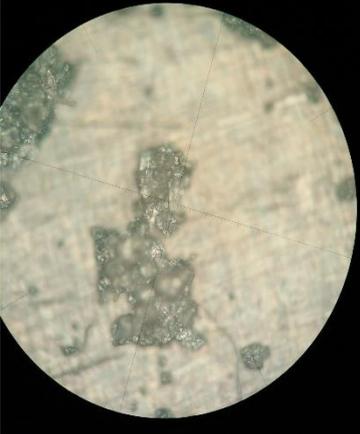
**Acier revêtu en présence de EA comme additif dans le deuxième bain électrolytique**

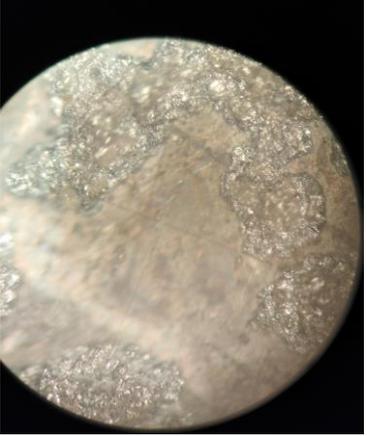
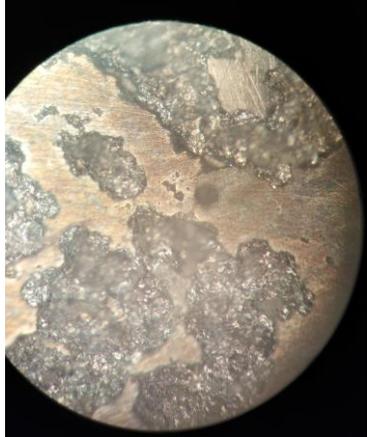
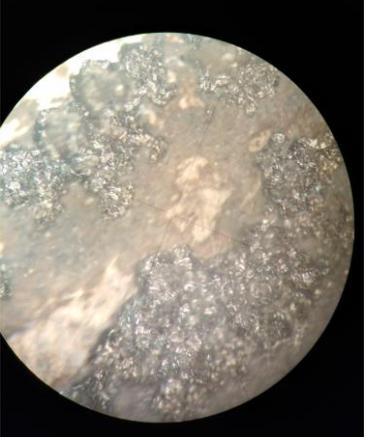
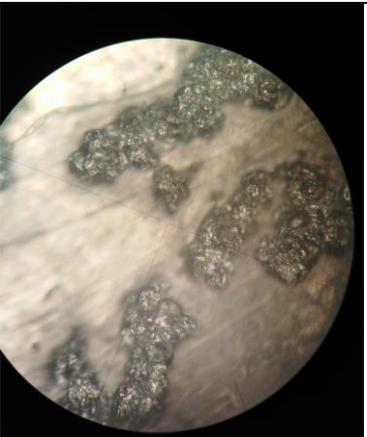
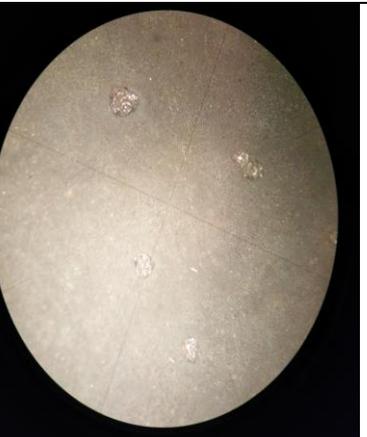
N°	m <sub>i</sub>	m <sub>f</sub>	I (A)	pH	Agitation tours/s	[EA] (g/L)	Temps (min)	Image
250			0.06	3_4	1\2	0.2	25	\
251	4.5201	4.5345	0.06	3_4	1\2	0.2	25	
252			0.06	3_4	1\2	0.4	25	\
253	4.8133	4.8396	0.06	3_4	1\2	0.4	25	
254	4.2234	4.2510	0.06	3_4	1\2	0.6	25	
255	4.6447	4.6955	0.06	3_4	1\2	0.6	25	
256	4.8341	5.0028	0.06	3_4	1\2	0.8	25	
257	4.3736	4.4051	0.06	3_4	1\2	0.8	25	
258	4.6002	4.6620	0.06	3_4	1\2	1	25	
259	3.8049	3.8358	0.06	3_4	1\2	1	25	

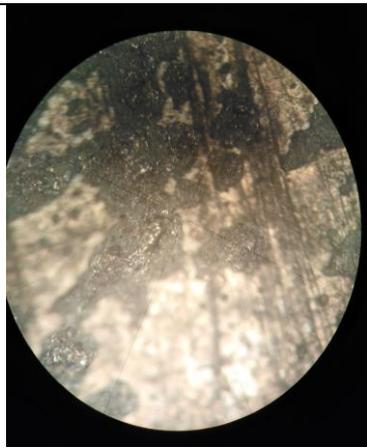
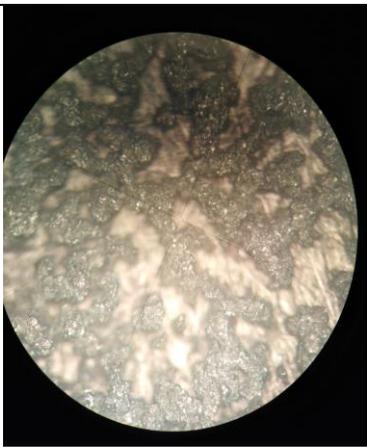
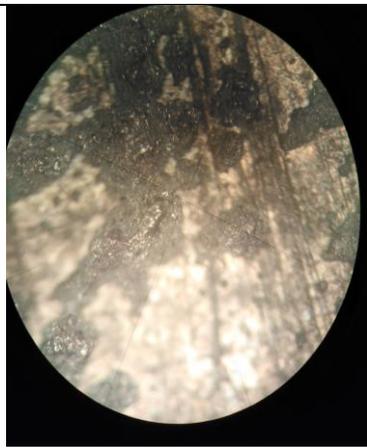
260	4.5779	4.6321	0.06	3_4	1\2	1.2	25	
261	4.7919	4.7941	0.06	3_4	1\2	1.2	25	
262	5.5847	5.5906	0.06	3_4	1\2	1.4	25	
263	4.7450	4.7477	0.06	3_4	1\2	1.4	25	
24	5.9658	5.9745	0.06	3_4	1\2	1.6	25	
265	4.2875	4.2979	0.06	3_4	1\2	1.6	25	
266	5.7922	5.8223	0.06	3_4	1\2	1.8	25	
267	5.2542	5.2778	0.06	3_4	1\2	1.8	25	
268	4.6965	4.7055	0.06	3_4	1\2	2	25	
269	4.8808	4.8961	0.06	3_4	1\2	2	25	

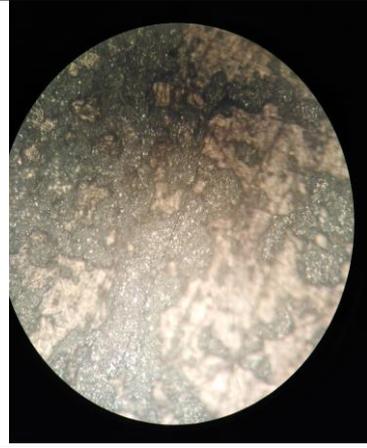
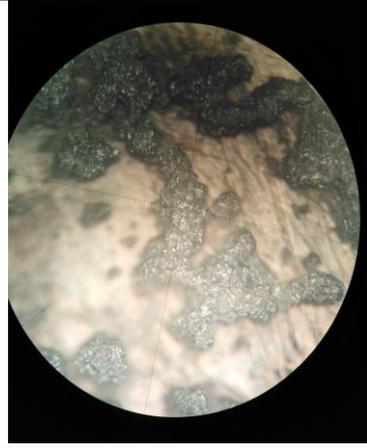
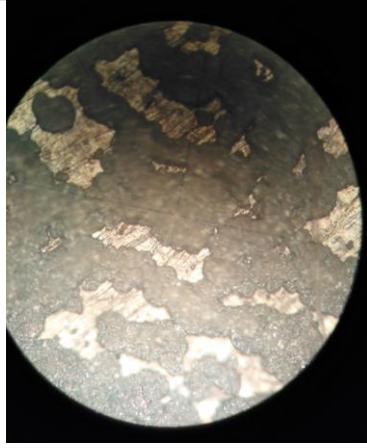
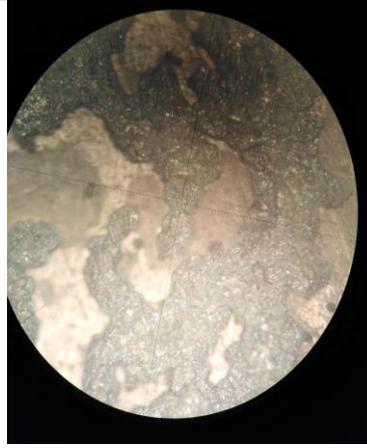
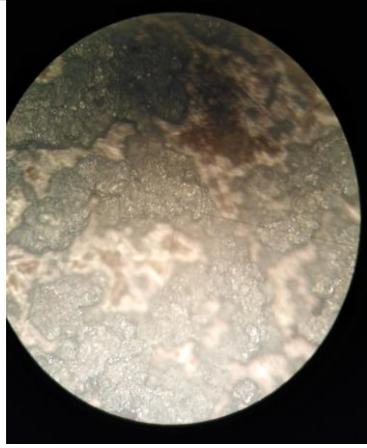
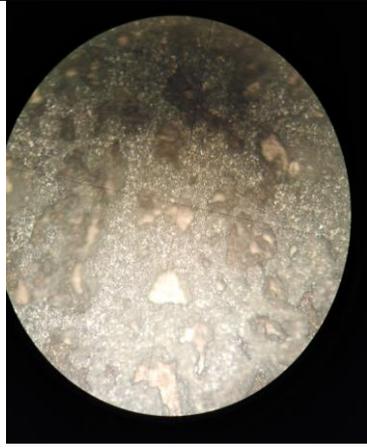
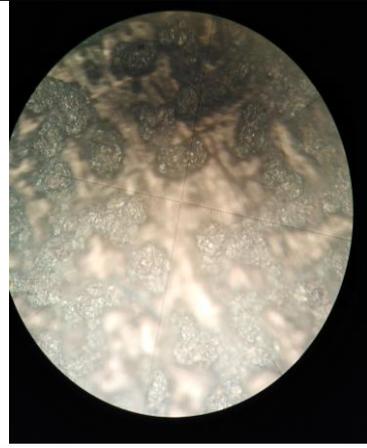
**Images des substrats non revêtus et revêtus en présence et en absence des additifs**

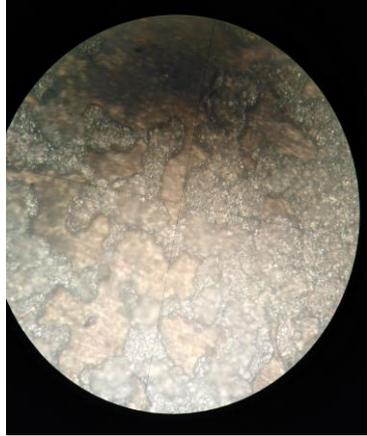
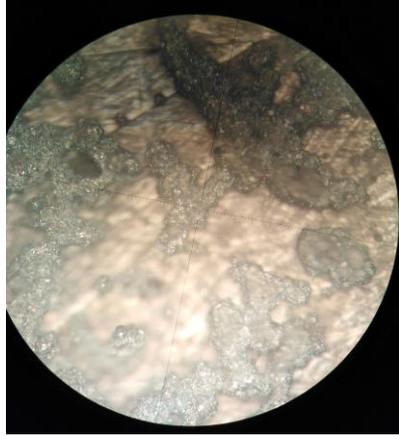
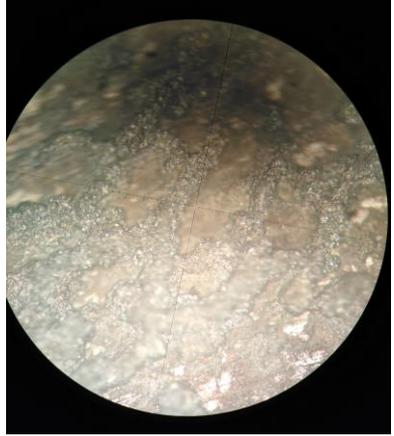
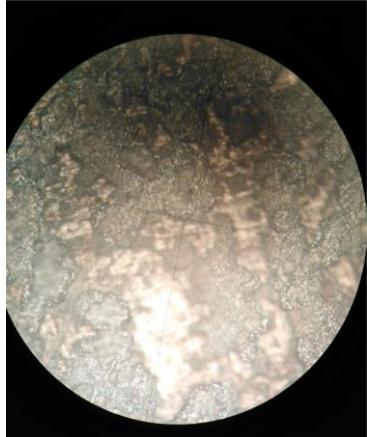
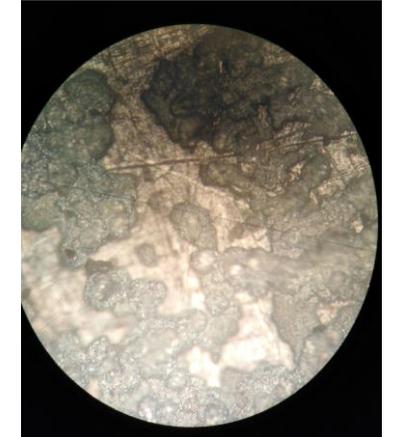
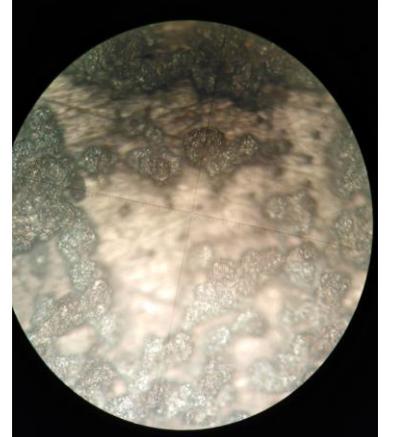
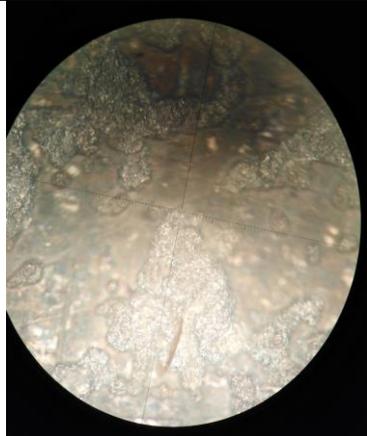
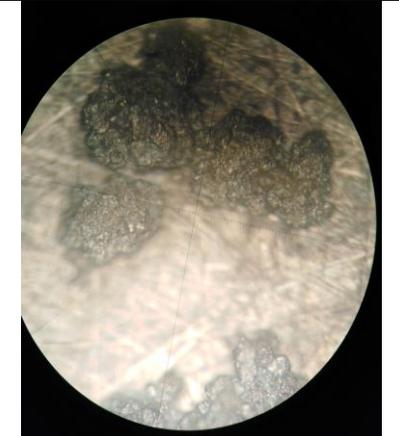
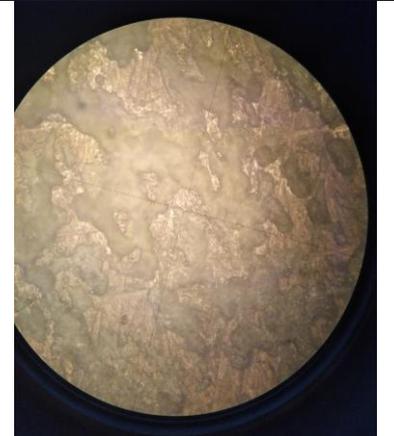
		
<b>01</b>	<b>02</b>	<b>03</b>
		
<b>04</b>	<b>05</b>	<b>06</b>
	<p style="text-align: center;">/</p>	
<b>07</b>	<b>08</b>	<b>09</b>

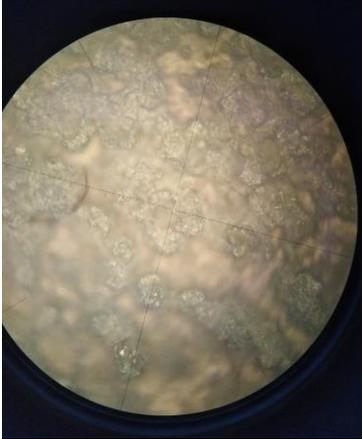
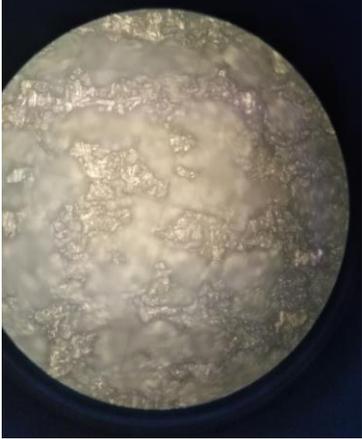
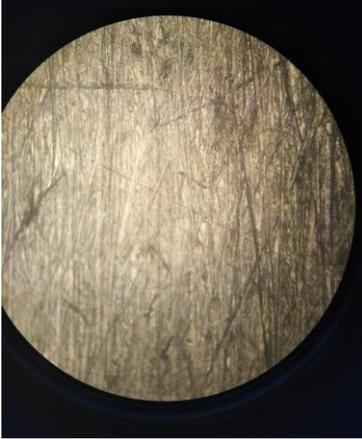
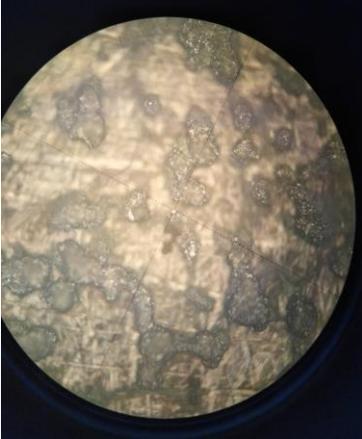
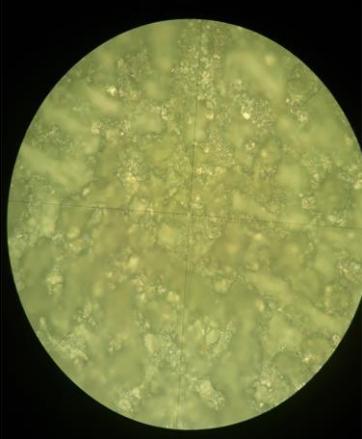
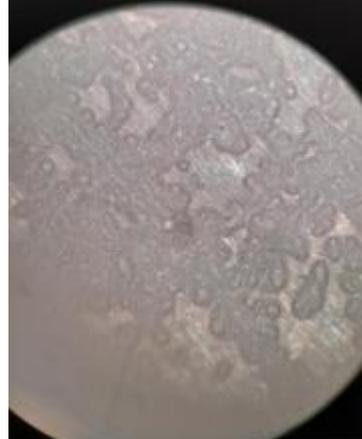
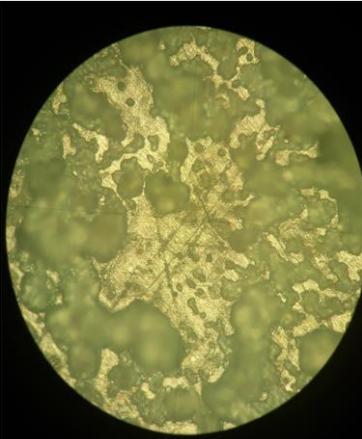
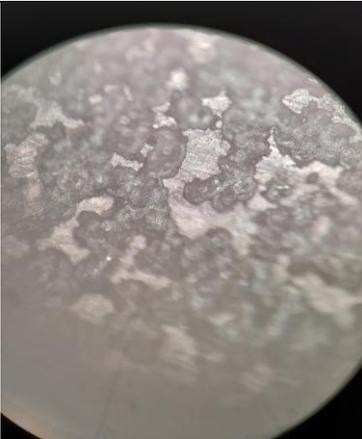
/		
<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
		
<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
		
<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>

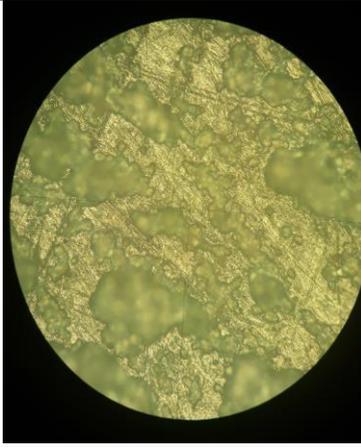
		
19	20	21
		
22	23	24
		
25	26	27

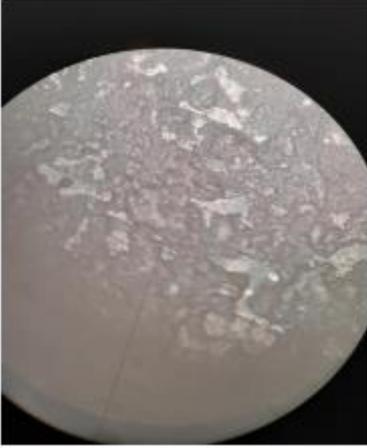
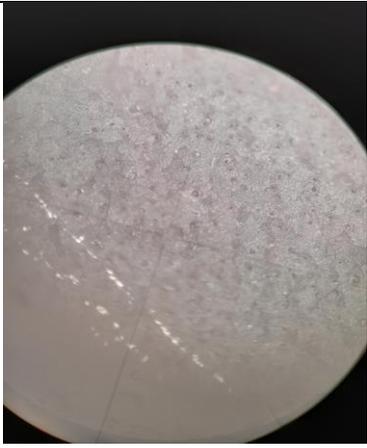
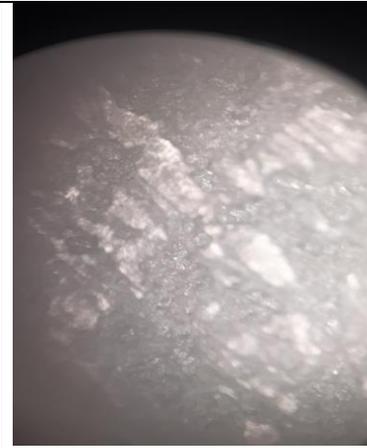
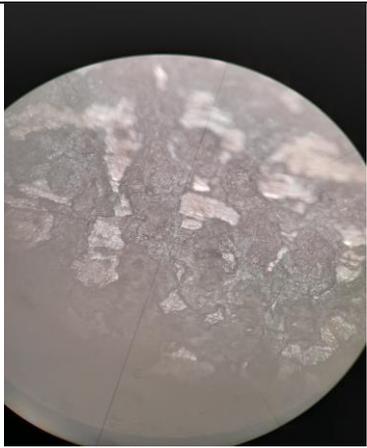
		
28	29	30
		
31	32	33
		
34	35	36

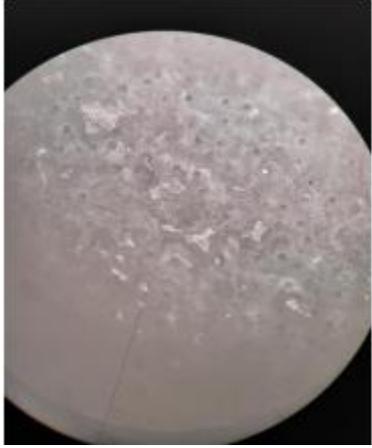
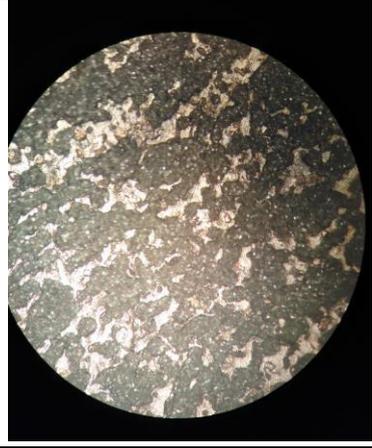
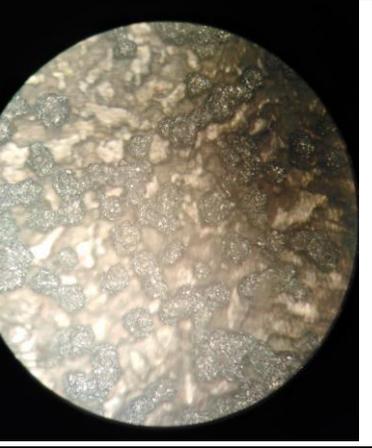
		
<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>
		
<b>40</b>	<b>41</b>	<b>42</b>
		
<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>

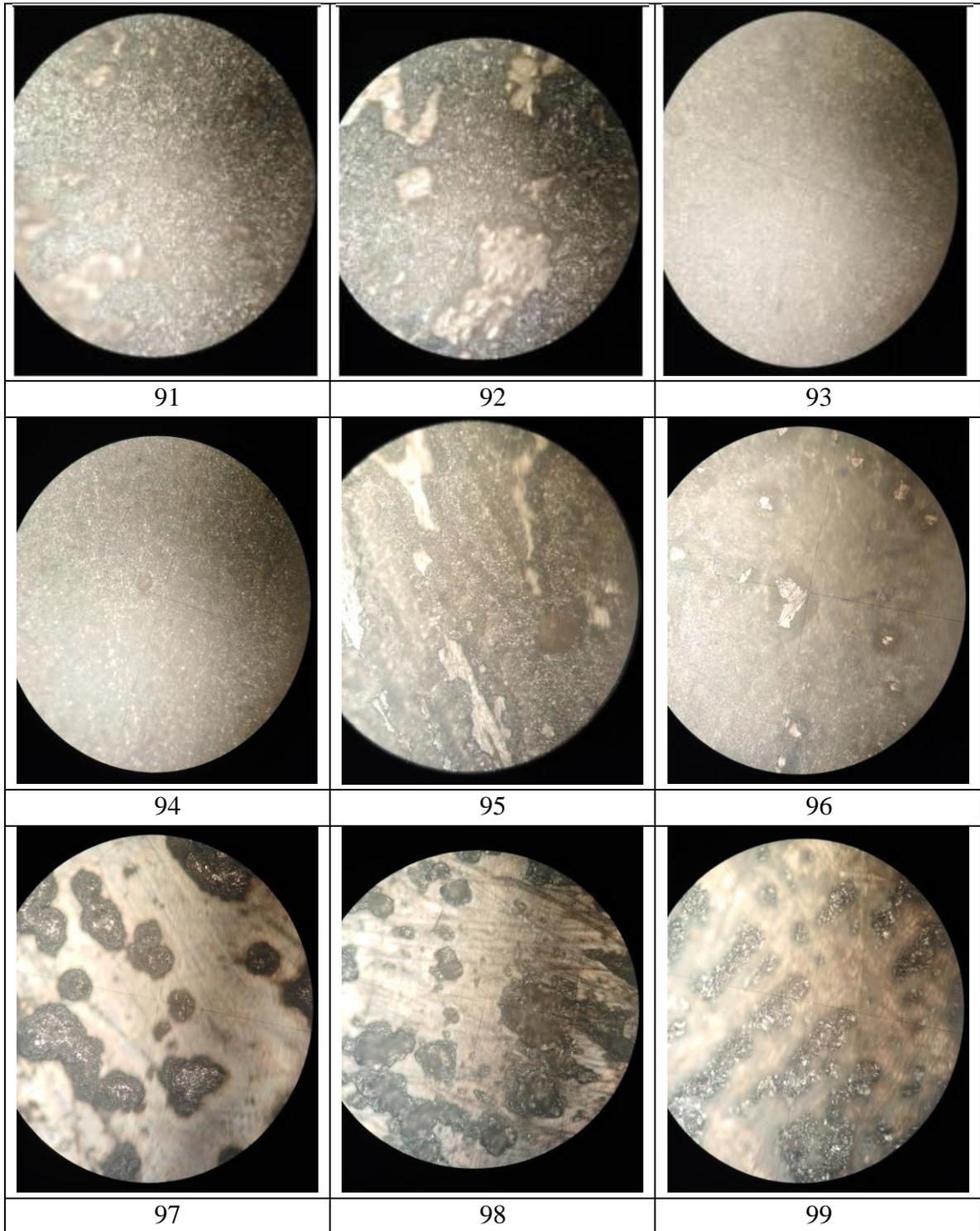
		
<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>
		
<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>
		
<b>52</b>	<b>53</b>	<b>54</b>

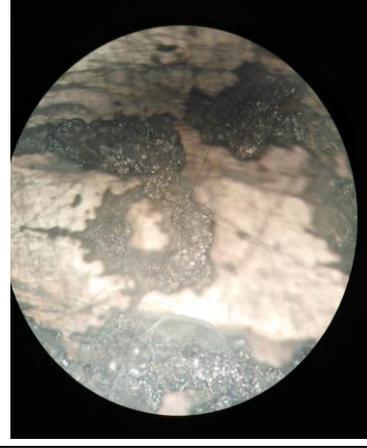
		
55	56	57
		
58	59	60
/		
61	62	63

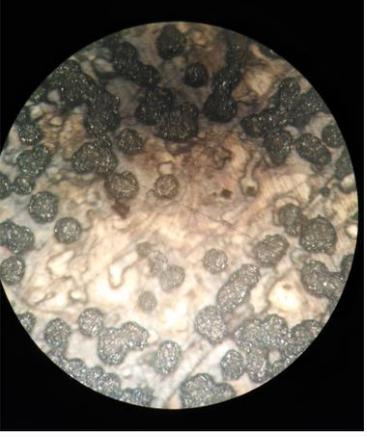
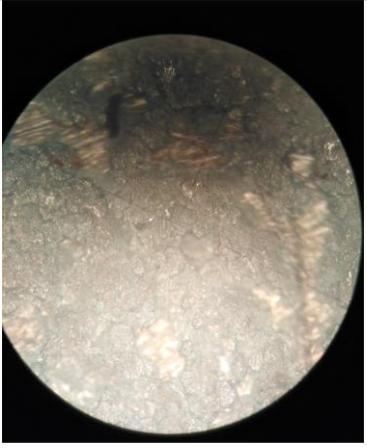
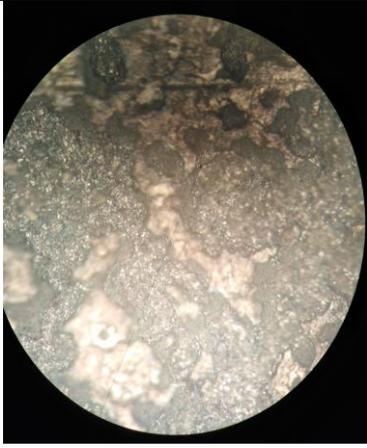
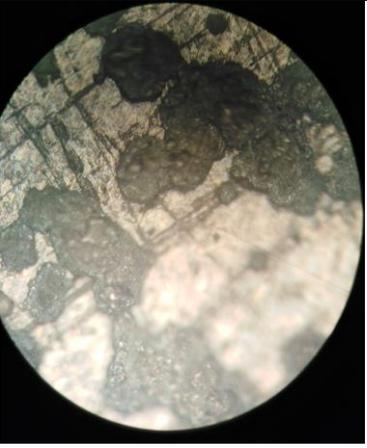
/		/
64	65	66
	/	
67	68	69
		/
70	71	72

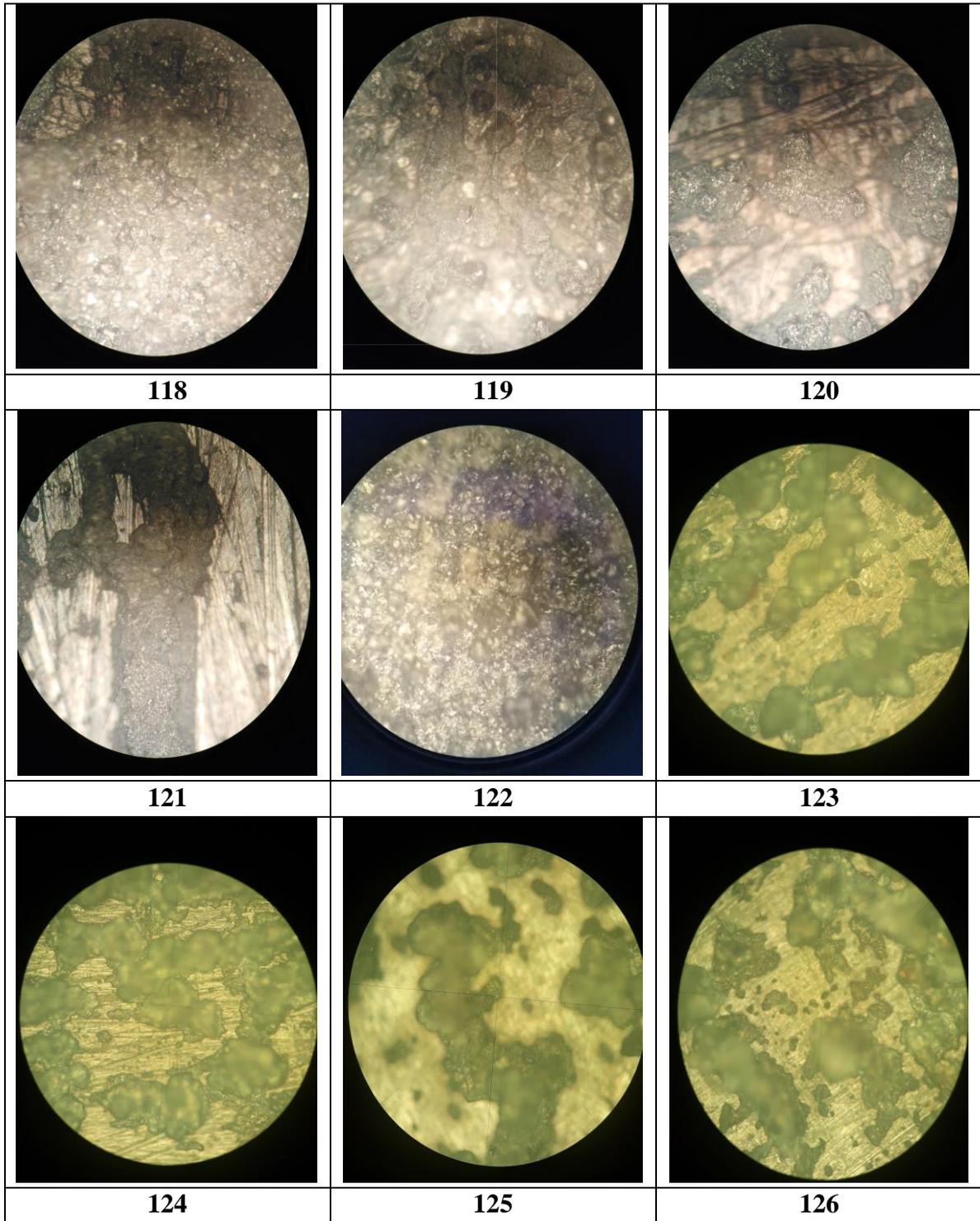
		/
<b>73</b>	<b>74</b>	<b>75</b>
		/
<b>76</b>	<b>77</b>	<b>78</b>
		/
<b>79</b>	<b>80</b>	<b>81</b>

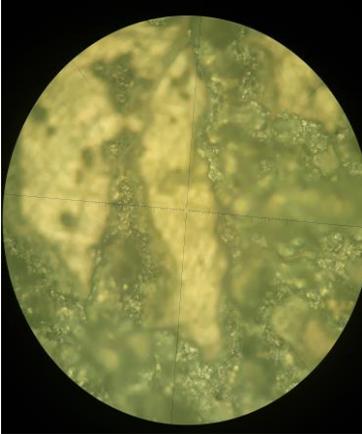
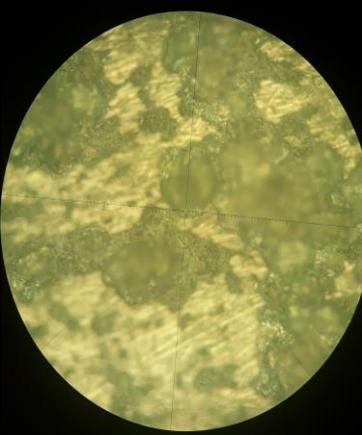
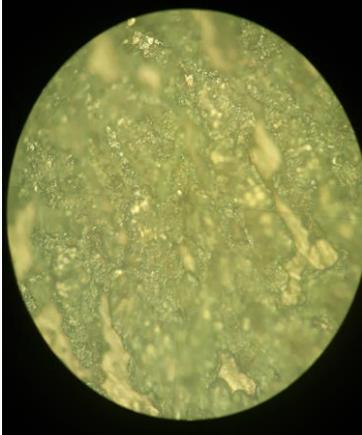
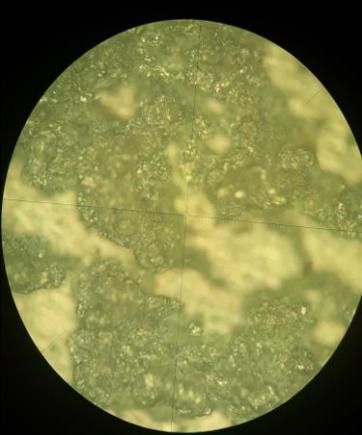
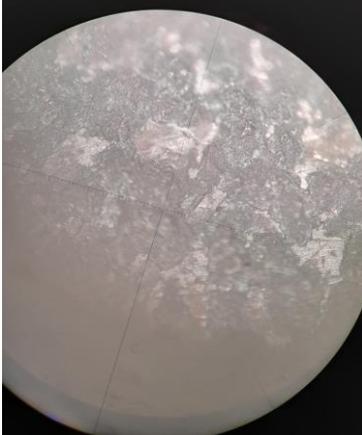
		/
82	83	84
		/
85	86	87
		
88	89	90

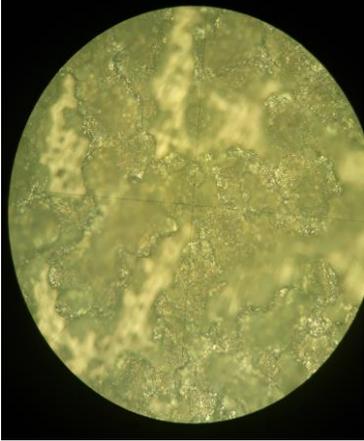
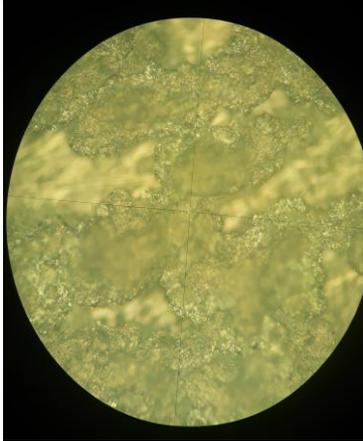
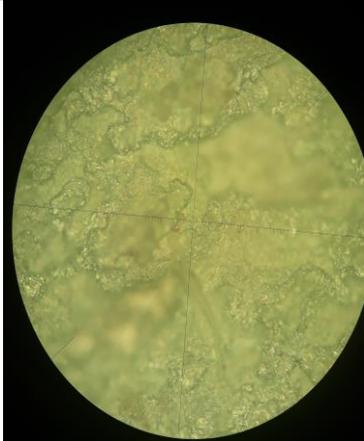
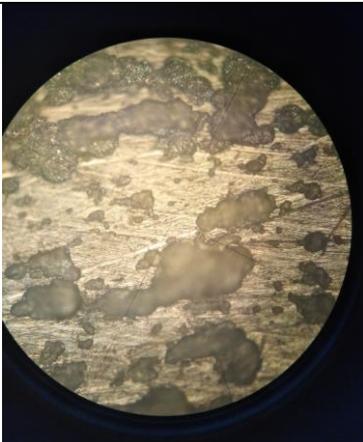


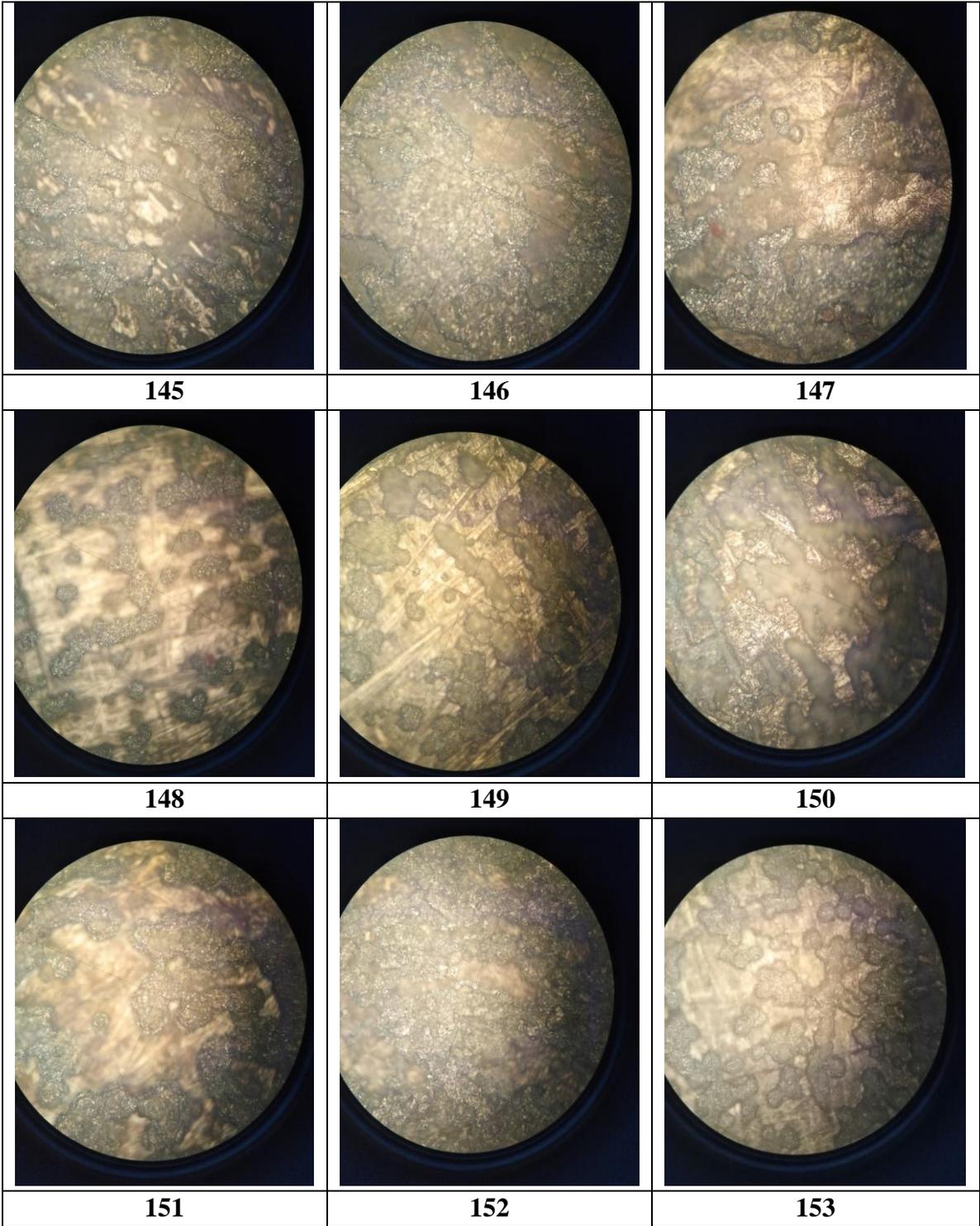
		
100	101	102
		
103	104	105
/	/	
106	107	108

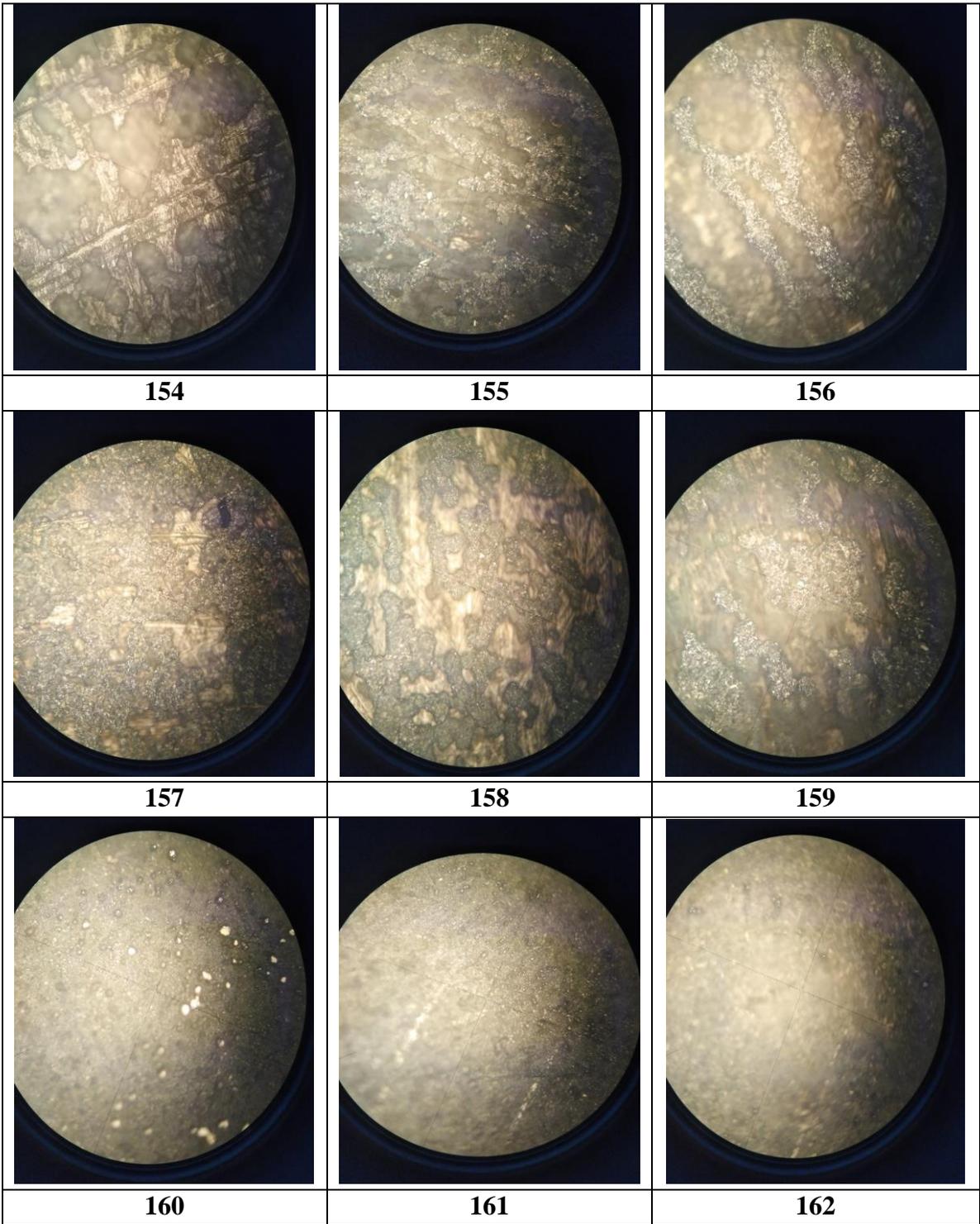
		
<b>109</b>	<b>110</b>	<b>111</b>
/		/
<b>112</b>	<b>113</b>	<b>114</b>
		
<b>115</b>	<b>116</b>	<b>117</b>

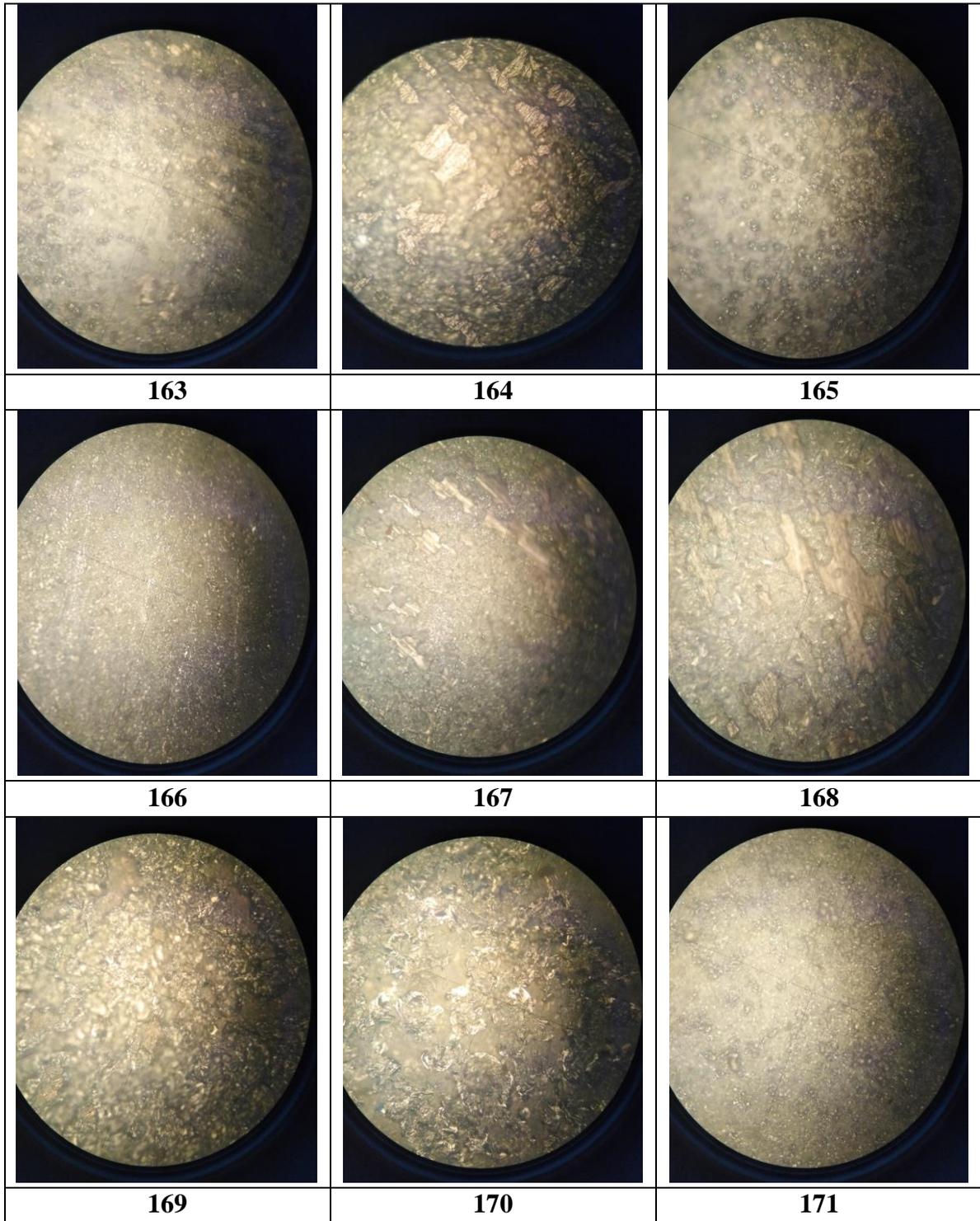


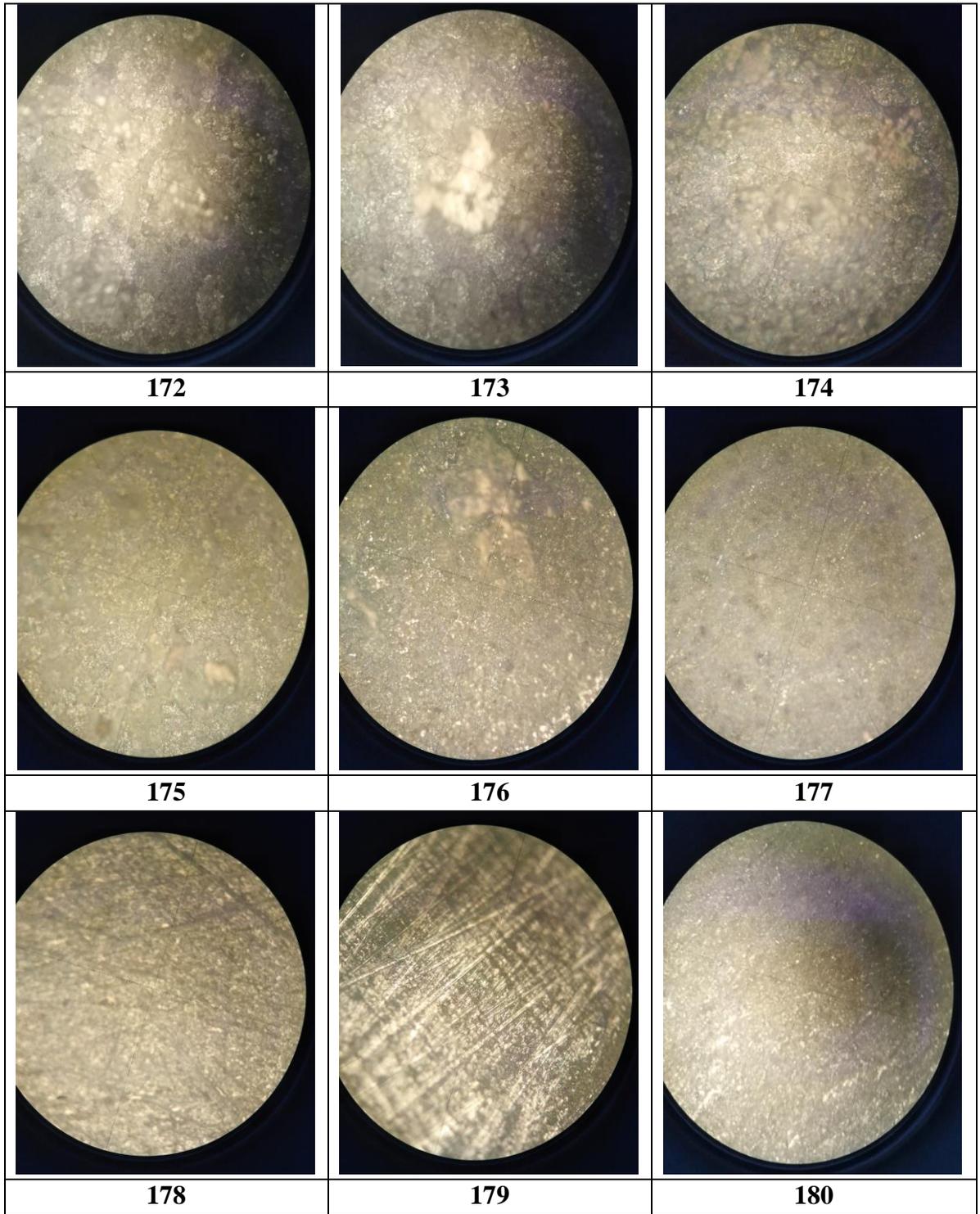
/		/
127	128	129
	/	
130	131	132
	/	
133	134	135

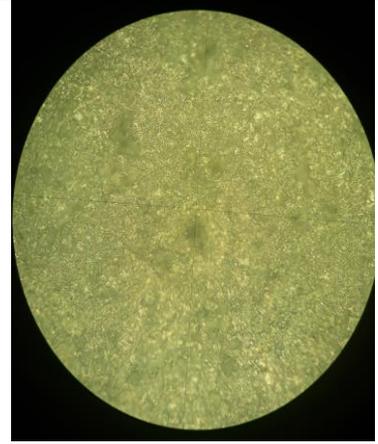
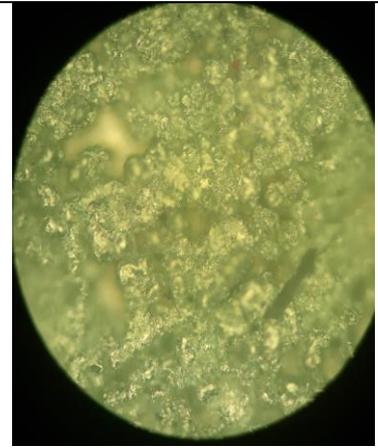
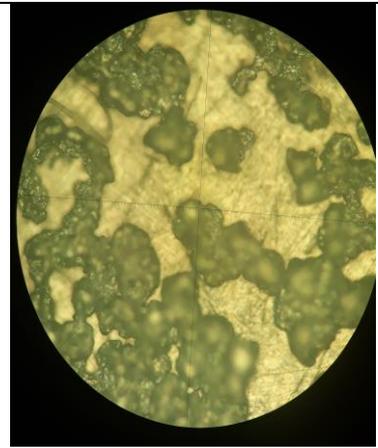
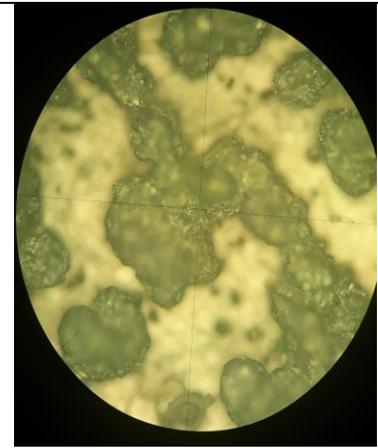
	<p>/</p>	
<p>136</p>	<p>137</p>	<p>138</p>
<p>/</p>		<p>/</p>
<p>139</p>	<p>140</p>	<p>141</p>
	<p>/</p>	
<p>142</p>	<p>143</p>	<p>144</p>

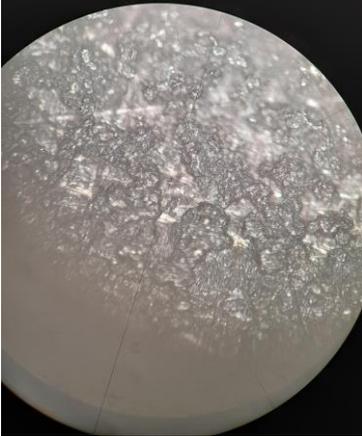
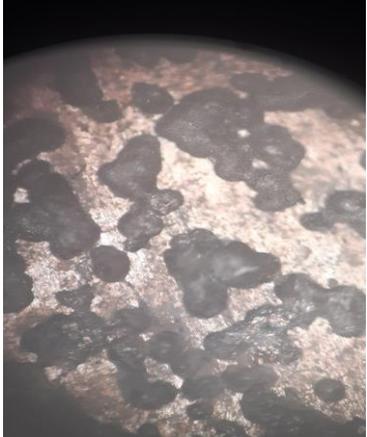
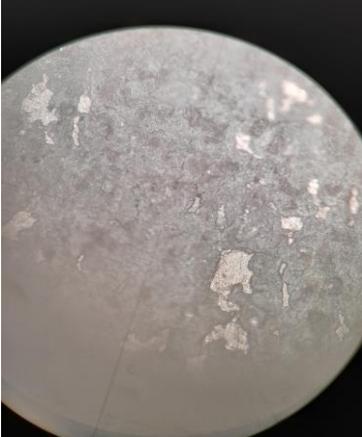


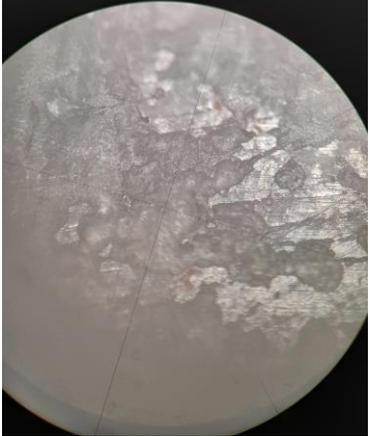
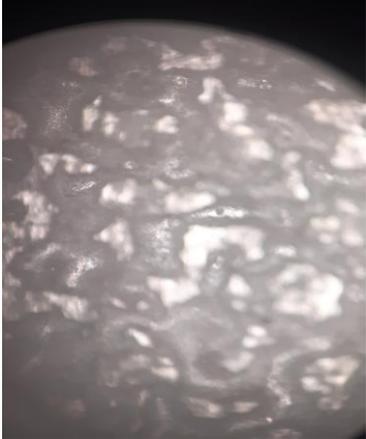
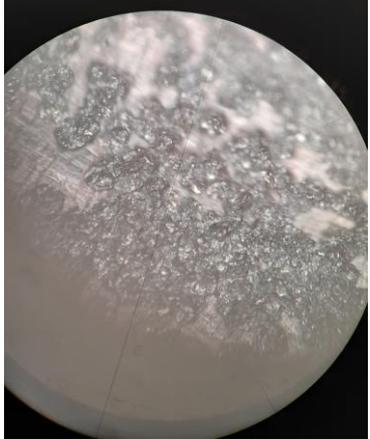
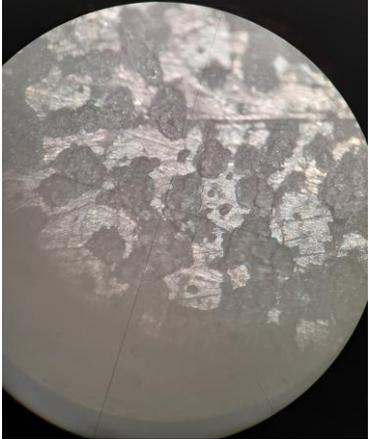


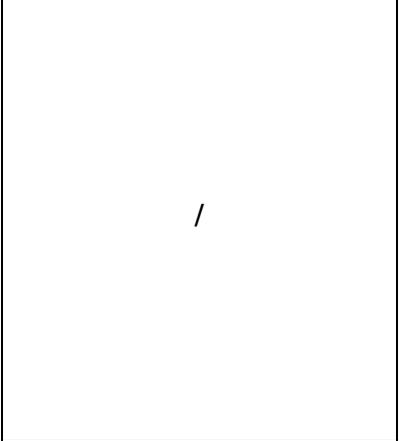
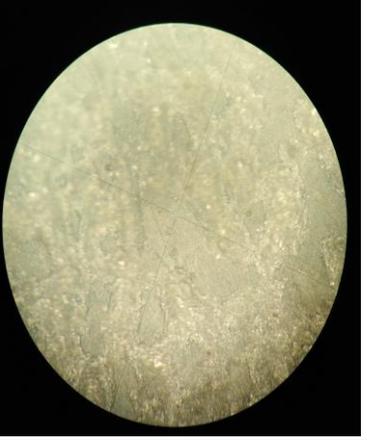
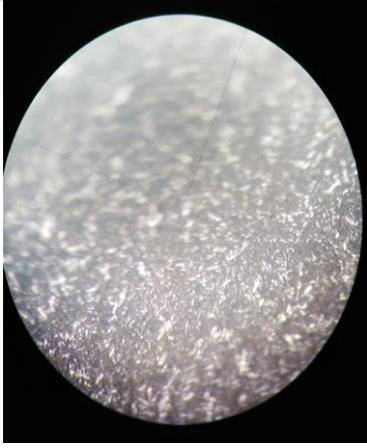
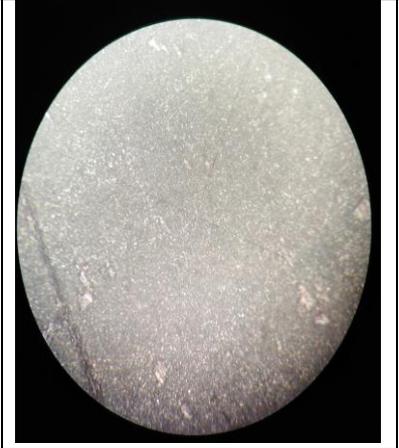
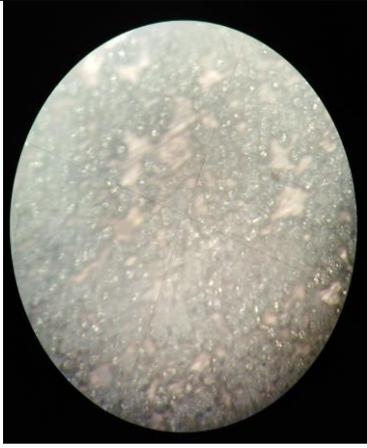
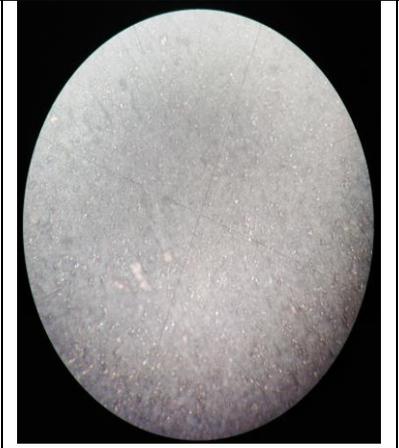


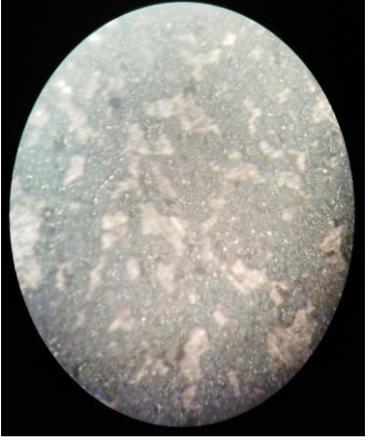
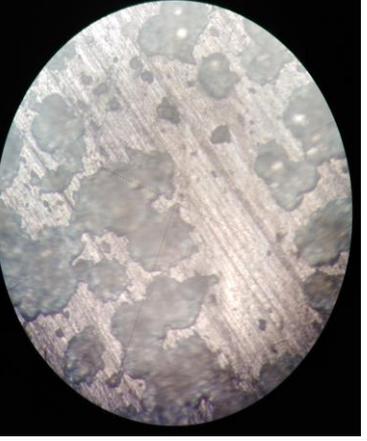
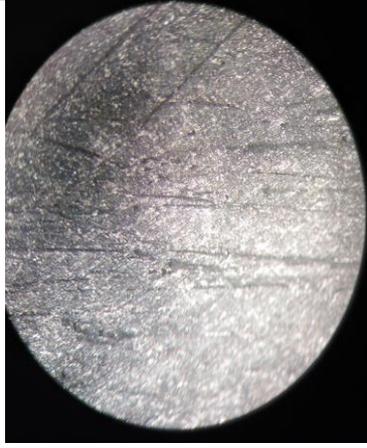
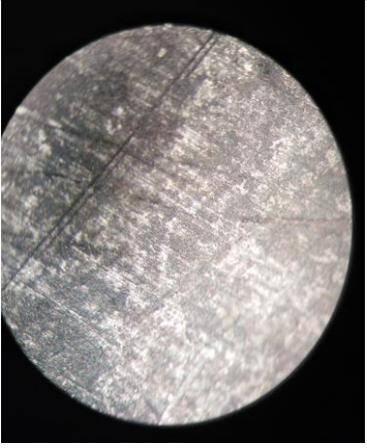
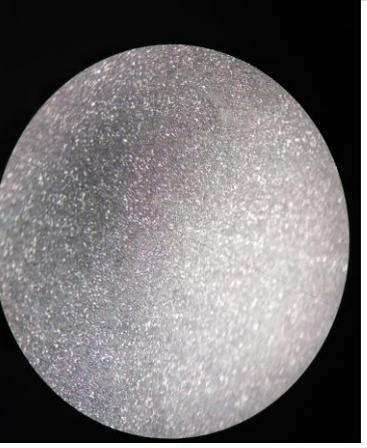
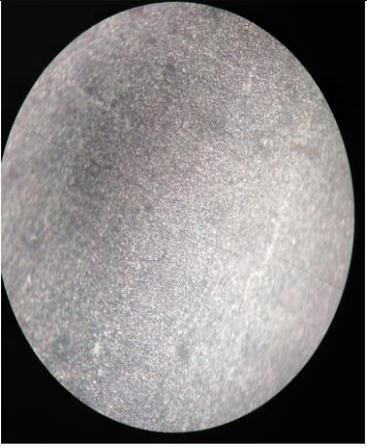
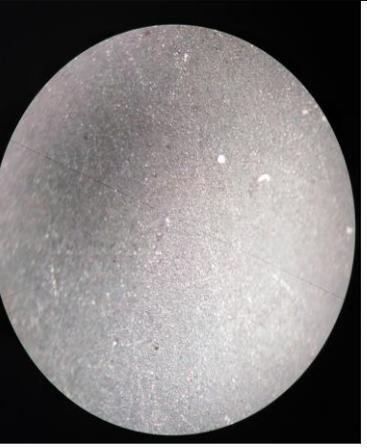


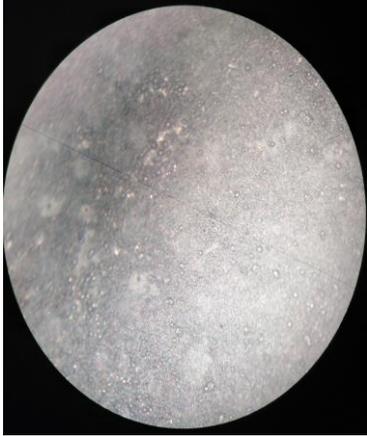
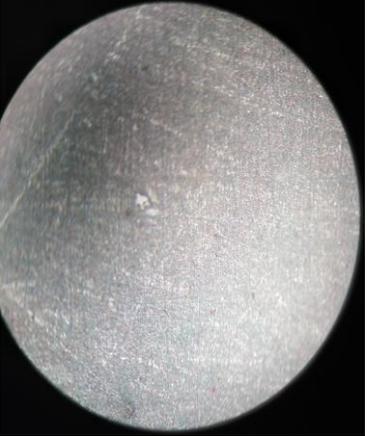
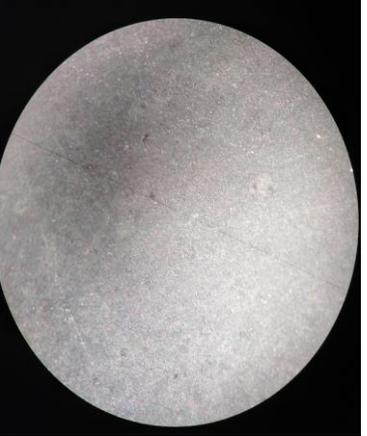
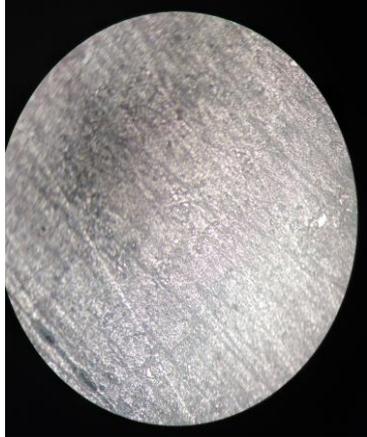
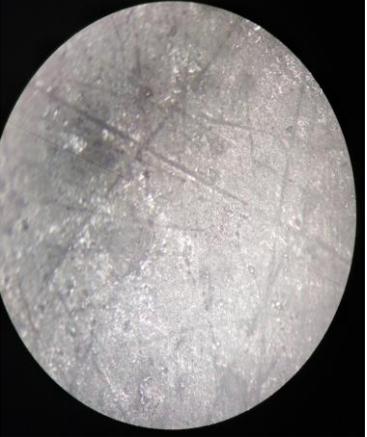
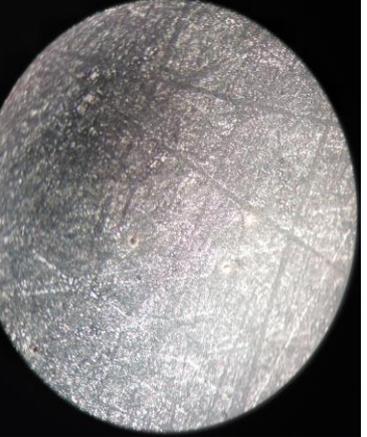
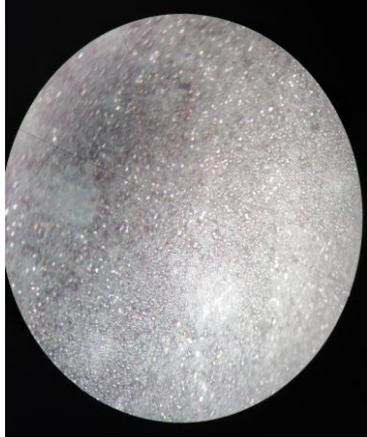
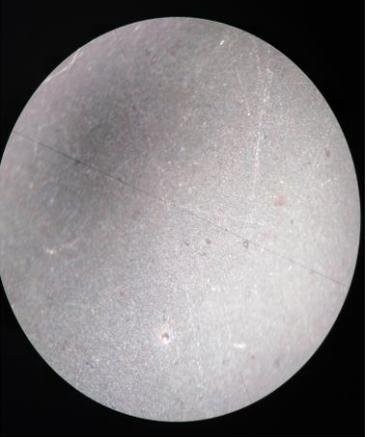
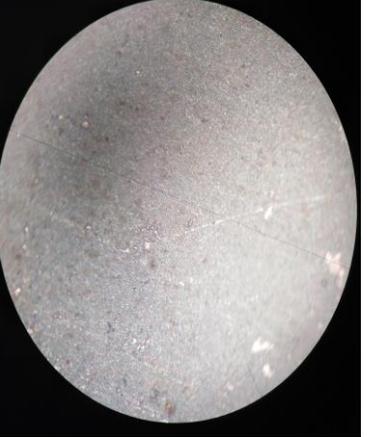
		
<p>181</p>	<p>182</p>	<p>183</p>
	<p>/</p>	<p>/</p>
<p>184</p>	<p>185</p>	<p>186</p>
	<p>/</p>	
<p>187</p>	<p>188</p>	<p>189</p>

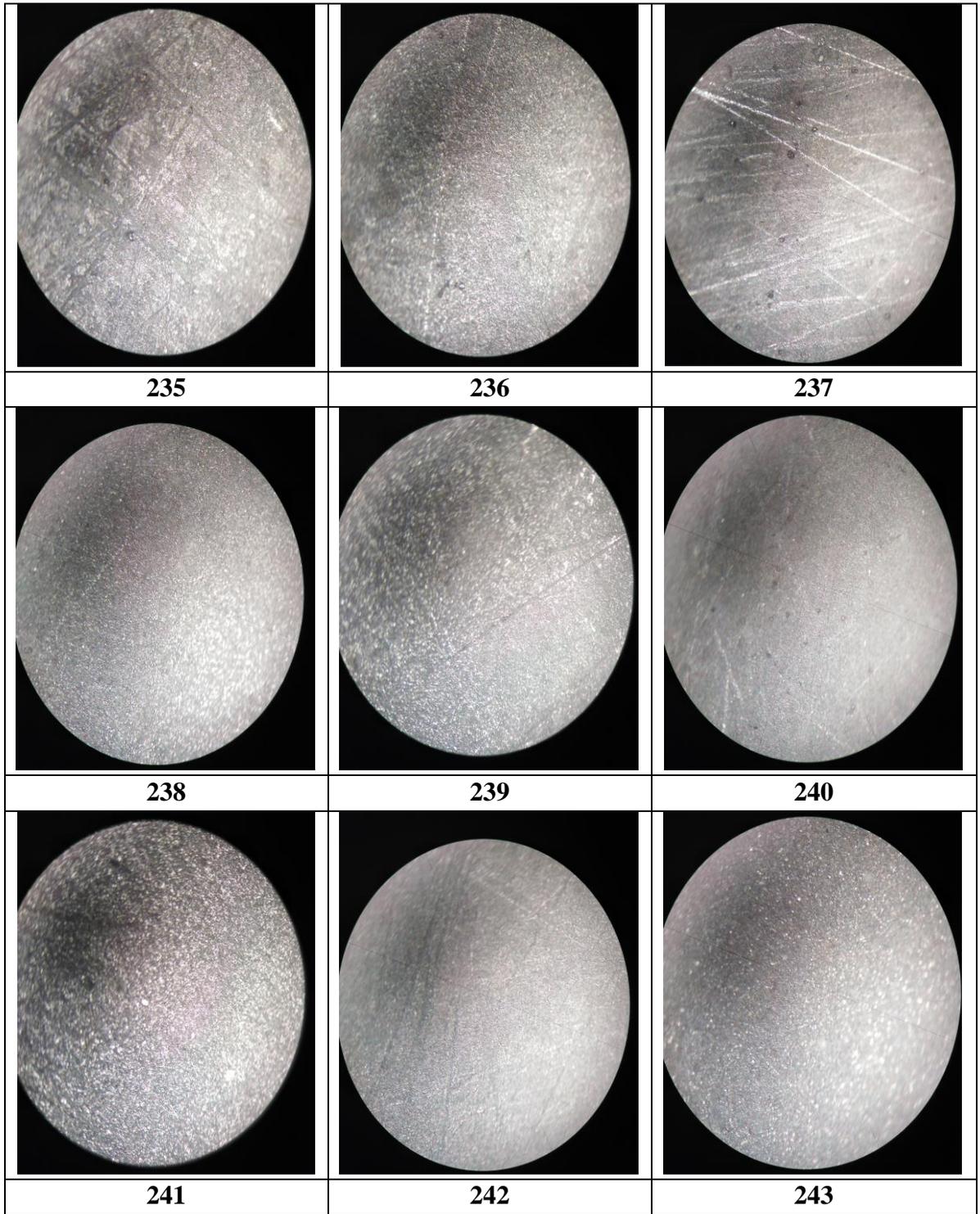
/		
<b>190</b>	<b>191</b>	<b>192</b>
/		
<b>193</b>	<b>194</b>	<b>195</b>
/		
<b>196</b>	<b>197</b>	<b>198</b>

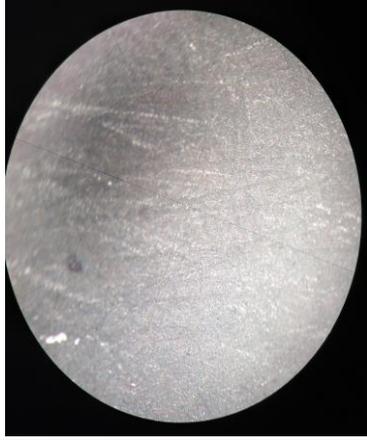
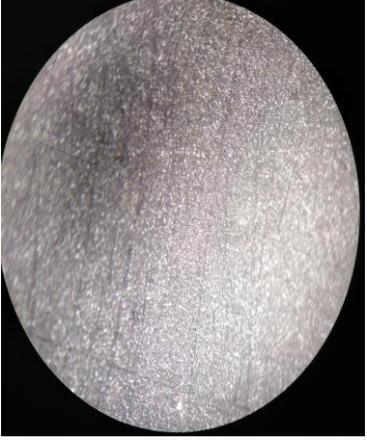
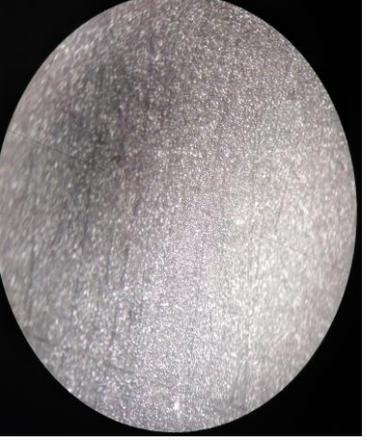
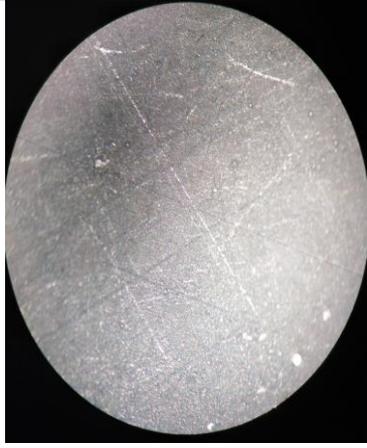
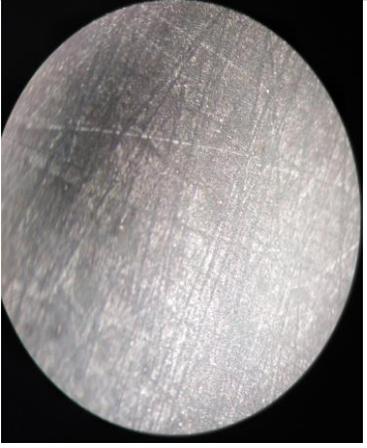
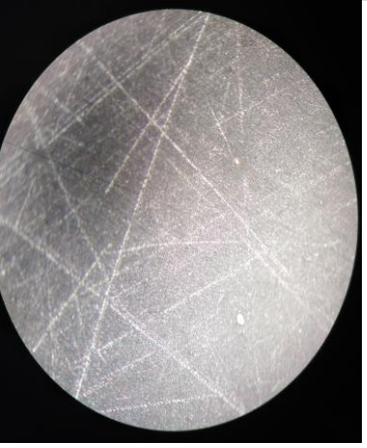
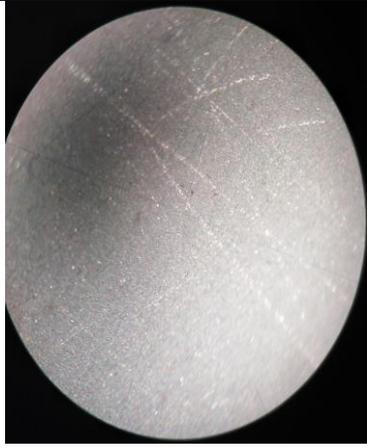
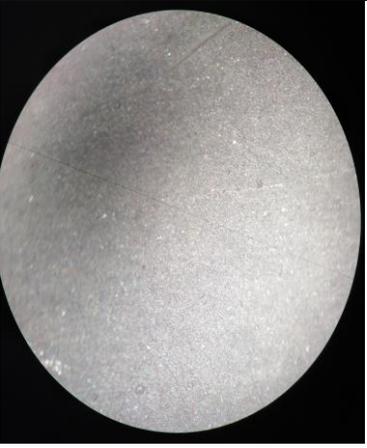
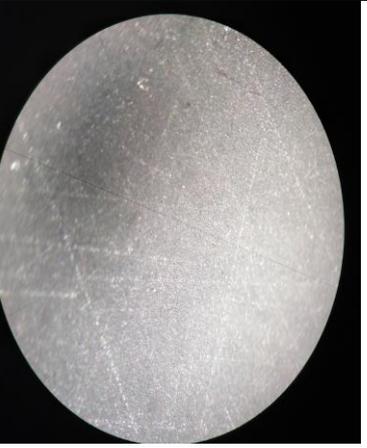
/	/	
<b>199</b>	<b>200</b>	<b>201</b>
	/	
<b>202</b>	<b>203</b>	<b>204</b>
	/	
<b>205</b>	<b>206</b>	<b>207</b>

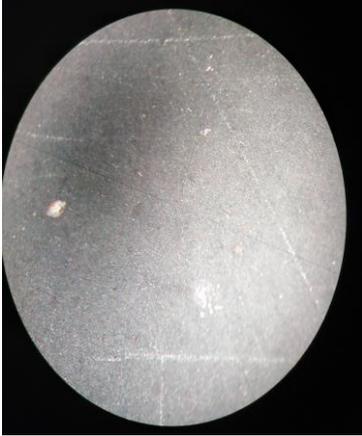
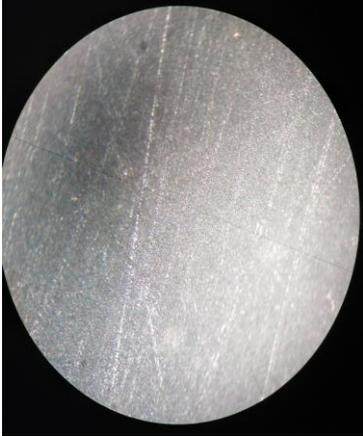
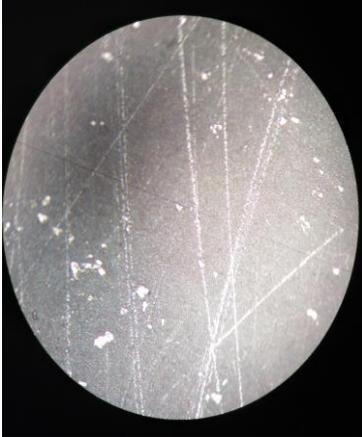
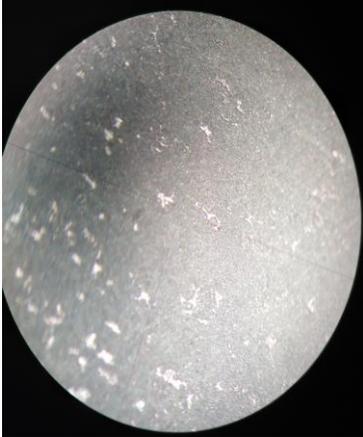
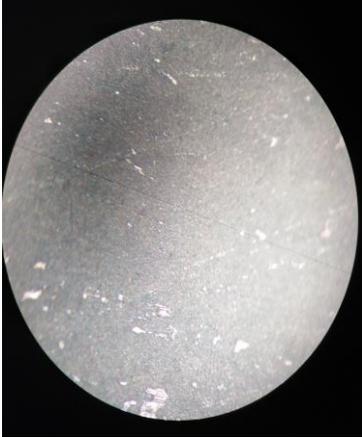
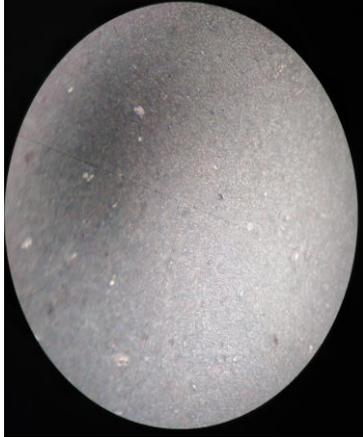
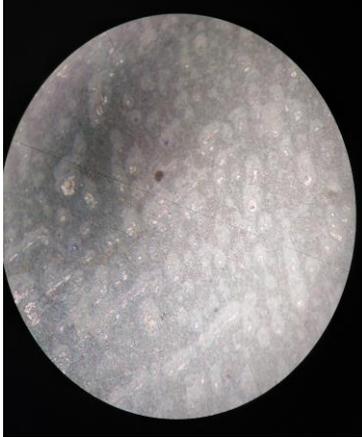
		
<b>208</b>	<b>209</b>	<b>210</b>
		
<b>211</b>	<b>212</b>	<b>213</b>
		
<b>214</b>	<b>215</b>	<b>216</b>

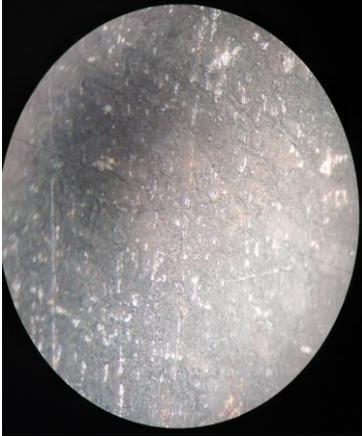
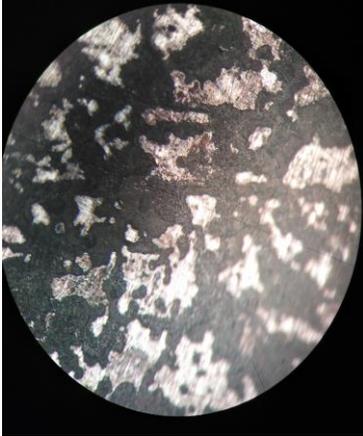
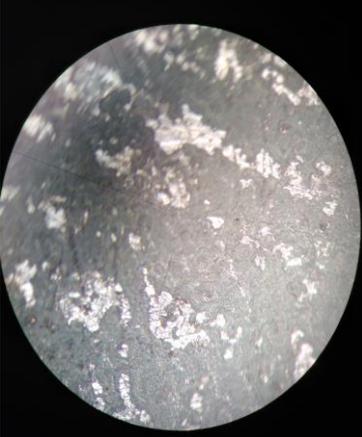
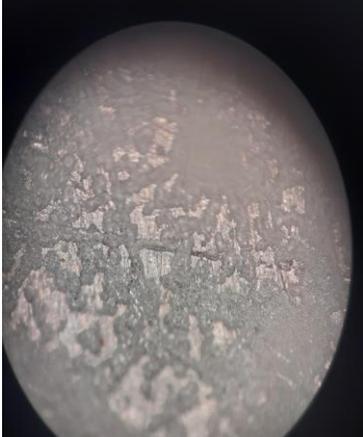
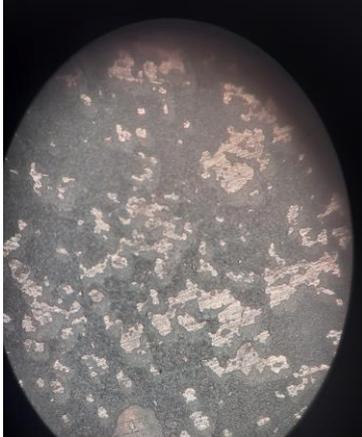
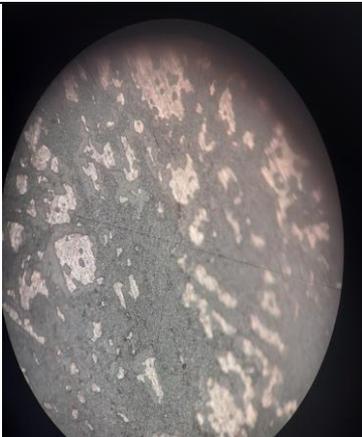
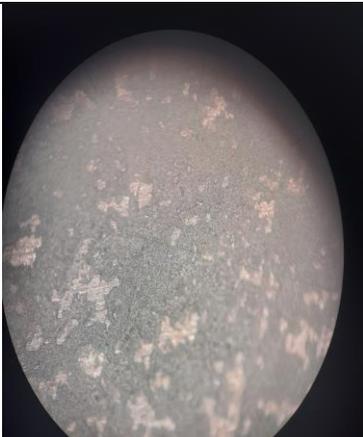
		
217	218	219
		
220	221	222
		
223	224	225

		
226	227	228
		
229	230	231
		
232	233	234



		
244	245	246
		
247	248	249
		
250	251	252

		
<b>253</b>	<b>254</b>	<b>255</b>
		
<b>256</b>	<b>257</b>	<b>258</b>
		
<b>259</b>	<b>260</b>	<b>261</b>

		
<b>262</b>	<b>263</b>	<b>264</b>
		
<b>265</b>	<b>266</b>	<b>267</b>
		
<b>268</b>	<b>269</b>	