



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Khider - Biskra



Faculté des Science et de la technologie
Département : chimie industrielle

Ref :

Thèse Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de

Doctorat en Génie des Procédés
Option : Génie des Procédés des Matériaux

**Développement de dépôts composites à matrice métallique
obtenus par voie électrolytique permettant d'améliorer la
tenue à la corrosion**

Présentée par :

Lemya LAHAG

Soutenue publiquement le : 13 / 11 / 2024

Devant le jury compose de :

Pr. Saad RAHMANE	Professeur	Université de Biskra	Président
Pr. Hachemi BEN TEMAM	Professeur	Université de Biskra	Rapporteur
Dr. Elhachmi GUETTAF TEMAM	M.C.A	Université de Biskra	Co Rapporteur
Dr. Tarek DJOUDI	M.C.A	Université de Biskra	Examineur
Dr. Farid LEKMINE	M.C.A	Université de khenchela	Examineur

Dédicace

Je dédie ce travail aux deux êtres les plus chers au monde

Maman,

Toutes les pages du monde ne suffiraient pas pour te témoigner ma gratitude, je ne te remercierais jamais assez. Ce travail est également le tien, le fruit de tes sacrifices. Un énorme merci pour ton soutien, ton écoute, tes encouragements et ton amour...

Papa,

À la mémoire de Mon héros je te l'ai toujours dit ! Tu trouveras ici le témoignage de toute ma gratitude à ton égard, pour ton amour et ton soutien. Ce travail t'est dédié car c'est également le tien, je ne te remercierais jamais assez...

À la lumière de ma vie : Amir

À mes frères et ma sœur ainsi que toutes ma famille...

Lemya.

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de physique des couches minces et applications à université de Biskra.

*Avant toute chose, je remercie **Dieu**, le tout puissant, pour m'avoir donnée la force et la patience.*

*Je tenant à exprimer toute ma profonde et reconnaissance à mon encadreur Monsieur **Ben Temam Hachemi**, professeur à l'université de Biskra, qui d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à disposition tous les moyens qui permis de mener à terme cette étude et aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Guettaf Temam Elhachemi**, Maitre de conférence à l'université de Biskra, qui fut pour moi un codirecteur de thèse attentif et disponible malgré ses nombreuses charges. Sa compétence, sa rigueur scientifique m'ont beaucoup appris. Ils ont été et resteront des moteurs de mon travail de chercheur.*

*Je remercie vivement Monsieur **Saad Rahmane**, Professeur à l'Université Biskra, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de ma thèse de doctorat.*

*Je remercie sincèrement le Monsieur **Djoudi Tarek**, Maitre de conférence à l'université de Biskra et Monsieur **Lekmine Farid**, Maitre de conférence à l'Université de Khenchela d'avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examineurs.*

Je remercie sincèrement tous mes collègues du laboratoire de physique des couches minces et applications et je remercie évidemment toutes mes amies surtout : Amani, Hafida, Maroua, Warda, Sabrina, Ferial, Nadjet ,Sara, rahima ,qui m'ont encouragé à poursuivre mes études.

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

Merci à vous tous

Table des matière

Dédicace	
Remerciement	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1. Introduction	8
I.2. Electrodeposition des revêtements composites à matrice métalliques	8
I.2.1. Généralité sur l'élaboration des revêtements composite à matrice métalliques (CCM)	8
I.2.2. Aspect thermodynamique	11
I.2.3. Mécanisme de l'électrodeposition	14
I.2.4. Aspect cinétique	15
I.2.4.1. Transfert de masse	16
I.2.4.2. Le transfert de charge	16
I.2.4.3. L'incorporation	17
I.3. Condition de formation des dépôts électrolytiques	18
I.3.1. Composition d'électrolyte	18
I.3.2. Agitation de l'électrolyte	18
I.3.3. PH de bain	18
I.3.4. Température	18
I.3.5. Densité du courant	19

I.3.6. Concentration de précurseur	19
I.3.7. Nature du métal à déposer	19
I.4. Les revêtements composites à base de nickel	19
I.5. Electrodéposition du nickel et de ses composites	20
I.5.1. Propriétés du nickel pur	21
I.5.2. Propriétés du WC pur	22
I.6. Effet des additifs sur électrodéposition des revêtements composites à matrice métallique	23
I.6.1. Mécanisme des actions des additifs	23
I.6.2. Classification des additifs	25
I.7. Protection contre la corrosion par les inhibiteurs	27
I.7.1. Généralité	27
I.7.2. Définition	27
I.7.3. Propriétés	27
I.7.4. Condition et facteurs d'emploi des inhibiteurs	28
I.7.5. Les classe d'inhibiteur	29
I.7.5.1. Selon leur composition chimique de l'inhibiteur	29
I.7.5.2. Selon leur mode d'action	30
I.8. Type d'adsorption	33
I.9. Isotherme d'adsorption	34
I.10. Travaux antérieurs sur les inhibiteurs à base d'extraits	36
I.11. Inhibiteurs utilisés dans le cadre de cette étude	37
I.11.1. Artemisia herba alba	37
I.11.2. Matricaria Chamomilla	38
I.11. 3. Halimium halimifolium	39

I.12. Références bibliographiques	40
--	-----------

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

II.1. Introduction	49
II.2. Conditions expérimentales	49
II.2.1. Montage et appareillage électrochimique	49
II.2.2. Revêtement composite à matrice métallique Ni-WC	51
II.2.3. Description du milieu d'étude	51
II.2.4. Bain au chlorure de nickel	52
II.2.4.1. Rôle du chlorure de nickel	52
II.2.4.2. Rôle de l'acide borique	52
II.3. Procédures expérimental	53
II.3.1. Préparation de surface des substrats	54
II.3.1.1. Dégraissage électrolytique	54
II.3.1.2. Décapage chimique	54
II.3.1.3. Rinçage	54
II.4. Préparation des inhibiteurs	55
II.5. Les techniques de caractérisations des dépôts élaborés	55
II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	55
II.5.1.1. Principe	55
II.5.2. Diffraction des rayons X	56
II.4.3. Profilométrie	57
II.5.3.1. Principe	57
II.5.4. La Microdurémetre	58
II.5.4.1. Essai de la dureté Vickers	59
II.6. Techniques électrochimiques	60
II.6.1. Méthode potentiodynamique	60
II.6.1.1. Méthode des droites de Tafel	61

II.6.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	62
II.6.2.1. Principe	63
II.6.2.2. utilisation de schéma électrique équivalent	65
II.6.2.3. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique	66
II.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	68
II.8. Conclusion	69
II.9. Références bibliographiques	70

Chapitre III : L'effet d'additifs sur les propriétés des revêtements composites Ni pur et Ni-WC

III.1. Introduction	74
III.2. test d'adhérence	74
III.3. Analyse de la surface des revêtements par MEB-EDS	74
III.4. Analyse de la surface par DRX	79
III.5. La taille des grains	80
III.6. Mesure de la microdureté	82
III.7. Caractérisation de la corrosion de revêtement Ni pur et Ni-WC en milieu NaCl et HCl	82
III.7.1. Essais de la polarisation potentiodynamique de revêtement Ni pur et Ni-WC	82
III.7.2. Essais de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de revêtement Ni pur et Ni-WC	87
III .8. Conclusion	91
III.9. Références bibliographiques	93

Chapitre VI : L'effet de la concentration sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

IV.1. Introduction	96
IV.2. Analyse de la surface par MEB-EDS	96
IV.3. Analyse de la surface par DRX	99

IV.4. La taille des grains	101
IV.5. Mesure des propriétés mécanique (la dureté, l'épaisseur, la rugosité)	102
IV.6. Caractérisation de la corrosion de revêtement composite Ni-WC en milieu NaCl et HCl	104
IV.6.1. Essais de la polarisation potentiodynamique de revêtement composite Ni-WC	104
IV.6.2. Essais de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de revêtement Ni-WC	106
IV.07. Conclusion	108
IV.8. Références bibliographiques	109

**Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur les propriétés des revêtements
composites à matrices métalliques Ni-WC**

V.1. Introduction	110
V.2. Étude de l'inhibition de la corrosion de revêtement Ni-WC en milieu 3,5% NaCl	110
V.2.1. Méthode de courbe de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl par présence MC	111
V.2.1.1. Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu 3,5% NaCl par présence MC	113
V.2.1.2. Isotherme d'adsorption de revêtement Ni-WC dans le milieu NaCl en présence MC	114
V.2.2. Méthode de courbe de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl par présence AHA	117
V.2.2.1. Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu NaCl par présence AHA	119
V.2.2.2. Isotherme d'adsorption de revêtement Ni-WC dans 3,5%NaCl en présence d'AHA	121
V.2.3. Méthode de courbe de polarisation potentiodynamique dans 3,5% NaCl en présence de Hh	123

V.2.3.1. Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique dans 3,5%NaCl en présence de Hh	124
V.2.3.1.1. circuit équivalent	126
V.2.3.2. Isotherme d'adsorption de revêtement Ni-WC dans 3,5% NaCl en présence de Hh	126
V.3. Étude de l'inhibition de la corrosion de revêtement Ni-WC en milieu 0,1 M HCl	128
V.3.1. Méthode de courbe de polarisation potentiodynamique dans 0.1M HCl en présence de MC, AHA et Hh	128
V.3.2. Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu 0,1M HCl en présence <i>MC, AHA et Hh</i>	131
V.3.2.1. circuit équivalent	131
V.3.3. Isotherme d'adsorption de revêtement Ni-WC en milieu HCl par présence <i>MC, AHA et Hh</i>	131
V.4. Caractérisation des extraits des plantes inhibitrice par Spectroscopie Infra-Rouge	136
V.4.1. Matricaria chamomilla	136
V.4.2. Artemisia herba-alba	138
V.4.3. Halimium halimifolia	139
V.5. Conclusion	140
V.6. Références bibliographiques	141
Conclusion générale	146
Résumé	150

Liste des figures

I.01. Représentation schématique du revêtement composite.	9
I.02. Cellule utilisée pour l'électrodéposition	11
I.03. Courbe intensité –potentiel caractéristique d'une cellule d'électrolyse	13
I.04. Représentation du contact électrode/électrolyte pour les différentes régions	15
I.05. Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse, PEH est le plan Externe de Helmholtz	17
I.6 Principe d'action d'additifs par blocage de la surface	24
I.07. Principe d'adsorption réactive	25
1.08. Classement des inhibiteurs de corrosion	32
I.09. Le mécanisme d'action d'un inhibiteur organique agissant par adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal	33
I.10. Image descriptive de la plante : Artemisia herba-alba Asso	37
I.11. Image descriptive de la plante : Matricia chamomilla	38
I.12. Image descriptive de la plante : <i>Halimifolium Halimium (L.) Willk.</i> (Cistaceae)	39
II.01. Dispositif d'électrodéposition	50
II.02. Photo du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques	51
II.03. Procédure expérimental d'étapes de préparation des revêtements composites Ni-WC	54
II.04. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon	56
II.05. Illustration de la Loi de Bragg	57
II.06. Marque d'une marche sur un substrat	58
II.07. Principe de dureté Vickers	59

II.08. Courbe intensité-potentiel d'un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure	62
II.9. Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist et de Bode avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence	63
II.10. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire	64
II.11. Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).	65
II.12. (a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et (b) diagramme d'impédance correspondant	67
II.13. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant	68
II.14. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance	68
II. 15. Image Spectromètre Infrarouge FTIR PerkinElmer UATR Two.	69
III.01. Spectre EDS du revêtement Ni pur sur cuive et observation MEB de la distribution des éléments dans le dépôt (a) Nickel pur, (b) Nickel +SDS, (c) Nickel +SDS+BD	75
III.02. Spectre EDS du revêtement composites Ni-WC sur cuive et observation MEB de la distribution des éléments dans le dépôt (a) Ni-WC, (b) Ni-WC +SDS, (c) Ni-WC + BD	77
III.03. Diffractogramme DRX des revêtements de Ni pur en présence des additifs organiques.	79
III.04 . Diffractogramme DRX des revêtements Ni-WC en présence des additifs organiques	80
III.05. Courbes de polarisation potentiodynamique de cuivre:(a)3,5%NaCl, (b)0,1M HCl	83
III.06. Courbes de polarisation potentiodynamique de:(a) Ni pur +Additifs , (b)Ni-WC+Additifs	84
III.07. Courbes de polarisation potentiodynamique de : (a) Ni pur + Additifs, (b)Ni-WC+ Additifs	86
III.08. Courbes de Nyquist des échantillons : (a) Ni +SDS, (b) Ni+WC+ SDS+BD	88

III.09. Courbes de Nyquist des échantillons : (a) Ni +additifs, (b) Ni+WC+ additifs	89
III.10. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni et Ni-WC dans des solutions de HCl 0,1M.	91
IV .01. Observation MEB de Ni-WC à différentes concentrations de WC : (a) Nickel pur, (b) Nickel + 1 g/l WC, (c) Nickel + 2 g/l WC, (d) Nickel + 3 g/l WC, (e) Nickel + 4 g/l WC, (f) Nickel + 5 g/l WC.	97
IV.02. Analyse EDS des revêtements composites Ni-WC : (a) Ni + 1 g/l WC, (b) teneur en Ni et WC dans les échantillons.	99
IV. 03. Schémas XRD des revêtements en Ni et en composite Ni-WC	100
IV.04. Épaisseur du revêtement en fonction de la concentration de WC	103
IV.05. La rugosité du revêtement en fonction de la concentration de WC	104
IV.06. Courbes de polarisation des revêtements composites Ni-WC à différentes concentrations de WC : (a) 3,5% NaCl, (b) 0,1M HCl	105
IV.07. Tracés de Nyquist de revêtement Ni-WC dans : (a) 3,5 % NaCl, (b) 0,1 M HCl	106
IV.08. Circuit électrique équivalent du revêtement composites Ni-WC dans des solutions de NaCl à 3,5 % et de HCl à 0,1 M	107
V.1. Courbes de polarisation potentiodynamique du revêtement Ni-WC+ inhibiteur (MC) dans le milieu 3,5%NaCl	111
V.2. Diagrammes SIE de revêtement Ni-WC + inhibiteur (MC) : (a) Nyquist et (b) Bode dans le milieu 3,5%NaCl	113
V.3. Isotherme d'adsorption de l'extrait de MC sur revêtement Ni-WC dans 3,5%NaCl :(a) Langmuir, (b) Temkin et (c) Frumkin	115
V.04. Courbes de polarisation potentiodynamique du revêtement Ni-WC+ inhibiteur (AHA) dans le milieu 3,5%NaCl	118
V.05. Diagrammes SIE de revêtement Ni-WC + inhibiteur (AHA) :(a)Nyquist et (b)Bode dans le milieu 3,5%NaCl	119
V.06. Isotherme d'adsorption de l'extrait de AHA sur revêtement Ni-WC dans 3,5%NaCl :(a) Langmuir, (b) Temkin et (c)Frumkin	121

V.07. courbes de polarisation potentiodynamique du revêtement Ni-WC+ inhibiteur (Hh) dans le milieu 3,5%NaCl	123
V.08. Diagrammes SIE de revêtement Ni-WC + inhibiteur (Hh) (a)Nyquist,(b)Bode dans le milieu 3,5%NaCl	124
V.09. Circuits équivalents proposés pour le comportement des inhibiteurs en milieu NaCl	126
V.10. Isotherme d'adsorption de l'extrait de Hh sur revêtement Ni-WC dans 3,5%NaCl :(a) Langmuir, (b) Temkin, (c)Frumkin	127
V.11. Courbes de polarisation potentiodynamique du revêtement Ni-WC+ inhibiteur (a) MC ,(b) AHA ,(c) Hh dans le milieu 0,1M HCl	129
V.12. Diagrammes SIE de revêtement Ni-WC + inhibiteur :(a) Nyquist et (b) Bode dans le milieu 0,1M HCl ;(A) MC , (B) AHA , (C) Hh	132
V.13. Circuits équivalents proposés pour le comportement des inhibiteurs en milieu HCl	134
V.14. Isotherme d'adsorption des extraits MC , AHA et Hh sur le revêtement Ni-WC dans 0,1M HCl ;(a,b) temkin, (c) Frumkin	135
V.15. Spectre infra-rouge de l'extrait aqueux de MC	137
V.16. Spectre infrarouge de l'extrait aqueux d'ART	138
V.17. Spectre infrarouge de l'extrait aqueux de Hh	139

Liste des tableaux

I.01. Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel	21
II.01. Différentes propriétés de WC	51
II.02. Conditions opératoires et composition chimique du bain électrolytique	52
III.01. Taille des grains de Ni pur et Ni-WC en présence des additifs	78
III.02. Composition massique (% en poids) des revêtements Ni et Ni-WC en présence des additifs	78
III.03. Taille des grains de Ni pur et Ni-WC en présence des additifs.	81
III.04. Valeur de la microdureté (Hv) de différents revêtements	82
III.05. Paramètres électrochimiques de cuivre dans le milieu 3,5% NaCl et 0,1M HCl	83
III.06. Résultats des mesures de polarisation pour les revêtements Ni pur en présence des additifs dans milieu 3,5% NaCl	85
III.07. Résultats des mesures de polarisation pour les revêtements Ni-WC en présence d'additifs dans milieu 3,5% NaCl	85
III.08. Résultats des mesures de polarisation pour les revêtements Ni pur en présence d'additifs dans milieu 0,1M HCl	86
III.09. Résultats des mesures de polarisation pour les revêtements Ni-WC en présence d'additifs dans milieu 0,1M HCl	86
III.10. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements de Ni dans une solution de 3,5% NaCl	88
III.11. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de 3,5% NaCl	88
III. 12. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements de Ni pur dans une solution de 0,1M HCl	91
III. 13. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de 0,1M HCl	91
IV.01. Taille des grains de revêtement Ni-WC	98
IV.02. Taille des grains de revêtement Ni-WC	101
IV.03. Valeur de la microdureté de différents revêtements	102

IV.04. Valeur de l'épaisseur de différents revêtements	103
IV.05. Valeur de la rugosité de différents revêtements	104
IV.06. Résultats des mesures de polarisation pour les échantillons de Ni-WC fabriqués à différentes concentrations dans le milieu 3,5% NaCl	105
IV.07. Résultats des mesures de polarisation pour les revêtements en alliages Ni-WC déposés à différentes valeurs de concentration dans le milieu 0,1M HCl	105
IV.08. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de NaCl à 3,5%	107
IV.09. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de 0,1M HCl	107
V.01. Paramètres électrochimiques de Ni-WC+ inhibiteur (MC) dans le milieu 3,5%NaCl	112
V.02. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de NaCl à 3,5% en présence MC	114
V.3. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'extrait MC sur la surface de Ni-WC dans 3,5% NaCl à 298K	116
V.04. Paramètres électrochimiques de Ni-WC + inhibiteur (AHA) dans le milieu 3,5%NaCl	118
V.05. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de NaCl à 3,5% en présence AHA	120
V.6. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'extrait AHA sur la surface de Ni-WC dans 3,5% NaCl à 298K	122
V.07. Paramètres électrochimiques de Ni-WC + inhibiteur (Hh) dans le milieu 3,5%NaCl	123
V.08. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de NaCl à 3,5% en présence Hh	125
V.9. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'extrait Hh sur la surface de Ni-WC dans 3,5% NaCl à 298K	127

V.10. Paramètres électrochimiques de Ni-WC + inhibiteurs (*MC, AHA et Hh*) dans le milieu 0,1M HCl **130**

V.11. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de HCl à 0,1M en présence *MC, AHA et Hh* **133**

Liste des abréviations

WC: carbure tungstène

SDS: dodécyl sulfate de sodium

BD: 2 butan, 1-4 diol

C: concentration

M: Mole par litre

E_{corr} : Potentiel de corrosion

I_{corr} : Densité de courant de corrosion

B_a : Coefficient de tafel anodique

B_c : Coefficient de tafel cathodique

R_p : Résistance de polarisation

SIE :Spectroscopie d'impédance électrochimique

Z : Impédance

Z_{Re} : Partie réelle de l'impédance

Z_{Im} : Partie imaginaire de l'impédance

C_{dc} : Capacité de double couche

R_t : Résistance de transfert de charge

R_s : Résistance de l'électrolyte

MC: *Matricaria chamomilla*

AHA: *Artemisia herba-alba*

Hh: *Halimium halimifolia*

$I_{\text{c(un)}}$: Densité de courant de corrosion sans inhibiteur

$I_{\text{c(in)}}$: Densité de courant de corrosion avec inhibiteur

η : Efficacité inhibitrice ou taux d'inhibition

θ : Recouvrement de la surface

K : Constant d'équilibre d'adsorption

ΔG_{ads}° : énergie libre standard d'adsorption

Introduction générale

Le cuivre est un métal de teinte relativement noble. Sa production et son utilisation ont une influence profonde sur l'avancement de la civilisation humaine. De nos jours, le cuivre trouve de nombreuses applications dans divers domaines, notamment les centrales thermiques, l'industrie automobile, le secteur pétrolier et gazier, les installations de traitement de l'eau, etc. D'une manière générale, le cuivre présente une résistance à la corrosion grâce à la création d'un film d'oxyde à sa surface. Néanmoins, la présence de tartre et de sous-produits de corrosion est courante dans des environnements agressifs [1,2].

Le phénomène de corrosion peut être considéré comme l'une des catastrophes techniques les plus graves de notre époque en général. La corrosion est un processus autonome de détérioration des matériaux métalliques résultant de l'exposition à un environnement aqueux corrosif (tel que l'air, l'humidité ou le sol) ; par réaction chimique ou électrochimique directe pour générer des composés nobles [3-5]. Par conséquent, la corrosion pose un problème néfaste pour diverses applications industrielles telles que le traitement de l'eau, le décapage à l'acide et le nettoyage chimique, entraînant des pertes économiques importantes et des risques environnementaux [6]. La structure de la surface métallique est attaquée par la migration des ions loin de la surface métallique, ce qui entraîne une corrosion du métal [7] et peut être perçue comme un phénomène ayant un impact sur les propriétés mécaniques et physiques des matériaux [8]. Actuellement, l'accent est davantage mis sur le contrôle de la corrosion métallique, en raison de l'utilisation croissante des métaux dans tous les domaines technologiques[3]. Il existe de nombreuses techniques, notamment les revêtements et les alliages, la protection cathodique, la protection anodique et l'utilisation récente de lasers, pour atténuer les pertes causées par la corrosion. Parmi ces méthodes, les inhibiteurs de corrosion font l'objet d'études approfondies par les chercheurs en raison de leurs avantages en termes de commodité et de rentabilité [9,10].

Au cours des dernières décennies, les chercheurs ont tenté d'améliorer les caractéristiques des revêtements à matrice métallique en incorporant des fibres ou des particules possédant des attributs de rigidité, de ténacité et de légèreté. Ces particules peuvent être des matériaux oxydés, tels que Al_2O_3 , TiO_2 ou SiO_2 , ou des matériaux en carbure tels que le SiC ou le WC . Parmi les autres substances qui ont été utilisées, citons le diamant, des lubrifiants solides tels que le PTFE, le graphite

ou le MoS₂, et même des microcapsules contenant du liquide [11-14]. Diverses techniques ont été utilisées pour l'application de revêtements à matrice métallique, notamment la pulvérisation thermique à haute vitesse à l'oxy-combustible (HVOF) [14], le laser [15] et l'électrodéposition [16-19]. Parmi ces méthodes, la galvanoplastie se distingue comme une approche économiquement viable et technologiquement réalisable pour la fabrication de matériaux allant de dépôts métalliques épais avec une très grande surface à des films métalliques ultra-fins de quelques nanomètres [20,21].

Le nickel MMC est couramment utilisé comme matrice métallique, qui est renforcée par des carbures cémentés. Ces matériaux en carbure sont largement utilisés dans divers secteurs industriels tels que les outils de coupe, les équipements de géo-ingénierie et les composants résistants à l'usure [22]. L'utilisation du WC comme agent de renforcement est très répandue en raison de ses propriétés mouillantes favorables dans le métal fondu et de sa dureté exceptionnelle [17,20,23].

En outre, le carbure de tungstène (WC) est considéré comme l'une des options les plus viables, en particulier pour répondre aux problèmes de corrosion dans une gamme d'applications techniques, en raison de sa dureté, de sa résistance et de sa ténacité à la rupture exceptionnelles [24]. Des recherches récentes ont démontré que les composites Ni/WC présentent une résistance louable à la corrosion dans les solutions contenant du chlorure [25]. Néanmoins, les particules de WC ont tendance à se déposer à la base du revêtement en raison du mouvement d'agitation dans le bain électrolytique [26]. Par conséquent, le processus de galvanoplastie pour la fabrication de revêtements composites Ni/WC repose sur divers paramètres, notamment le choix du métal, la concentration de la matrice, la densité de courant, le pH, la température et la concentration des particules de deuxième phase dans la suspension [27].

L'utilisation des inhibiteurs organique ou inorganique est une méthode plus pratiques disponibles pour minimisée le comportement de la corrosion. Les inhibiteurs sont révélés très efficaces pour protéger les métaux contre la corrosion dans divers environnements corrosifs [28]. Les inhibiteurs de corrosion organiques, en particulier, créent une barrière protectrice à l'interface métal-électrolyte grâce à un processus d'adsorption [29]. Afin d'empêcher la dissolution des métaux, des inhibiteurs sont introduits dans des solutions acides. L'utilisation d'inhibiteurs est largement considérée comme l'une des approches les plus pratiques de prévention de la corrosion des métaux. Cependant, il est essentiel de noter que la majorité des inhibiteurs synthétiques sont toxiques et présentent des risques pour la santé [30]. L'incorporation d'un inhibiteur dans la solution de décapage

est devenue un moyen important de protéger les métaux contre la corrosion en raison de sa facilité d'utilisation, de sa rentabilité, de sa technologie bien établie et de ses capacités de protection remarquables [2].

Le processus d'adsorption est très efficace sur la surface métallique en raison de la formation d'une liaison de coordination. Cette liaison est créée par la coordination entre le groupe donneur d'électrons de la molécule organique et l'orbitale tridimensionnelle vacante de l'atome métallique. Cependant, ce procédé présente certains inconvénients, notamment la présence de nombreux inhibiteurs [31]. Un examen approfondi de la littérature existante indique que les inhibiteurs de corrosion qui présentent le plus haut niveau d'efficacité sont les composés organiques tels que l'imidazole, le thiazole, les triazines, le triazole, le pyrazole, les pyrimidines, l'hydrazine, les bases de Schiff et les dérivés d'acides aminés [32].

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration des dépôts composites « nickel + particules solides » par voie électrochimique ayant une bonne résistance à la corrosion et d'autre part, mettre au point de nouveaux revêtements ayant des propriétés mécaniques renforcées, grâce à l'action conjointe des particules dures, et des modifications structurales du revêtement sous l'effet des additifs (**SDS** et **BD**) et des inhibiteurs organiques (*MC*, *AHA* et *Hh*). Les électrodes étudiées dans ce travail **Ni** pur et **Ni-WC** préparées à différentes concentrations de **WC**.

Le manuscrit de thèse s'articule en 5 chapitres :

Le chapitre I présente une étude bibliographique qui établit le revêtement composite, le mécanisme d'électrodéposition et condition de formation des dépôts électrolytiques ainsi que l'effet des additifs sur la formation des dépôts électrolytiques. Aussi des études sur la protection contre la corrosion par les inhibiteurs et ainsi que les principaux inhibiteurs utilisés dans le cadre de cette étude ; *Matricaria chamomilla* nommés '*babounj*', *Artemisia herba-alba* nommés '*chih*', *Halimium halimifolia*.

Le chapitre II est entièrement consacré à l'étude expérimentale de l'élaboration de revêtement composite à matrice métallique Ni-WC à partir le bain de chlorure de nickel. Ainsi que les principes de différentes méthodes de caractérisation.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail afin d'étude l'effet de la présence des additifs organiques dans le bain de chlorure de nickel (Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)) comme mouillant et

2butane,1-4 diol (BD) comme brillanteur primaire). Et aussi présenté les résultats du revêtement composite à 1g/L de WC en présence des additifs sont présentés dans le chapitre III.

Le chapitre IV est relatif à l'étude de l'effet de la concentration des particules solide WC sur la corrosion de revêtement en deux milieux (3,5% NaCl, 0,1M HCl). Nous présentons d'une part une série des analyses de surface (MEB, EDX et DRX) et les analyse mécanique (la dureté, l'épaisseur et la rugosité) et d'autre part les résultats de tests électrochimiques.

Le chapitre V est consacré à la description des résultats de l'étude de comportement à la corrosion de revêtement Ni-1g/l WC en électrolyte salin 3,5% NaCl d'une part et en électrolyte d'acide chlorhydrique 0,1M d'autre part. La méthode de la résistance de polarisation et les mesures d'impédance nous a permis de mettre en évidence l'influence des différentes concentrations et différents inhibiteurs (*MC*, *AHA* et *Hh*) sur le processus de la corrosion.

Enfin, ce travail sera clôturé par une conclusion générale avec des perspectives.

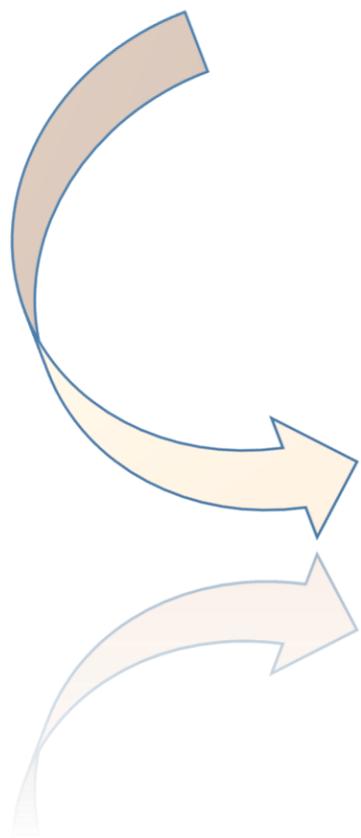
Références bibliographiques

- [1] D. Kumar, N. Jain, V. Jain, and B. Rai, "Amino acids as copper corrosion inhibitors: A density functional theory approach," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 514, no. February, p. 145905, 2020,
- [2] B. Tan *et al.*, "Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H₂SO₄ medium," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 582, pp. 918–931, 2021.
- [3] S. C. Joycee, A. S. Raja, A. S. Amalraj, and S. Rajendran, "Corrosion mitigation by an eco-friendly inhibitor: Beta vulgaris (beetroot) extract on mild steel in simulated oil well water medium," *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 11, no. 1, pp. 82–101, 2022.
- [4] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, and E. E. Ebenso, "Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions", *J. Mol. Liq.*, vol. 256, no. 2017, pp. 565–573, 2018.
- [5] L. T. Popoola, "Organic green corrosion inhibitors (OGCIs)", *Corros. Rev.*, vol. 37, no. 2, pp. 71–102, 2019.
- [6] A. Farhadian, A. Rahimi, N. Safaei, A. Shaabani, M. Abdouss, and A. Alavi, "A theoretical and experimental study of castor oil-based inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in acidic medium at elevated temperatures", *Corros. Sci.*, vol. 175, no. February 2020, p. 108871, 2020.
- [7] V. C. A. and W. E. Fidelis E. Abeng1, Magdalene E. Ikpi, "METOLAZONE COMPOUND AS CORROSION INHIBITOR FOR API 5L X-52 STEEL IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION ", *Fidelis*, vol. 34, no. 2, pp. 407–418, 2020.
- [8] M. Chafiq *et al.*, "Bolaamphiphile-class surfactants as corrosion inhibitor model compounds against acid corrosion of mild steel", *J. Mol. Liq.*, vol. 309, p. 113070, 2020,.
- [9] A. Kadhim, A. A. Al-Amiery, R. Alazawi, M. K. S. Al-Ghezi, and R. H. Abass, "Corrosion inhibitors. A review," *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 10, no. 1, pp. 54–67, 2021.
- [10] Q. Zhao, J. Guo, G. Cui, T. Han, and Y. Wu, "Chitosan derivatives as green corrosion inhibitors for P110 steel in a carbon dioxide environment", *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 194, p. 111150, 2020.
- [11] R. N. Gupta, A. K. Das, Nagahanumaiah, and S. Henal, "Pulse Electrocodeposited Ni-WC Composite Coating," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 31, no. 1, pp. 42–47, 2016.
- [12] L. H. Hihara and R. M. Latanision, "Corrosion of metal matrix composites," vol.39,no. 6, 1994.
- [13] H. Ben Temam, A. Chala, and S. Rahmane, "Microhardness and corrosion behavior of Ni-SiC electrodeposited coatings in presence of organic additives," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. SUPPL. 2, pp. S161–S164, 2011.
- [14] S. Mohajeri, A. Dolati, and S. Rezagholibeiki, "Electrodeposition of Ni/WC nano composite in sulfate solution," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 3, pp. 746–750, 2011,.
- [15] G. Bolelli *et al.*, "Tribology of HVOF- and HVAF-sprayed WC-10Co4Cr hardmetal coatings: A comparative assessment," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 265, pp. 125–144, 2015.
- [16] S. Zhao, L. Yang, Y. Huang, and S. Xu, "A novel method to fabricate Ni/WC composite coatings

- by laser wire deposition: Processing characteristics, microstructural evolution and mechanical properties under different wire transfer modes,” *Addit. Manuf.*, vol. 38, p. 101738, 2021.
- [17] N. Elkhoshkhany, A. Hafnway, and A. Khaled, “Electrodeposition and corrosion behavior of nano-structured Ni-WC and Ni-Co-WC composite coating,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 1505–1514, 2017.
- [18] W. uelhof. J.zegenhagen, G.materlik, “X-Ray Standing wave analysis of highly perfect Cu crystals and electrodeposited submonolayers of Cd and Tl on Cu surfaces,” *J. Xray. Sci. Technol.*, vol. 2, pp. 214–239, 1990.
- [19] H. Ueno, K. Tanaka, and H. Kimachi, “Changes of internal stress and microstructure in spontaneous tin whisker growth,” *Strength, Fract. Complex.*, vol. 7, no. 1, pp. 99–108, 2011.
- [20] L. Benea *et al.*, “Fretting and wear behaviors of Ni/nano-WC composite coatings in dry and wet conditions,” *Mater. Des.*, vol. 65, pp. 550–558, 2015.
- [21] G. Li, Y. Peng, L. Yan, T. Xu, J. Long, and F. Luo, “Effects of Cr concentration on the microstructure and properties of WC-Ni cemented carbides,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 1, pp. 902–907, 2020.
- [22] A. S. Yin Ning, Z. Kamdi, A. R. Ainuddin, R. Hussin, and S. A. Ibrahim, “Tungsten carbide-nickel (Wc-ni) coating as potential wear and corrosion protection for metal,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 1010 MSF, pp. 286–291, 2020.
- [23] S. Xingwang, C. Jianyi, Y. Nan, T. Jiancheng, and C. Weicong, “Effect of Surfactant on the Ni/Nano-WC Composite Electrocoatings,” *RARE Met. Mater. Eng.*, vol. 50, no. 1, pp. 71–77, 2021.
- [24] A. S. Jagadeeswar, S. Kumar, B. Venkataraman, P. S. Babu, and A. Jyothirmayi, “Effect of thermal energy on the deposition behaviour, wear and corrosion resistance of cold sprayed Ni-WC cermet coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 399, p. 126138, 2020.
- [25] C. Schulz, T. Schläfer, J. Plowman, and C. Hall, “Considering Impact and Corrosion Resistance in the Performance of Heavy Wear Resistant Coatings,” *Jom*, vol. 72, no. 12, pp. 4624–4631, 2020.
- [26] P. Wu, H. M. Du, X. L. Chen, Z. Q. Li, H. L. Bai, and E. Y. Jiang, “Influence of WC particle behavior on the wear resistance properties of Ni-WC composite coatings,” *Wear*, vol. 257, no. 1–2, pp. 142–147, 2004.
- [27] M. ALIZADEH and A. TEYMURI, “Structure, indentation and corrosion characterizations of high-silicon Ni-Si nano-composite coatings prepared by modified electrodeposition process,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 29, no. 3, pp. 608–616, 2019.
- [28] L. Hamadi, S. Mansouri, K. Oulmi, and A. Kareche, “The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 27, no. 4, pp. 1157–1165, 2018.
- [29] T. S. Ajmal, S. B. Arya, L. R. Thippeswamy, M. A. Quraishi, and J. Haque, “Influence of green inhibitor on flow-accelerated corrosion of API X70 line pipe steel in synthetic oilfield water,” *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 6, pp. 487–496, 2020.

- [30] J. Haque, V. Srivastava, and M. A. Quraishi, "Phenylalanine derived Zwitterion as novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1M HCl: Electrochemical, Surface and DFT studies," *NACE - Int. Corros. Conf. Ser.*, vol. 2019-March, no. September, 2019.
- [31] X. Zuo *et al.*, "Research of *Lilium brownii* leaves extract as a commendable and green inhibitor for X70 steel corrosion in hydrochloric acid," *J. Mol. Liq.*, vol. 321, p. 114914, 2021.
- [32] A. Singh, K. R. Ansari, D. S. Chauhan, M. A. Quraishi, H. Lgaz, and I. M. Chung, "Comprehensive investigation of steel corrosion inhibition at macro/micro level by ecofriendly green corrosion inhibitor in 15% HCl medium," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 560, pp. 225–236, 2020.

Chapitre I :



Synthèse Bibliographique

I.1.Introduction

Le but de ce premier chapitre est de mettre en évidence certains concepts liés à : Dans la première section, nous donnons un aperçu des revêtements composites, du mécanisme d'électrodéposition, des conditions de formation de dépôts électrolytiques et de l'impact des additifs sur la formation de tels dépôts. Dans la seconde section, notre attention est portée sur le processus de nickelage électrolytique. En étudiant les caractéristiques spécifiques du nickel et du carbure de tungstène, les principales solutions utilisées pour le nickelage électrolytique et la composition du bain de chlorure de nickel et de ses additifs. Dans cette troisième section, Une étude approfondie de la littérature sur les inhibiteurs de protection contre la corrosion est présentée ainsi que les principaux inhibiteurs utilisés dans cette étude.

I.2. Electrodeposition des revêtements composites à matrice métalliques

I.2.1. Généralité sur l'élaboration des revêtements composite à matrice métalliques (CCM)

Un matériau composite est constitué d'au moins deux phases distinctes (une matrice et un renfort). Les caractéristiques qu'il possède diffèrent de celles de chaque phase. On distingue trois catégories de composites : les composites à matrice polymère (CMP), les composites à matrices métalliques (CMM) et les composites à matrice céramique (CMC)[1,2].

Depuis plusieurs années, les composites à matrice métallique massifs ont été développés dans le but d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la matrice (alliages) qui les constituent, ou d'augmenter la température d'utilisation du matériau. On utilise diverses formes de matrices, telles que les matrices à base d'aluminium, de fer, ou dans le contexte de cette étude. [3 ,4]. La figure I.01 illustre les phases de matrice et de dispersion qui forment les revêtements composites. Les caractéristiques du revêtement peuvent être influencées par la dispersion de la phase solide dans les revêtements, ce qui les améliore généralement. Il est essentiel de bien sélectionner la combinaison de la matrice (matériau de base) et des phases de dispersion pour déterminer les caractéristiques du dépôt. Les composants non métalliques dans la phase de dispersion sont principalement des particules ou, en très faible quantité, des fibres courtes. Les particules incorporées affectent les caractéristiques du revêtement de différentes façons, notamment en impactant la structure du revêtement lors de sa croissance et en modifiant les propriétés du

revêtement en raison de leur présence physique. Fréquemment, les caractéristiques de la matrice métallique et des particules se combinent de façon synergique. La résistance et le comportement à l'usure des revêtements sont influencés par le contenu, la répartition, la forme, la taille et la dureté des particules dures, ainsi que par les caractéristiques de la matrice [5].

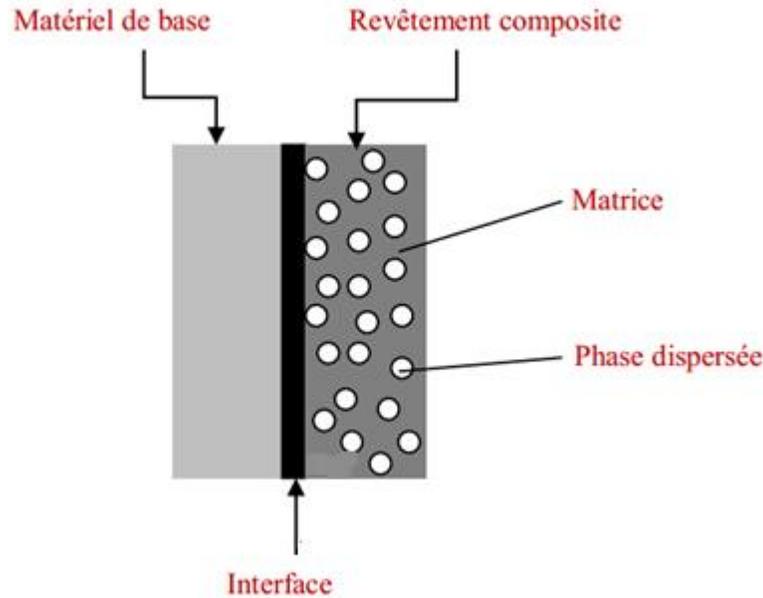


Figure I.01. Représentation schématique du revêtement composite.

Des méthodes électrochimiques peuvent être utilisées pour fabriquer des dépôts métalliques. Ils se composent de deux électrodes (conducteurs électroniques) et d'un électrolyte (conducteur ionique) contenant un couple redox (espèces électroactives) qui permettent une transformation chimique avec le transfert d'électrons [6].

Ces méthodes offrent le bénéfice de pouvoir réaliser des dépôts sur des matériaux conducteurs. Toutefois, l'électrodéposition, la voie électrolytique étant très utilisée du fait de ses avantages décrits ci-dessous, l'électrodéposition a été sélectionnée comme une méthode d'élaboration lors de cette étude. L'électrodéposition a été sélectionnée comme une méthode d'élaboration lors de cette étude [7].

L'action d'un courant électrique dans une cellule électrochimique crée des dépôts électrolytiques, un dispositif constitué de deux électrodes conductrices ou semi-conductrices immergées dans un électrolyte. Les électrodes sont appelées l'électrode de travail (cathode),

composée de l'objet où l'électrodéposition est prévue, et la contre-électrode (anode), nécessaire pour compléter le circuit électrique et enrichi la solution par les ions métalliques. Les électrolytes sont généralement des solutions aqueuses contenant des ions négatifs, préparés en dissolvant des sels métalliques. Le courant électrique qui circule entre les deux conducteurs électrodes en présence d'une tension externe est en raison du mouvement des espèces chargées, via la migration et diffusion, vers les surfaces des électrodes polarisées. A la surface des électrodes, le mécanisme de conduction doit passer de la phase ionique à la phase électronique, un processus d'interface médiatisé par l'apparition de réactions électrochimiques qui favorisent la réduction ou l'oxydation (réactions redox) des espèces ioniques.

Il y a plusieurs avantages d'électrodéposition, notamment sa facilité d'utilisation, son coût abordable, la large plage de températures utilisée et les possibilités de géométries complexes qu'elle propose. Les revêtements fabriqués à partir de l'électrodéposition ont généralement pour objectif de donner au substrat de nouvelles caractéristiques, comme la protection contre la corrosion, la brillance métallique, la rugosité nanométrique et l'amélioration de diverses propriétés, etc. La sélection du métal et du sel qui lui convient est influencée par les objectifs de l'étude. **Figure I.02** représente le schéma de principe qui expose les divers éléments d'un montage d'électrodéposition [8].

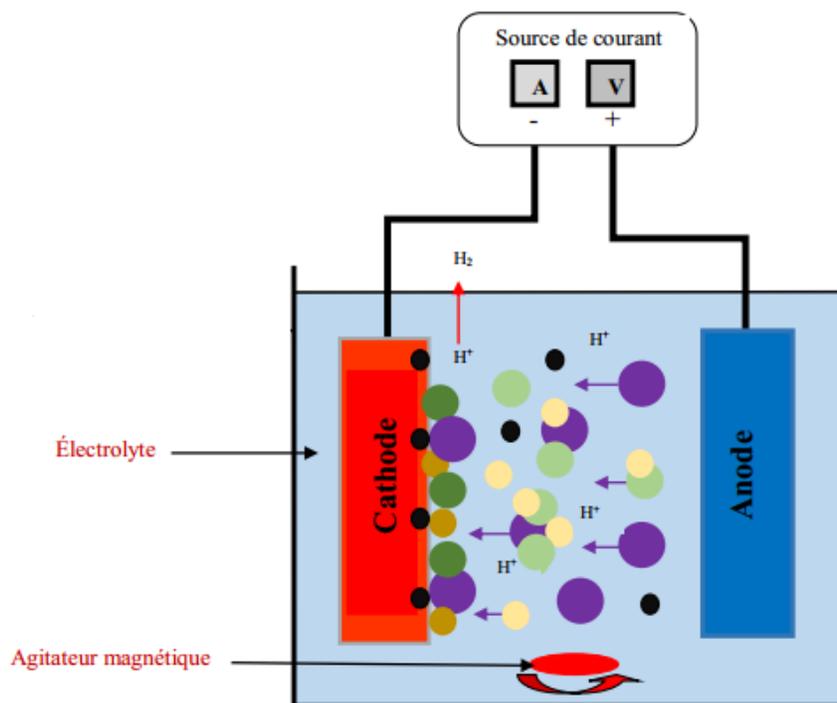
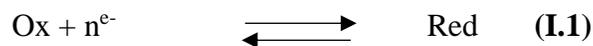


Figure I.02. Cellule utilisée pour l'électrodéposition[5].

I.2.2. Aspect thermodynamique

À la cathode, des ions de la solution sont transformés en adatoms (atomes adsorbés) lors de la réduction. En d'autres termes, on observe un pseudo-équilibre à l'interface entre le métal et la solution en fonction de la réaction suivante[9,10] :



Lorsque le potentiel de réduction est inférieur au potentiel réversible de la réaction en question, on peut observer une réaction de réduction (I.1). Selon la loi de Nernst, l'équilibre potentiel relatif du couple M^{n+} / M est associé par l'équation de Nernst (I.3) :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}\right) \quad (\text{I.3})$$

Avec :

E^0 : le potentiel standard du couple boeuf/rouge (V) ;

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹) ;

T : la température à laquelle se produit la réaction (K) ;

n : le nombre d'électrons impliqués ;

F : La constante de Faraday (96 485,338 C/mole d'électrons) ;

a : l'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma * \text{concentration [mol.l}^{-1}\text{]}$) où γ n'est que très rarement égal à un.

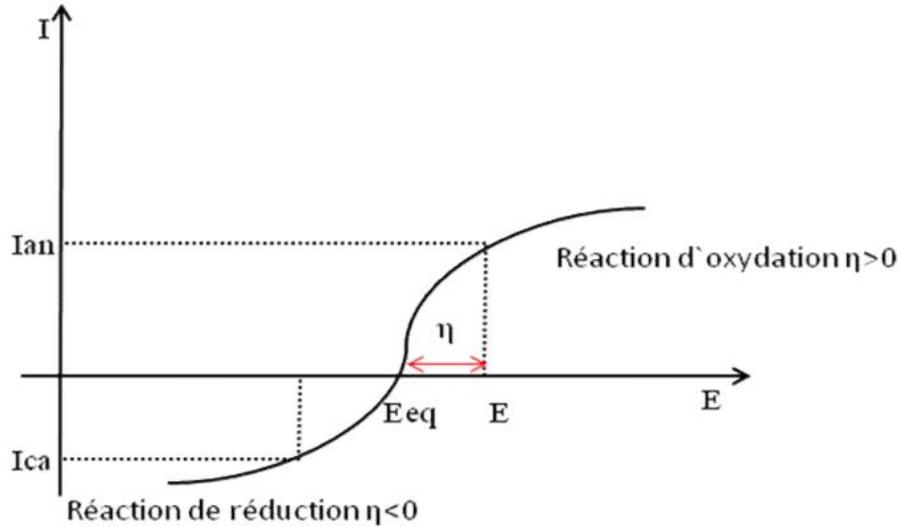
A température ambiante (T=25°C), $RT/F = (8.314 \times 298)/96485 = 25.7$ mV, et après transformation de "ln" en "log", d'où une multiplication du facteur RT/F par "ln10", Il est possible de reformuler l'équation de Nernst de la manière suivante, valable à 25°C :

$$E = E^0 + \frac{0.058}{n} \cdot \log\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (\text{I.4})$$

Quand l'électrode métallique est exposée à un potentiel E différent de celui E_{eq} , la réaction peut être favorisée soit dans le sens de la réduction, soit dans le sens de l'oxydation [11]. Étant donné que de nombreuses réactions électrochimiques ne se produisent pas forcément lorsque cela est possible thermodynamiquement, elles requièrent une énergie supplémentaire pour compenser le transfert de charge lent et obtenir une valeur spécifique du courant. Cette énergie est connue sous le nom de surtension. On peut définir cette surtension comme la disparité entre le potentiel "E" de l'électrode qui permet le dépôt du métal et celui de Nernst $E(M^{n+}/M)$ des couples redox. Cette tension s'exprime de la manière suivante [12]:

$$\eta = E - E_{M^{n+}/M} \quad (\text{I.5})$$

Lorsqu'il y a une réaction de réduction (cathodique), le courant est généralement négatif ($I_{ca} < 0$) et celui associé à une réaction d'oxydation (anodique) est positif ($I_{an} > 0$) Figure



(I.03).

Figure I.03. Courbe intensité –potentiel caractéristique d'une cellule d'électrolyse [6].

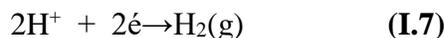
On peut observer deux catégories de processus au niveau de l'électrode. Le premier explique les processus où les électrons sont déplacés à travers l'interface entre le métal et la solution. Ce transfert est causé par l'oxydation ou la diminution. Ces réactions se conforment à l'équation de Faraday (I.4). Néanmoins, il existe des phénomènes d'adsorption et de désorption, également connus sous le nom de non Faradiques. Il est possible de modifier la structure de l'interface électrode/solution lors des balayages de potentiel, par exemple[13,14] .

$$m_{\text{métal déposé}} = Q/nf = It/nF \quad (\text{I.6})$$

Avec

- Q** : Quantité d'électricité (C) ;
- F** : Constante de Faraday ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;
- n** : Nombre d'électrons échangés ;
- I** : Courant imposé (A) ;
- t** : Temps de dépôt (s) ;

La réduction des protons est fréquemment associée à l'électrodéposition, en fonction de la réaction :



En règle générale, il est recommandé de se positionner à des tensions suffisamment basses pour restreindre l'impact de cette réaction [16,17].

I.2.3. Mécanisme de l'électrodéposition

On peut simplifier la description du processus d'électrodéposition en utilisant les étapes suivantes. [18,19]:

- L'ion métallique hydraté ou le complexe hydraté est transporté du centre de la solution vers la cathode.
- L'ion métallique hydraté perd une partie de son hydratation à la surface de la cathode.
- Le transfert de charge se produit lorsque des adatoms (ou des adions) se forment à la surface de la cathode.
- L'apparition de germes à la surface de la cathode se produit lorsque les adatoms se diffusent à la surface de l'électrode.
- Collecte de divers germes pour réduire l'énergie de surface et créer des noyaux stables.

Les divers processus impliqués lors de l'électrodéposition sont illustrés dans la **Figure I.04** pour une surface idéale. En règle générale, les ions métalliques présents dans la solution sont hydratés ou complexés. La cathode les transporte à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. Lorsque les ions métalliques se rapprochent de la cathode, ils se déshydratent et se décomposent. Après avoir perdu leur hydratation ou leur complexité, ils se décompressent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode afin de créer des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). En conséquence, les adatoms se propagent à la

surface afin de localiser des sites stables (marches, coin, apparitions de dislocations,...).

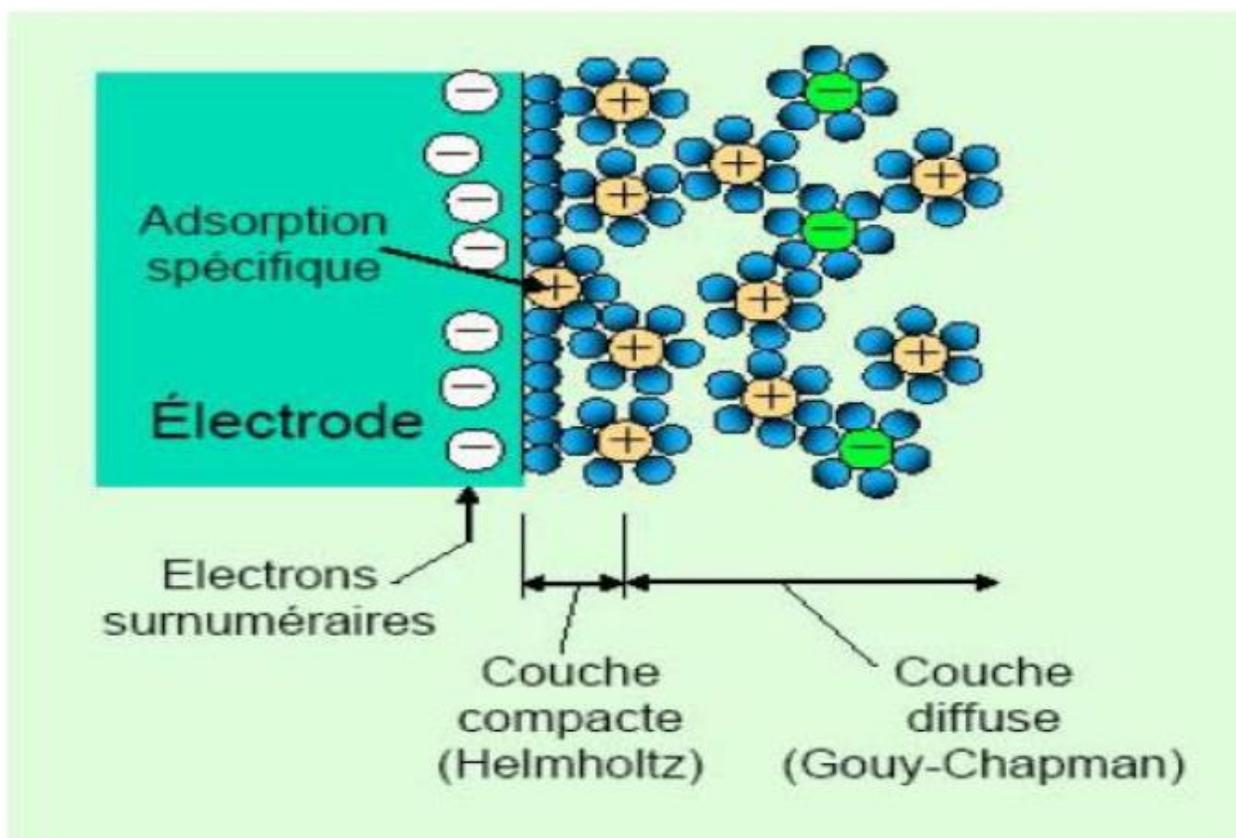


Figure I.04. Représentation du contact électrode/électrolyte pour les différentes régions [19].

I.2.4. Aspect cinétique

La densité du courant cathodique est le paramètre indiquant la vitesse d'électrodéposition. Les données sur les mécanismes réactionnels peuvent être obtenues en analysant la relation entre la densité du courant et le potentiel de l'électrode. La cinétique de chaque étape du processus d'électrodéposition peut être limitante en fonction du système en question. Une surtension se produit lorsque la cinétique d'une réaction électrochimique est ralentie, ce qui entraîne une surtension d'autant plus importante que la cinétique est ralentie.

On peut définir la surtension totale comme la somme des surtensions liées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition, telles que la surtension de réaction (lorsque les réactions chimiques sont impliquées dans le processus global), la surtension de transfert de charge (lorsque les porteurs de charge sont transférés à travers la double couche), la surtension de cristallisation

(lorsque l'adotome est incorporé au réseau cristallin) et la surtension de diffusion qui représente le transport de l'ion métallique du centre de la solution vers l'électrode. Cependant, il est impossible de mesurer ces différentes contributions, et seule la surtension totale est accessible expérimentalement [20].

I.2.4.1. Transfert de masse

Il s'agit du déplacement des substances électroactives du contenu de la solution vers la surface de l'électrode de travail, et vice versa. Trois modes de transport coexistent dans ce transfert de masse, régi par des processus de diffusion décrits par les lois de Fick :

1. La diffusion : Son origine réside dans le gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire le gradient de concentration engendré par les réactions électrochimiques des espèces à proximité de l'interface électrode/électrolyte. La transmission se restreint à la couche de solution située à proximité de la surface de l'électrode, connue sous le nom de "couche limite de diffusion", d'une faible épaisseur δ .

2. La migration : Le déplacement des espèces ioniques est causé par un champ électrique créé par le gradient de potentiel entre les électrodes (les cations se dirigent vers la cathode et les anions vers l'anode). C'est pourquoi il est essentiel d'avoir des espèces de grande conductibilité électrique (l'électrolyte support) dans la solution électrolytique lorsque la solution est faiblement concentrée en espèces électroactives.

3. La convection : Elle représente le mouvement hydrodynamique du fluide qui se produit lorsque la température, la pression ou l'agitation mécanique sont variables [21].

I.2.4.2. Le transfert de charge

Le transfert de charge constitue un processus plutôt complexe. Les ions présents dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, qui est considérée comme un condensateur) sont soumis à des interactions de type Van Der Waals (longue portée) qui entraînent une physisorption, ou des interactions de plus courte portée qui entraînent une chimisorption [22].

Plus couramment utilisée, elle a été développée dans les années 60 par Bockris [23]. Selon elle, il est mentionné que l'ion solvaté se fixe à la surface et se propage ensuite sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge. Les partisans de cette théorie plus récente soutiennent que l'adion présente une mobilité plus importante que celle de l'adatome.

La diffusion de l'adatome à la surface se produit de manière superficielle et se fixe sur un site d'incorporation. Pendant le processus d'électrolyse, les atomes ont la possibilité de renforcer le bâtiment cristallin en construction, ce qui favorise la formation de gros cristaux, ou de générer de nouveaux cristaux. Si les germes ne se développent pas à une vitesse de germination plus rapide, le dépôt se manifestera sous la forme de petits cristaux.

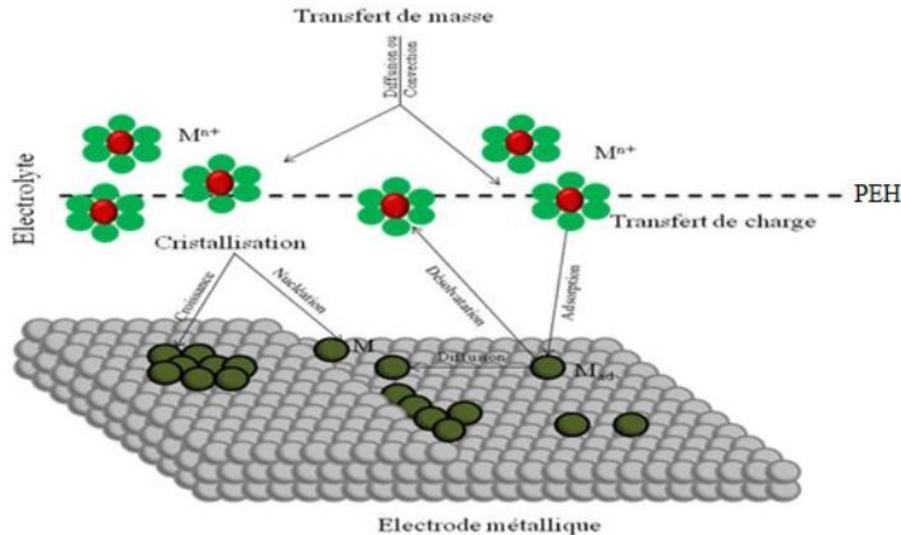


Figure I.05. Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse, PEH est le plan externe de Helmholtz [24].

I.2.4.3. L'incorporation

Les adatoms se rassemblent dans le réseau cristallin pendant la formation grâce aux processus de germination, de croissance et de coalescence. La concurrence entre ces procédés influence la morphologie et la microstructure des alliages électrodéposés [25].

Étant donné que les conditions d'élaboration (pH, température, régime de courant) régulent ces différents mécanismes, il est logique que les variations de ces conditions entraînent des

modifications des paramètres microstructuraux (comme la taille des grains et la texture cristallographique) et morphologiques. Comme démontré dans les recherches précédentes, la taille des grains et la texture cristallographique sont influencées par les paramètres du régime de courant appliqué [26].

I.3. Condition de formation des dépôts électrolytiques

I.3.1. Composition d'électrolyte

La composition d'un dépôt diffère selon la quantité d'espèces électroactives présentes, la présence de complexes, la nature et la concentration des anions et des cations indifférents [27].

I.3.2. Agitation de l'électrolyte

Pendant l'électrolyse, la quantité d'électrolyte présente à la cathode diminue. Il est essentiel de maintenir une agitation constante afin de rendre les concentrations uniformes et d'obtenir un dépôt constant et régulier. De plus, cela favorise le déplacement des ions et prévient l'épuisement de la couche de diffusion [28].

I.3.3. PH de bain

Il occupe également une place cruciale. Un pH élevé dans les bains de nickelage entraîne un dépôt mat. Afin d'éviter ces désagréments, on maintient le pH constant des solutions d'électrolytes en ajoutant des substances tampons. Cela évite les altérations de la qualité du dépôt causées par les fluctuations de l'acidité [29].

I.3.4. Température

L'élévation de la température entraîne deux conséquences opposées sur la composition du dépôt. La vitesse de diffusion augmente, ce qui empêche l'épuisement de la couche de diffusion, favorisant ainsi une structure à grains fins, et réduit la surtension, ce qui entraîne une polarisation cathodique. Cependant, les dépôts fins sont généralement accompagnés d'une polarisation levée, ce qui entraîne la formation d'un dépôt à gros grains qui aurait tendance à se produire à des températures élevées (en général, aux températures moyennes, c'est la première action qui prédomine, tandis qu'aux températures élevées, la seconde action prédomine) [30].

I.3.5. Densité du courant

Au début, on peut observer un effet bénéfique lorsque la densité de courant augmente : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci ne soit altérée. Effectivement, en accélérant l'électrolyse, il est envisageable d'augmenter la vitesse de diffusion des ions. Toutefois, lorsque la densité de courant augmente, la croissance des cristaux se produit de manière irrégulière. Au-delà d'un seuil, un dépôt pulvérulent se forme rapidement et se désagrège rapidement [31].

I.3.6. Concentration de précurseur

Généralement, une concentration plus élevée entraîne une micro cristallisation plus efficace, tandis qu'une baisse de celle-ci entraîne des dépôts incohérents. Effectivement, lorsque la concentration augmente, le nombre d'ions augmente, la vitesse de leur décharge augmente, ce qui encourage la formation de grains fins. Prenons l'exemple des dépôts compacts d'étain qui peuvent être obtenus en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, même si ce métal produit généralement des dépôts à gros grains. Cependant, si la concentration dépasse une limite spécifique, les germes ne peuvent pas se développer et le dépôt devient liquide [28].

I.3.7. Nature du métal à déposer

Trois groupes des métaux peuvent être pris en compte :

- ◆ Les métaux qui ont tendance à former des dépôts grossiers : argent, plomb, sodium.
- ◆ Les métaux qui entraînent une structure complexe mais dense : Cuivre, Zinc, Cadmium.
- ◆ Le Fe, le Co et le Ni sont des métaux qui produisent des dépôts très fins, lisses et semi-brillants [32].

I.4. Les revêtements composites à base de nickel

On étudie principalement les revêtements composites à matrice nickel et les alliages à base de nickel (Ni-W, Ni-P, Ni-W-P, Ni-Co). L'ajout de particules vise à améliorer les caractéristiques mécaniques (une plus grande dureté) ou à donner de nouvelles caractéristiques de surface qui améliorent la résistance aux frottements et à l'usure. Il convient de souligner que dans ces types

de revêtements composites, les niveaux de renforts mesurés sont généralement plus élevés que dans d'autres matrices. Les revêtements présentant une microstructure nodulaire et relativement fine seraient plus favorables à la codéposition [33].

I.5. Electrodeposition du nickel et de ses composites

Les premiers travaux sur les dépôts électrolyse composites ont été proposés en 1966 par W. Metzger et autres [34]. La première présentation du dépôt électrolyse NiP -SiC remonte à 1991 dans des articles scientifiques [35].

Une matrice métallique de nickel est composée de diverses particules telles que des oxydes, des carbures, des nitrures, des polymères, etc., qui sont dispersées de manière homogène dans un dépôt composite de nickel électrolyse. Il y a aussi d'autres catégories de particules telles que : des diamants[36], des SiC [37] des PTFE [38], des Graphites [39], des carbures de chrome [40]. Pour l'ajout de particules de carbure à une matrice de nickel. On maintient les particules en suspension dans l'électrolyte en agissant par bullage. En règle générale, le substrat est orienté verticalement, et parfois, il est mis en rotation afin que les particules s'incorporent de manière homogène dans le film.

Malgré l'importance potentielle de ces dépôts et les nombreuses études menées dans ce domaine, seuls quelques bains commerciaux ont été créés pour la production industrielle de ces composites. Certains revêtements décoratifs sont également fabriqués de cette manière (principalement en utilisant une matrice de Nickel), ce qui a entraîné une croissance commerciale importante. On a également utilisé des revêtements composites pour résoudre des problèmes de frottement et améliorer la protection contre la corrosion [41], pour augmenter la lubrification [42], spécifiquement, des contacts électriques, etc... Des matériaux composites ont été créés pour des utilisations dans le domaine de l'électrochimie et de l'électronique : par exemple, le composite Ni-RuO₂ est utilisé comme revêtement cathodique pour la production d'hydrogène [43].

I.5.1. Propriétés du nickel pur

➤ Propriétés physico-chimiques et électrochimiques du nickel

○ Propriétés physiques :

Le nickel, un métal blanc avec une teinte jaunâtre, est assez flexible et résistant. Les caractéristiques physiques et mécaniques principales sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

[58]

Tableau I.01 : Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel.

Symbole		Ni
Masse atomique	(U)	58,71
Masse volumique	g/cm ³	8,907
Température de fusion	°C	1453
Coefficient de dilation	K-1	12,8 10 ⁻⁶ à 20°C
Conductivité thermique	(Wm ⁻¹ K-1)	94 à 0°C
Résistance électrique	μ.Ωcm	7,2 à 20°C
Résistance à la rupture Rm	(MPa)	≥350
Limite d'élasticité Re	(MPa)	150
Allongement	A%	60 à 40
Dureté vickers	HV	150
Température de cuire	°C	359
Cristallisation cubique à faces centrées		

○ Propriétés chimiques et électrochimiques

Le métal légèrement noble, le nickel, présente un degré d'oxydation +II et parfois +IV. Il se ternit à l'air en formant de l'oxyde NiO qui le passive, tandis que l'eau pure n'a aucune influence sur lui. Le potentiel standard du couple Ni/Ni⁺⁺ (-0,250 V/ENH) le rend plus noble que le fer. En l'absence d'oxydants et de complexants, le nickel ne se corrode presque pas dans une gamme très étendue de pH (milieux alcalins, neutres ou même légèrement acides). Au contraire des acides phosphoriques et nitriques où l'attaque est intensifiée, les acides sulfuriques et

chlorhydriques diluées ne corrodent que lentement le nickel. Le nickel a la capacité de former plusieurs complexes en suivant un ordre déstabilisé croissant : Produits chlorés, aminés, oxaliques, thiocyanurés, pyrophosphoriques cyanurés [44].

I.5.2. Propriétés du WC pur

La principale application du carbure de tungstène (WC) est la production de métal dur ou de carbure cémenté. Les carbures cémentés sont des matériaux composites constitués d'une phase dure (WC) et un métal, Le carbure de tungstène utilisé pour produire du métal dur est Classiquement synthétisé en chauffant un mélange de poudre de tungstène métallique et noir de carbone dans un four graphite sous atmosphère d'hydrogène en mouvement [45]. Par conséquent, la température de réaction est élevée et se situe dans la gamme 1400–1800°C. Cette technique est capable de produire poudres WC avec une large gamme de granulométries moyennes. Plus la température de réaction est élevée, plus la taille moyenne des particules. C'est un avantage dans la production d'alliages de métaux durs car la taille des grains de WC influence les propriétés du composite. Les poudres de WC peuvent également être utilisées comme catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation, de méthanisations et d'ammonium synthèse [46]. Les poudres sont également intéressantes pour une utilisation dans les métaux durs car les alliages à grains fins présentent une dureté plus élevée que ceux à grain plus grossier de même composition, au même niveau de ténacité [48,49].

○ Module d'Young et coefficient de Poisson

Le module d'Young du carbure de tungstène est le plus élevé après celui du diamant avec 720 GPa. Mélangé au cobalt de module d'Young 290 GPa, on obtient des carbures cémentés très rigides dont les modules d'Young varient de 450 à 700 GPa. Le coefficient de Poisson varie peu, entre 0,22 et 0,24. Evolution du module d'Young et du coefficient de Poisson en fonction de la composition. 2 – 2. Dureté et ténacité La dureté est fonction de la taille des grains et de la teneur en cobalt. La possibilité de faire varier ces deux paramètres sur des plages importantes (de 0,2 à 20 μm pour la taille des grains et de presque 0 à 25 % pour la teneur en cobalt) permet d'obtenir des duretés variant de 800 à plus de 2000 HV50. Plus les grains sont fins et moins il y a de cobalt, plus le carbure cémenté est dur. A chaud, la dureté évolue peu jusqu'à 100 °C,

puis diminue rapidement pour atteindre la moitié de la dureté à température ambiante vers 600 °C. Ce sont des considérations importantes pour le choix de carbures devant fonctionner sous très forte contrainte et à haute température [49].

I.6. Effet des additifs sur électrodéposition des revêtements composites à matrice métallique

Les additifs peuvent avoir des propriétés variées, qu'elles soient organiques ou inorganiques. En général, ils sont incorporés en petites quantités dans le bain d'électrolyse. En modifiant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance, ils vont influencer les mécanismes d'électrodéposition. Les éléments qui entraînent une hausse du nombre de sites de germination vont entraîner une réduction de la taille des grains [50]. Il est indispensable d'incorporer des additifs dans les bains d'électrolyse pour améliorer les caractéristiques du revêtement, comme sa microstructure, ses propriétés mécaniques et électrochimiques. Toutefois, il est impossible de déterminer un mode d'action global des additifs, car chaque additif a sa propre méthode d'action qui dépend grandement de l'environnement dans lequel il se trouve. Cependant, les additifs ont la capacité d'influencer les cinétiques de réaction soit par adsorption, adsorption réactive ou complexation [51].

I.6.1. Mécanisme des actions des additifs

En dépit de la grande variété des additifs, il est possible de les classer en deux catégories en fonction des mécanismes de leurs actions. L'additif a la capacité d'agir soit en bloquant la surface, en adsorbant de manière réactive ou en complexant la solution.

A) Blocage de surface

Le principe est le suivant : L'additif se fixe à la surface et s'adsorbe complètement certains points de transfert de charge, comme illustré dans la **Figure I.06**.

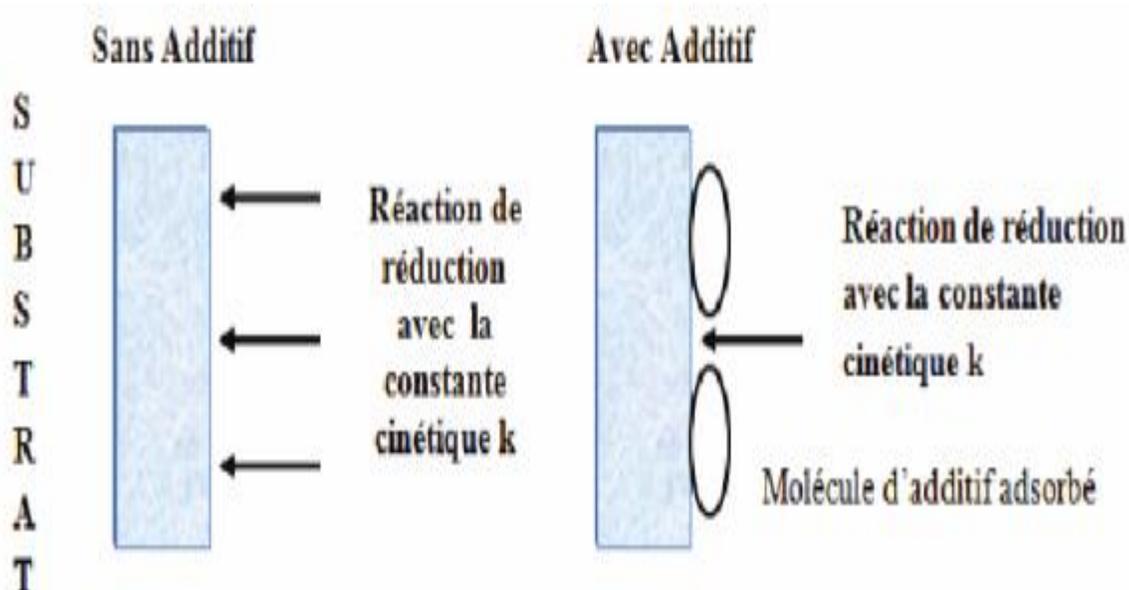


Figure I.06 Principe d'action d'additifs par blocage de la surface.

Lorsqu'il y a un additif, la constante cinétique globale reste inchangée. Toutefois, la diminution se produit sur une zone plus restreinte. Le processus de cristallisation reste inchangé, mais la quantité d'espèces électroactives diminue en fonction de la nature du substrat, du pH, du potentiel (courant) imposé, de la température, de l'additif ajouté, et ainsi de suite...

B) Adsorption réactive

En ce qui concerne ce processus, l'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de réaction sur certains sites. Selon les cas, l'additif peut influencer la constante cinétique en modifiant le potentiel d'Helmholtz ou en modifiant la tension interfaciale, comme illustré dans la **Figure I.07**.

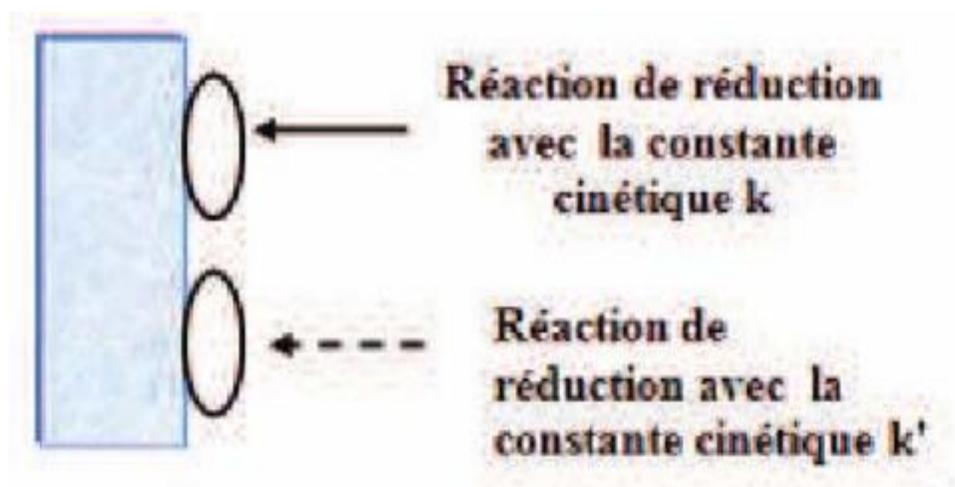


Figure I.07. Principe d'adsorption réactive.

L'adsorption est basée sur l'énergie d'adsorption, c'est-à-dire l'énergie de l'interaction entre l'adsorbant et la surface. L'adsorption se divise en deux catégories : l'adsorption chimique et celle physique. Lors de l'adsorption chimique, les forces attractives chimiques d'adsorption jouent un rôle dans la diffusion des électrons entre le substrat et l'adsorbant. Dans le cadre de l'adsorption physique, les forces physiques d'adsorption de type Van der Waals, ou des forces électrostatiques pures, jouent un rôle entre la surface et l'adsorbant, sans qu'il y ait transfert électronique. Lors de l'électrodéposition des revêtements composites, les additifs les plus couramment employés dans la littérature sont la saccharine, le sulfate de sodium et le citrate de sodium [52].

C) Complexation en solution

Le processus de décomplexation de l'espèce électro-active en solution est appelé additif complexe, ce qui entraîne l'introduction d'une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'adatom [52,54,55].

I.6.2. Classification des additifs

On n'a pas encore saisi l'impact de ces additifs sur le processus de dépôt électrolytique. Toutefois, il est connu qu'ils peuvent jouer le rôle d'agents mouillants, brillanters et nivelants. Dans cette situation, nous les différencions à partir de cette classification :

A) Agents mouillants

Grâce à l'emploi de surfactants en tant qu'additifs, il est possible de modifier la tension superficielle de la cathode ou de nettoyer sa surface en éliminant les substances bloquantes (comme les espèces organiques contaminantes et les bulles de H₂). Si l'additif facilite l'évacuation des bulles de gaz, cela réduit les risques de piqûres et d'incorporation de l'hydrogène, ce qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques du dépôt. Pour cela, on peut utiliser du laurylsulfate de sodium ou de l'acide polyfluorosulfonique. Le film hydrophobe créé par les surfactants à la surface de la cathode permet de stopper les ions hydrophiles. Il est donc plus facile de réduire les ions hydratés à la surface de la cathode [8].

B) Brillanteurs

La brillance est l'une des caractéristiques les plus essentielles d'un dépôt électrolytique, surtout lorsqu'il s'agit de revêtements décoratifs. La majorité des additifs sont présents en interagissant avec la surface cathodique (adsorption). Particulièrement pour les métaux de transition, où les composés actifs sont généralement des molécules organiques insaturées [56-59].

Les brillanteurs primaires, également connus sous le nom d'additifs de la classe I, sont utilisés pour nickeler et produisent des dépôts semi-brillants. Les additifs de cette catégorie diminuent les tensions internes du dépôt de nickel, ce qui revêt une grande importance en raison de la fragilisation causée par les additifs de classe II, comme la saccharine, le trinaphtalène sulfonate de sodium et le paratoluène sulfonamide.

Les additifs de la classe II, également connus sous le nom de brillanteurs secondaires, offrent une brillance authentique et créent des dépôts parfaitement lisses. Cependant, dans cette situation, les tensions sont élevées et la couche de nickel peut être fragile. comme le butyne-diol, la coumarine, la nicotine, la pyridine, et ainsi de suite [59].

C) Nivelant

L'un des effets macroscopiques les plus significatifs des additifs est la suppression des irrégularités de surface, qui permettent d'inhiber certains sites situés à la surface de la cathode, notamment les points supérieurs. Ainsi, le métal se dépose dans les cavités car les agents

nivelants ne se fixent pas dans les creux. De cette manière, la vitesse de cristallisation augmente dans les trous (surface concave) et diminue sur les bosses (surface convexe). Il en découle donc une certaine uniformisation du dépôt. Souvent, les brillanteurs secondaires sont de bons agents de nivellement. La coumarine constitue donc l'agent de nivelage courant dans les bains de nickelage ; cependant, elle a l'inconvénient de produire des produits de décomposition qui nécessitent des traitements fréquents au charbon actif [8].

I.7. Protection contre la corrosion par les inhibiteurs

I.7.1. Généralité

Comme dans de nombreux autres domaines, il est compliqué de déterminer précisément l'origine de l'inhibition, considérée comme une technologie distincte. Cependant, il y a eu la rédaction de quelques articles sur l'inhibition entre 1945 et 1954 : ces articles abordaient notamment l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétroles, des pétroliers, etc. Les articles écrits pendant cette période démontrent une avancée technologique considérable dans le domaine de l'inhibition. Au cours des quarante dernières années, on a recensé de plus en plus de résumés, d'articles et d'autres ouvrages traitant de ce sujet : En 1970, on recense un total de 647 articles traitant de l'inhibition [60].

I.7.2. Définition

Une substance chimique appelée inhibiteur de corrosion est une substance qui, en l'ajoutant à une faible concentration dans un milieu corrosif, ralentit ou arrête la corrosion d'un métal qui entre en contact avec ce milieu [61].

I.7.3. Propriétés

Il est essentiel d'utiliser un inhibiteur de corrosion pour réduire la vitesse de corrosion du métal tout en préservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il est important qu'il soit non seulement stable en présence des autres éléments du milieu, mais qu'il ne perturbe pas la stabilité des espèces présentes dans cet environnement. La reconnaissance d'un inhibiteur est établie s'il

reste stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être employé pour assurer une protection permanente (surveillance essentielle du dispositif) ou plus fréquemment pour assurer une protection temporaire : pendant une période où la pièce est particulièrement exposée à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ou encore lors de l'exécution d'usinages très stricts tels que le perçage, le taraudage, le filetage,...etc [62].

I.7.4. Condition et facteurs d'emploi des inhibiteurs

On peut utiliser un inhibiteur (ou une combinaison d'inhibiteurs) comme moyen de protection unique ou en combinaison avec un autre moyen de protection, comme par exemple un revêtement de surface comme les peintures. En règle générale, un inhibiteur doit :

- Réduire la vitesse de corrosion d'un métal, sans altérer ses caractéristiques physico-chimiques.
- Exercer une stabilité en présence d'autres composants du milieu, notamment les oxydants.
- Être stable à toutes les températures utilisées.
- Maîtriser l'efficacité à faible intensité.
- Respecter les normes de non-toxicité.

Les inhibiteurs sont souvent classés en fonction de leur domaine d'application :

- Inhibiteurs utilisés dans les milieux aquatiques : utilisation dans les traitements des eaux (eaux de toilette, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières).
- L'industrie du pétrole, le forage, l'extraction, le raffinage, le stockage et le transport utilisent des inhibiteurs pour les milieux acides. Ils permettent également de préserver temporairement les métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère.
- Les inhibiteurs des milieux organiques sont employés dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence, car ces liquides renferment des résidus d'eau et des substances ioniques susceptibles de causer une corrosion.
- Les inhibiteurs pour les peintures sont des additifs utilisés dans l'industrie des peintures sur métaux pour garantir la protection anticorrosion des métaux [63].

I.7.5. Les classe d'inhibiteur

D'après la nature électrochimique du processus, il existe de nombreuses substances qui ont une action inhibitrice. Ces substances se distinguent :

- ◆ en fonction de leur composition chimique et de l'inhibiteur.
- ◆ D'après leur méthode d'action.

I.7.5.1. Selon leur composition chimique de l'inhibiteur

➤ Les inhibiteurs inorganiques

- *Inhibiteur anodique*

La diminution de la densité de courant partiel anodique permet de déplacer le potentiel de corrosion dans le sens positif. Bien que les inhibiteurs anodiques soient très efficaces et fréquemment employés, ils présentent souvent une caractéristique indésirable : lorsque la quantité d'inhibiteur diminue progressivement, la surface métallique ne couvre plus entièrement la surface, ce qui entraîne une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, ce qui entraîne la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur cause davantage de dommages que de bénéfices. C'est pourquoi on qualifie souvent les inhibiteurs anodiques de dangereux.

- *Inhibiteur cathodique*

En revanche, cela réduit la densité du courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens opposé. En raison de leur mécanisme d'action, on considère que les inhibiteurs cathodiques sont plus sécuritaires que les inhibiteurs anodiques car ils ne présentent pas de risque de corrosion localisée [64].

➤ Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont de plus en plus employées dans la création d'inhibiteurs de corrosion : elles sont actuellement privilégiées par rapport aux inhibiteurs inorganiques en raison principalement de leur écotoxicité. En général, les inhibiteurs organiques sont fabriqués à partir de déchets provenant de l'industrie pétrolière. Leur centre actif peut être utilisé pour échanger des électrons avec des métaux tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre.

Les différents groupes fonctionnels couramment utilisés pour leur fixation sur le métal sont :

Le radical aminé (-NH₂)

- Le radical mercapto (-SH)
- Le radical hydroxyle (-OH)
- Le radical carboxyle (-COOH).

Les inhibiteurs à base de soufre ont une plus grande efficacité que ceux à base d'azote, car le soufre est un meilleur fournisseur d'électrons que l'azote. Les inhibiteurs se distinguent principalement par leur efficacité élevée, même à faible concentration. Généralement, l'action inhibitrice de ces composés organiques est autonome des processus de corrosion anodique et cathodique. Elle est due à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'une épaisseur limitée, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce processus d'action sera examiné de manière plus approfondie ultérieurement. L'utilisation de ces produits peut être restreinte par l'augmentation de la température, car les molécules organiques sont souvent instables à des températures élevées [65].

I.7.5.2. Selon leur mode d'action

➤ Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un processus universel qui se produit lorsque toute surface est composée d'atomes qui ne sont pas en mesure de réaliser toutes leurs liaisons chimiques. Ainsi, cette surface a tendance à pallier cette lacune en capturant les atomes et les molécules situés à proximité. Il existe deux catégories d'adsorption : la physisorption (qui consiste à créer des liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, également connue sous le nom d'adsorption physique, maintient l'identité des molécules adsorbées ; il est possible de distinguer trois types de forces :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

Il est évident que l'inhibiteur doit être chargé de manière globale : qu'il s'agisse d'un ion positif, d'un ion négatif ou d'une molécule dipolaire. La capacité d'adsorption électrostatique sera déterminée par la disparité entre les charges émises par l'inhibiteur d'un côté et par la surface métallique de l'autre. La différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif en question est essentielle pour cette dernière. En revanche, la chimisorption implique l'échange d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui entraîne la création de liaisons chimiques bien plus stables car elles reposent sur des énergies de liaison plus élevées. La grande majorité des électrons proviennent des doubles non appariés des molécules inhibitrices telles que O, N, S, P (tous ces atomes se distinguent des autres par leur électronégativité élevée). La modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées est profondément modifiée lors de l'adsorption chimique. La chimisorption est fréquemment un processus instable [66].

➤ **Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat**

La formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteurs d'interphase est caractérisée par cette forme d'inhibition, connue sous le nom d'inhibition (d'interphase). Ces molécules ne sont pas seulement adsorbées aux interfaces (métal/oxyde) et (oxyde/électrolyte), mais elles sont également incorporées dans les couches barrières (formation de complexes). Les molécules qui inactivent les interphases créent des réseaux homogènes, denses, stables et présentent une faible porosité [67].

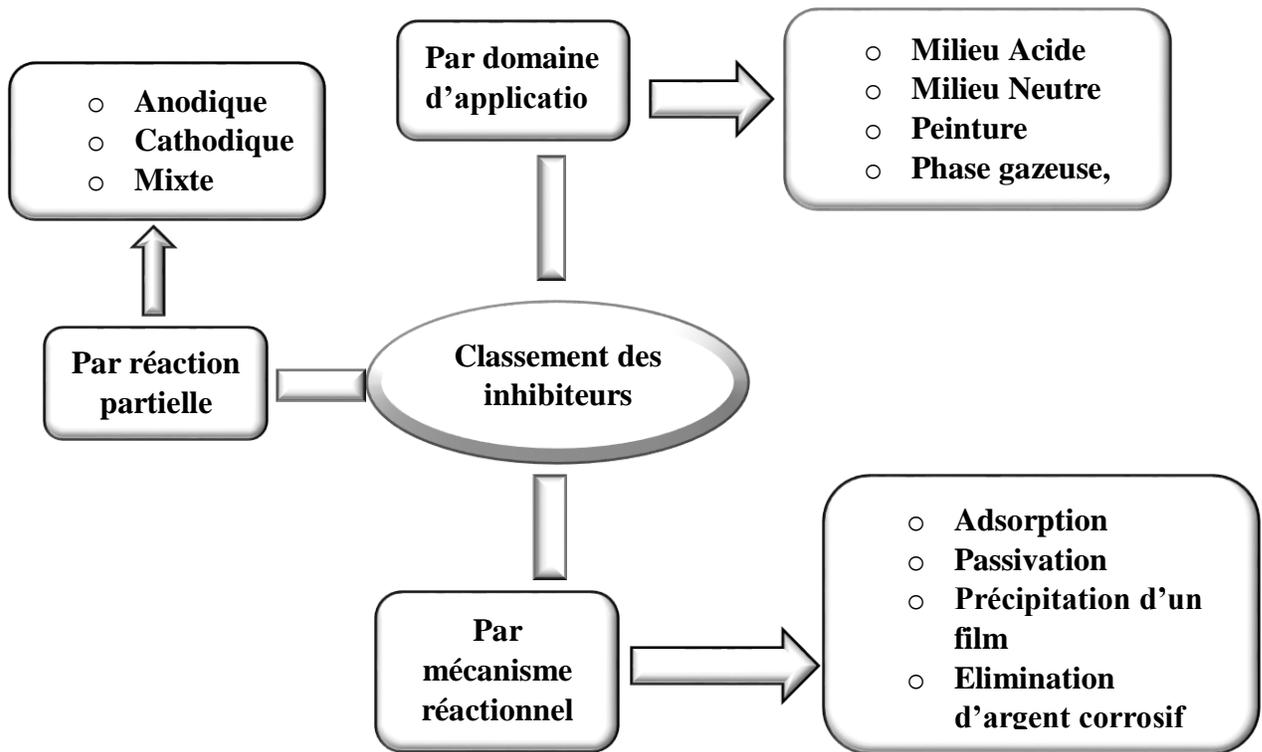


Figure 1.08. Classement des inhibiteurs de corrosion [68].

➤ Mécanisme d'action électrochimique

Le mode d'action des inhibiteurs de corrosion n'est pas spécifique, mais ils sont liés au système de corrosion. On peut utiliser un inhibiteur pour créer une barrière entre le métal et le milieu corrosif, et cette barrière peut être déjà présente (comme une couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée). Dans cette situation, les processus d'adsorption et de blocage de surface **Figure I.09** sont généralement utilisés. L'action de l'inhibiteur peut également être cinétique, ce qui signifie qu'il peut ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique, ou agir simultanément sur les deux. La formation d'un composé insoluble peut également entraîner l'inhibition, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion au fil du temps [69].

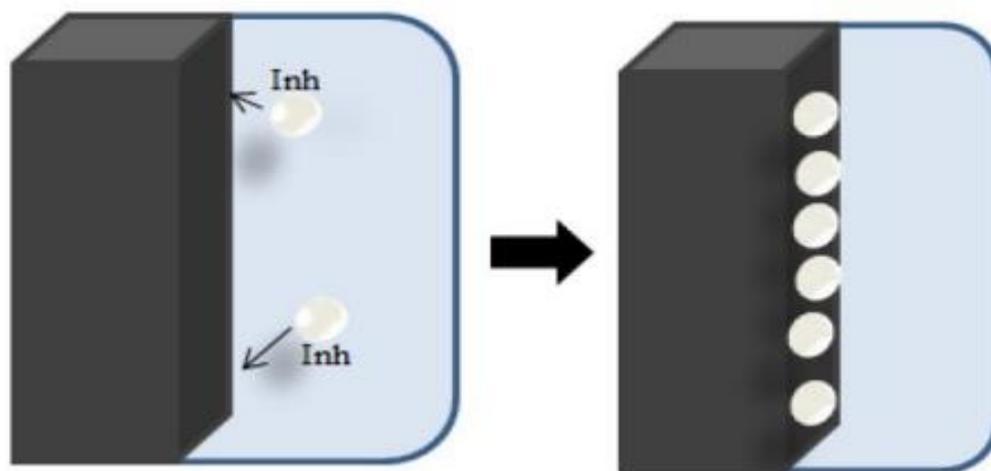


Figure I.09. Le mécanisme d'action d'un inhibiteur organique agissant par adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal.

I.8. Type d'adsorption

➤ Adsorption physique

Les molécules adsorbées conservent leur identité grâce à l'adsorption physique. Trois catégories de liaisons sont identifiées ici : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (qui se forment entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, avec uniquement N, O, P, S porteurs de doublets libres)[70]. L'attraction électrostatique entre les ions inhibiteurs ou les dipôles et la surface chargée électriquement du métal est responsable de l'adsorption physique. En règle générale, les forces d'adsorption électrostatique sont limitées. En raison des forces électrostatiques, il est également possible de désorber facilement les espèces inhibitrices adsorbées sur le métal. L'adsorption électrostatique a pour principale fonction de ne pas avoir de contact physique direct avec le métal. Le métal est séparé des ions par une couche de molécules d'eau. L'adsorption physique a une énergie d'activation relativement faible et est relativement indépendante de la température [72,73].

➤ Adsorption chimique : Chimisorption

L'adsorption chimique est une méthode plus courante que la physisorption et entraîne une efficacité accrue de l'inhibiteur. La formation de liaisons chimiques stables est due à un transfert

électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice [73]. La chemisorption est un processus instable et propre à chaque métal. Il s'agit d'un processus rapide, qui dépend de la température et se distingue par une énergie d'activation importante. Lorsque les électrons sont moins liés à l'atome donneur, la tendance à une forte adsorption augmente. En effet, dès que les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, les inhibiteurs sont plus efficaces. L'adsorption et l'efficacité de l'inhibition augmentent lorsque l'électronégativité de ces atomes fonctionnels diminue dans une série de molécules organiques qui ne se distinguent que par leurs atomes fonctionnels. L'inhibition devient plus efficace dans l'ordre suivant : $O < N < S < Se < P$ [74].

I.9. Isotherme d'adsorption

L'une des isothermes classiques utilisées pour représenter les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur est souvent utilisée, comme Langmuir, Temkin et Frumkin...

◆ Isotherme de Langmuir

Selon le modèle de Langmuir, il est supposé qu'il y ait un nombre constant de sites à la surface. Chaque site ne peut prendre en charge qu'une seule particule. En outre, car les interactions entre les particules adsorbées sont négligées, l'énergie d'adsorption reste constante. La vitesse d'adsorption est liée à la quantité d'inhibiteur C_{inh} et à la proportion de sites d'adsorption non occupés $(1-\theta)$, avec θ représentant la proportion de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \quad (\text{I.8})$$

De manière opposée, la vitesse de désorption est liée à la proportion de sites occupés par les particules adsorbées :

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (\text{I.9})$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} = K_{des} \theta \quad (\text{I.10})$$

Ce qui donne l'équation de l'isotherme de Langmuir

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{Kads} + C \quad (\text{I.11})$$

Où K désigne le coefficient d'adsorption, $Kads$ et $Kdes$ sont respectivement, les constantes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur [75].

➤ **Isotherme de Temkin**

Selon le modèle de Temkin, l'énergie d'adsorption libre de l'adsorbat est linéaire à θ , tandis que les constantes de vitesse chimiques sont également linéaires à θ . La surface présente une attraction ou une répulsion entre les espèces adsorbées. Le schéma de l'isotherme de Temkin est le suivant :

$$\exp(-2a\theta) = KC \quad (\text{I.12})$$

La constante d'interaction entre les particules adsorbées est représentée par a, b représente le coefficient d'adsorption et C_{inh} représente la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte. En général, il est extrêmement difficile de déterminer à quel type d'isotherme correspond le comportement d'un inhibiteur dans un système spécifique. Il est important de noter que l'adsorption sur une surface hétérogène est généralement associée à une isotherme de type Langmuir. Il est important de faire preuve d'une grande prudence lorsqu'il s'agit de manipuler les taux de recouvrement [61].

➤ **Isotherme de Frumkin**

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC \quad (\text{I.13})$$

Le coefficient (a) représente une constante d'interaction entre les particules adsorbées qui représente comment une augmentation du recouvrement affecte l'énergie d'adsorption de l'espèce. Lorsque a est supérieur à 0, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, tandis que si a est inférieur à 0, les interactions sont répulsives. Si a est égal à 0, l'isotherme de Frumkin diffère de l'isotherme de Langmuir [75].

I.10. Travaux antérieurs sur les inhibiteurs à base d'extraits

Étant donné que l'industrie accorde une grande importance aux inhibiteurs verts en raison de leur non-toxicité et de leur efficacité dans le domaine de la corrosion. De nombreux composés organiques ont été analysés afin d'évaluer leur capacité à inhiber la corrosion. Toutes ces études mettent en évidence que les composés organiques, notamment ceux qui renferment les atomes N, S et O, ont démontré une grande efficacité d'inhibition. Cependant, la majorité de ces composés sont non seulement coûteux mais également toxiques pour les organismes vivants. L'utilisation de produits naturels écologiques et inoffensifs comme agents anticorrosifs a été envisagée en raison de ces effets toxiques. Plusieurs substances écologiques qui empêchent la corrosion ont été créées, allant des terres rares aux terres rares [77,78] aux composés organiques [78]. Les plantes offrent une abondance de composés d'intérêt qui n'ont pas d'effet néfaste sur l'environnement. Elles se présentent comme une ressource abordable et durable [80,81]. Les inhibiteurs de corrosion naturels sont des substances chimiques variées qui proviennent principalement du métabolisme secondaire des plantes. Ces molécules sont composées de hétéroatomes, comprenant des composés tels que les tannins, les saponines, les stéroïdes, les résines, les polysaccharides, les anthraquinones et les alcaloïdes [81].

I.11. Inhibiteurs utilisés dans le cadre de cette étude

I.11.1. *Artemisia herba alba*



Figure I.10. Image descriptive de la plante : *Artemisia herba-alba* Asso.

Elle est connue sous plusieurs noms : *Artemisia herba-alba* Asso, *Artemisia inculta* Del., *Seriphidium herba-alba* (Asso) Soják [82]. *Artemisia Herba alba* est une plante herbacée à tiges ligneuses et ramifiées, de 30 à 50 cm, très feuillées avec une souche épaisse [83]. La vaste répartition géographique de l'armoise blanche en Algérie s'étend sur environ 4 millions d'hectares. Elle se développe dans les steppes argileuses et les sols tassés peu perméables. On la retrouve dans les dayas, les dépressions et les zones humides. Son utilisation permet de combattre l'érosion et la désertification [84]. Les espèces d'*Artemisia* ont été utilisées traditionnellement dans diverses populations. ainsi *A. keiskeana* Miq a été utilisé comme un médicament traditionnel chinois pour le traitement de la gynécomastie, de l'amerrhée, des contusions et des maladies rhumatismales, En outre, Les espèces d'*Artemisia* sont des plantes populaires qui sont Utilisées pour le traitement de maladies telles que l'hépatite, le cancer, l'inflammation et les infections par des champignons, des bactéries, Et les virus [85].

I.11.2. *Matricaria Chamomilla*



Figure I.11. Image descriptive de la plante : *Matricia chamomilla*.

La *Matricia chamomilla* ou Algerian name *Habak, Babounj* est une plante hémicryptophyte : elle est herbacée vivace à l'état sauvage (et annuelle lorsqu'elle est plantée, cultivée et récoltée, entre mai et septembre). Mesurant de 10 à 30 cm de hauteur, La *camomille* est connue depuis des siècles et est bien établie en thérapie. Dans la médecine traditionnelle, elle est utilisée sous forme de tisane de camomille, est bue par voie interne en cas de maladies gastriques et intestinales douloureuses liées à des convulsions comme les diarrhées et les distensions, comme elle est utilisée pour les maladies inflammatoires, gastriques et intestinales [86].

En usage externe, la camomille est appliquée sous forme de compresses chaudes contre les plaies mal cicatrisées, en bain pour les abcès, les furoncles féminins, hémorroïdes et maladies génitales, comme rinçage de la bouche atteint d'inflammations de la cavité buccale et du pharynx, comme vapeur inhalée pour le traitement de l'acné, de l'écoulement nasal et des bronchites et comme bains de bébés afin d'adoucir la peau [87].

I.11. 3. *Halimium halimifolium*



Figure I.12. Image descriptive de la plante : *Halimifolium Halimium (L.) Willk.* (Cistaceae).

Halimifolium Halimium (L.) Willk. (Cistaceae) est communément appelée « El-méllia»; **Figure I.12** présente un arbuste qui se développe sur les sols sableux à l'intérieur et à la côte de la région méditerranéenne. Il a une taille moyenne, avec une couronne mesurant entre 60 et 120 cm. En médecine traditionnelle, les feuilles de cette plante sont employées sous forme d'infusion pour soigner les affections digestives et gastro-intestinales [88].

I.12. Références bibliographiques

- [1] H. Wang, J. Hu, K. Li, Y. Wang, F. Zhang, and H. Wang, “Effect of Additives on the Direct Electrodeposition of Copper From Acid Solution Containing 20 g/L Copper(II),” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 16, no. 1, pp. 1–12, 2021.
- [2] C. Kelly, A. Zweben, “Comprehensive Composite Materials - Metal Matrix Composites” *Angew. Chemie*, vol. 123, no. 41, pp. 9710–9710, 2011.
- [3] S. Kumar, “Metal Matrix Composite: Production and characterisation of aluminium-fly ash composite using stir casting method. Rourkela”, *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 7, pp. 1613–1620, 2004.
- [4] S. Pouzet , “Fabrication additive de composites ` a matrice titane par fusion laser de poudre projetée”,these doctorat , l’ École Nationale Supérieure d’ Arts et Métiers, 2015.
- [5] Y. Abdesselam, “Amélioration des propriétés des revêtements composites Ni-P-Y2O3 par l’optimisation des paramètres d’électrodéposition” , these doctorat, université kasdi merbah ,2023.
- [6] S. Boudinar, “Cinétique de l’électrodéposition de phase dure de nanostructure magnétique Présenté”,these doctorat,Université M’Hamed Bougara- BOUMERDES, 2010.
- [7] L. ALLAM, “MAGNÉTOÉLECTRODÉPOSITION DE REVÊTEMENTS D’ALLIAGES ZINC- MANGANÈSE. CARACTÉRISATIONS ET PROPRIÉTÉS ”,these UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE , these doctoat , école doctorale sciences du numérique et de l’ingénieur (reims), 2021.
- [8] H. BELBAH, “Étude de l’effet des polyphénols du Daphne gnidium L. sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel ”, these doctorat , Université 8 Mai 1945 Guelma,2018.
- [9] N. S. NIA, “Relations état métallurgique / propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés”,these doctorat, Université de La Rochelle, 2016.
- [10] D.-D. S. M. Paunovic, M. Schlesinger, “Modern Electroplating,” *Jfifth Ed. John Wiley*

- Sons*, 2010, doi: 10.1063/1.1599626.
- [11] E. G. N. Eliaz, “Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques, and Applications,” *John Wiley Sons*, vol. 104(1), no. January, pp. 56–63, 2019.
- [12] H. Toura, “Elaboration and characterization by electrochemical technique CZTS thin layers for photovoltaic application”,these doctoat ,université politècnica de valència, 2020.
- [13] M. Allemand, “Synthèse et caractérisation de films minces électrodéposés de cuivre - palladium”,these doctorat, université québec, 2011.
- [14] C. CHRISTOPHE, “Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies ‘Silicium et Polymères’ pour l’étude du stress oxydant. Application à la biochimie cutanée”,these doctoat,université toulous , 2010.
- [15] M. Moharana and A. Mallik, “Nickel electrocrystallization in different electrolytes: An in-process and post synthesis analysis,” *Electrochim. Acta*, vol. 98, pp. 1–10, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.03.031.
- [16] T. Watanabe, “Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure,” *Elsevier*, p. 697, 2004.
- [17] J. Amblard, “Electrocristallisation -Aspects fondamentaux,” *Tech. l’Ingénieur , D906*, 1976, doi: 10.1149/1.2404150.
- [18] N. Kanani, *Electroplating – Basic Principles, Processes and Practrice,Elsevier*, vol. 13, no. 1. 2004.
- [19] G. Yasser, “Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d ’ oxyde de nickel (NiO) ; application en photovoltaïques”,these doctorat, université setif , 2019.
- [20] M. Loubna, “Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu”,these doctorat, université setif, 2013.
- [21] O. Kirati, “Etude expérimentale et optimisation des paramètres d’électrodéposition des

- couches minces Cobalt-Argent en utilisant la méthodologie des plans d'expériences”,these doctoat,université guelma, 2020.
- [22] A. Mekkaoui, “Electrodeposition et caractérisation des couches minces nanostructurées à base d’oxydes”,these doctorat ,université biskra, 2018.
- [23] J. O. Bockris and G. A. Razumney, “Effect of Adsorbed Substances upon Electrocrystallization,” *Fundam. Asp. ELECTROCRYSTALLIZATION*, pp. 109–125, 1967, doi: 10.1007/978-1-4684-0697-9_11.
- [24] T. Salim, “Effets de l’ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures de Ni-Co obtenues par électrodéposition”,these doctoat ,université setif, 2016.
- [25] H. OUAHIBA, “Elaboration et Caractérisation de Matériaux Composites Eléctrodéposés à Matrice Métallique Renforcée ”,these doctorat,université biskra,2021.
- [26] C. Savall, A. Godon, J. Creus, and X. Feugas, “Influence of deposition parameters on microstructure and contamination of electrodeposited nickel coatings from additive-free sulphamate bath,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 21, pp. 4394–4402, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.04.068.
- [27] F. Azizi, “Etude de l’électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Co.”,these doctorat,universié setif, 2016.
- [28] R. Imane, “Résistance à la Corrosion des Dépôts Composites nickel-alumine en Présence d’Additifs”,these doctorat,université batna, 2010.
- [29] M. Saida, " comportement a la corrosion des revetements a base de nickel et de chrome sur des substrats de cuivre”,these doctorat ,université biskra, 2017.
- [30] L. BABOURI, “ etude de la resistance a la corosion des alliages de cuivre en milieu salin ”,these de magister ,2008.
- [31] F. HAFADIA, “ electrodeposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leu propriete electro-cataltique ”,these doctorat, université annaba, 2010.
- [32] L. Farid, “Etude de l’efficacité inhibitrice des composés cycliques soufrés dans des

- milieux acides sur des dépôts composites élaborés par voie électrolytique”, these doctoat ,université biskra, 2021.
- [33] L. Exbrayat, “Nouveaux revêtements nanocomposites Zn / CeO₂ : élaboration , caractérisation , propriétés ”, these doctorat, université de La Rochelle, 2015.
- [34] W. M. E. Al, “Exploration the inhibition mechanism of sodium dodecyl sulfate on Mg alloy,” *U.S. Patent*, vol. 3, pp. 617, 363, 1971, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108559.
- [35] R. Wolfgang, “Electroless nickel plating,” *ASM Int.*, 1991.
- [36] M. Pushpavanam, “Diamond-Dispensed Electroless Nickel Coatings,” *Plating*, no. January, pp. 45–47, 2002.
- [37] G. Straffelini, D. Colombo, and A. Molinari, “Surface durability of electroless Ni–P composite deposits,” *Wear*, vol. 236, no. 1–2, pp. 179–188, 1999.
- [38] S. S. Tulsi, “Electroless nickel-PTFE composite coatings,” *Trans. IMF*, vol. 61, no. 1, pp. 147–149, 1983.
- [39] M. Izzard and J. K. Dennis, “Deposition and properties of electroless nickel/graphite coatings,” *Trans. IMF*, vol. 65, no. 1, pp. 85–89, 1987.
- [40] J. K. Dennis, “S T Sheikh and EC Silver Stone,” *Trans IMF*, vol. 59, p. 118, 1981.
- [41] I. G. Habibullin and R. S. Sajfulin, “Anticorrosion Coatings, Meet-on thermostable Coatings,” *Proc., Nauk. Lenigr.*, p. 84, 1983.
- [42] V. D. Stankovic and M. Gojo, “Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semiconductive and conductive particles,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 81, no. 2–3, pp. 225–232, 1996.
- [43] C. Iwakura, N. Furukawa, and M. Tanaka, “Electrochemical preparation and characterization of Ni/(Ni+ RuO₂) composite coatings as an active cathode for hydrogen evolution,” *Electrochim. Acta*, vol. 37, no. 4, pp. 757–758, 1992.
- [44] M. Lila, “Elaboration des conditions de métallisation de matériau polymérique”, these de

magister, université setif, 2014.

- [45] K. J. A. Brookes, "World directory and handbook of hardmetals and hard materials: International Carbide" Elsevier, 1992.
- [46] L. Volpe and M. Boudart, "Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: II. Carbides," *J. Solid State Chem.*, vol. 59, no. 3, pp. 348–356, 1985.
- [47] W. D. Schubert, H. Neumeister, G. Kingler, and B. Lux, "Hardness to toughness relationship of fine-grained WC-Co hardmetals," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 16, no. 2, pp. 133–142, 1998.
- [48] F. F. P. Medeiros, S. A. De Oliveira, C. P. De Souza, A. G. P. Da Silva, U. U. Gomes, and J. F. De Souza, "Synthesis of tungsten carbide through gas-solid reaction at low temperatures," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 315, no. 1–2, pp. 58–62, 2001, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01214-X.
- [49] E. Pauty, "Les carbures cémentés WC-Co," pp. 91–103, 2011.
- [50] L. Oniciu and L. Mureşan, "Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, no. 7, pp. 565–574, 1991.
- [51] T. C. Franklin, "Some mechanisms of the action of additives in electrodeposition processes," *Plat. Surf. Finish.*, vol. 81, no. 4, pp. 62–67, 1994.
- [52] H. ABLA, "Optimisation de la procédure d' électrodéposition des revêtements anti-corrosifs nickel-alumine réalisés sur des substrats en acier ", these doctorat , université batna 2, 2017.
- [53] L. Muresan, L. Oniciu, and R. Wiart, "On the kinetics of lead electrodeposition in fluorosilicate electrolyte Part I: Inhibiting effect of sodium lignin sulphonate," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 23, no. 1, pp. 66–71, 1993.
- [54] T. Mimani and S. M. Mayanna, "Thermodynamics of adsorption of brighteners on polarized nickel from Watts bath solution," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 4, p. 984, 1993.

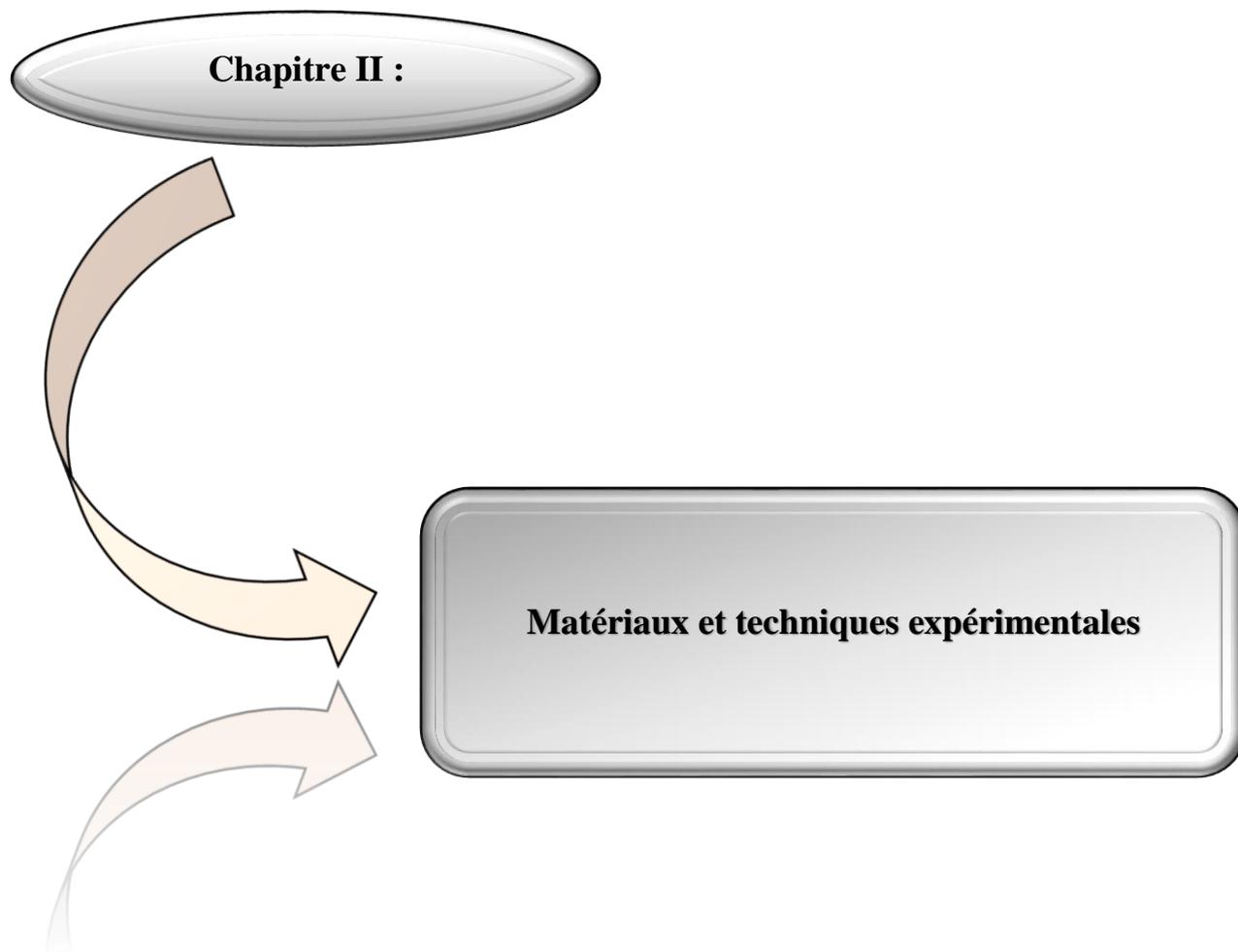
- [55] T. Mimani, S. M. Mayanna, and N. Munichandraiah, "Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a Watts bath: a cyclic voltammetric study," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 23, pp. 339–345, 1993.
- [56] L. N. Mendome, "Surfaces nanostructurées de nickel électrodéposé sur divers substrats: Etude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques", these doctorat, université remis, 2007.
- [57] E. M. Oliveira, G. A. Finazzi, and I. A. Carlos, "Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology", *Surf. coatings Technol.*, vol. 200, no. 20–21, pp. 5978–5985, 2006.
- [58] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek, and M. Baraniak, "Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 183, no. 2–3, pp. 127–133, 2004.
- [59] D. Ilhem, "Etude de mécanisme d' action des brillanters sur le dépôt électrolytique de nickel", these magsiter, université guelma, 2010.
- [60] H. B. Ladouani, "Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène Option", these doctorat, université constantine , 2011.
- [61] H. HANANE, "Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff", these doctorat , université setif, 2015.
- [62] N. DJEDDI, "Propriétés inhibitrice des extraits de deux plantes de la famille des Apiaceae vis-à-vis de la corrosion de l'acier A283 Gr-C destiné pour la fabrication des réservoirs de stockage des hydrocarbures", these doctorat , université tebessa, 2017.
- [63] G. Laala, "Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier", these doctorat, université batna2 , 2018.
- [64] M. Boulkroune, "Inhibiton de la corrosion du zinc en milieu acide" , these doctorat , univesité constantine, 2014.
- [65] D. KARIMA, " Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur

- la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux", these doctorat, université tebessa, 2018.
- [66] A. FIALA, "syntheses et caracterisations de nouvelles molecules contenant du soufre et de l'azote, etudes de leur effet inhibiteur sur la corrosion des materiaux de transition application a la protection du cuivre en milieux acides", these doctorat, université constantine, 2007.
- [67] K. Faiza, "Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz)", these magister, Université M'hamed Bougara Boumerdes, 2008.
- [68] A. TOUNSI, "Evaluation de l'activité antioxydante et de l'effet anticorrosif des extraits phénoliques de plantes locales (*Plantago ciliata* et *Thymelia microphylla*)", these doctorat, université ouargla, 2020.
- [69] O. Amel, "Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides", these doctorat, université annaba, 2019.
- [70] K. F. Khaled and M. M. Al-Qahtani, "The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 1, pp. 150–158, 2009.
- [71] F. Mansfeld, M. W. Kendig, and W. J. Lorenz, "Corrosion inhibition in neutral, aerated media," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 2, p. 290, 1985.
- [72] M. Nouha, "Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange 'Maltaise demi sanguine' et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone Nouha", these doctorat, université lorraine tunisia, 2018.
- [73] N. Hackerman and A. C. Makrides, "Ind. Eng Chem 1954; 46, 523," *J Phys Chem*, vol. 59, p. 707, 1955.
- [74] Z. HAYAT, "Synthèse et caractérisation de nouveaux composés organiques contenant du

- phosphore; Etudes de leur effet inhibiteur sur la corrosion”,these doctorat ,université ouargla, 2019.
- [75] B. Mokhtar, “Etude de l’Inhibition de la Corrosion d’un Acier Doux en Milieu Acide par l’Emploi d’Inhibiteurs à Base de Plantes”,these doctorat université batna2, 2019.
- [76] M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, and M. A. Rodriguez-Chacon, “Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium ” *Corros. Sci.*, vol. 40, no. 11, pp. 1803–1819, 1998.
- [77] M. A. Arenas, A. Conde, and J. J. De Damborenea, “Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate,” *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 3, pp. 511–520, 2002.
- [78] E. Cano, P. Pinilla, J. L. Polo, and J. M. Bastidas, “Copper corrosion inhibition by fast green, fuchsin acid and basic compounds in citric acid solution,” *Mater. Corros.*, vol. 54, no. 4, pp. 222–228, 2003.
- [79] M. A. Dar, “A review: plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media,” *Ind. Lubr. Tribol.*, vol. 63, no. 4, pp. 227–233, 2011.
- [80] O. K. Abiola and A. O. James, “The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 661–664, 2010.
- [81] S. Fabienne, “Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion”,these doctorat,université antilles -guyane, 2014.
- [82] G. Barroso, L. G. Pedro, R. Belhattab, L. Amor, and A. C. Figueiredo, “Essential oil from *Artemisia herba-alba* Asso grown wild in Algeria: Variability assessment and comparison with an updated literature survey”, *arabian journal of chemistry* ,vol.7,no.2, pp. 243–251, 2014, doi: 10.1016/j.arabjc.2012.04.042.
- [83] L. Bezza, A. Mannarino, K. Fattarsi, C. Mikail, L. Abou, and J. Kaloustian, “Composition chimique de l’huile essentielle d’*Artemisia herba-alba* provenant de la région de Biskra (Algérie) L”,*pharmacognosie* ,vol.8,pp. 277–281, 2010, doi: 10.1007/s10298-010-0576-

3.

- [84] B. Nebia and Pour, "Etude des activités biologiques de l'huile essentielle de l'armoise blanche « *Artemisia herba alba* Asso », these doctorat, Université Mustapha Stambouli de Mascara, 2016.
- [85] A. M. E, N. S. M. Abou El-Hamd, H. Mohamed, Magdi. A. El-Sayed², Mohamed E. Hegazy³, Soleiman E. Helaly¹ and 1, "Chemical Constituents and Biological Activities of *Artemisia herba-alba*," *Plat. Surf. Finish.*, vol. 4:1, pp. 1–25, 2010.
- [86] R. Franke and H. Schilcher, *Chamomile: industrial profiles*. CRC press, 2005.
- [87] B. Dalila, "Polyphenols and antioxidant properties of extracts from *Mentha pulegium* L. and *Matricaria chamomilla* L" ,these magister, université setif ,2013.
- [88] K. KERBAB, "Validation scientifique de l'utilisation traditionnelle des plantes médicinales algériennes : *Halimium halimifolium* (L.)Wilk et *Thymelaea microphylla* Coss.et Dur., composition chimique et activité biologique",these doctorat,université constantine, 2017.



II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description de l'appareil expérimental utilisé pour l'exécution de cette étude. Nous présenterons les techniques d'élaborations de revêtements composites à matrice métallique Ni-WC. Pour étudier la microstructure de la surfaces des dépôts composites Ni-WC, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de dispersion des rayons X (EDS), et la diffraction des rayons X (DRX). L'étude électrochimique a été effectuée par la méthode de polarisation sont utilisées pour évaluer la résistance à la corrosion. En outre, la technique de spectroscopie électrochimique d'impédance est employée pour l'étude de l'interface solide/liquide.

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1. Montage et appareillage électrochimique

L'évaluation de la résistance à la corrosion a été réalisée à l'aide de la méthode de polarisation. Une configuration impliquant un assemblage électrochimique a été mise en œuvre pour toutes les opérations de dépôt électrolytique, comme illustré dans la **figure II.01**. La cathode était représentée par une plaque de cuivre rectangulaire (substrat) de dimension (3cm*3cm), tandis que deux plaques de nickel de géométrie rectangulaire étaient utilisées comme anodes pour assurer un enrichissement stable et homogène de l'électrolyte.

Ces électrodes ont été immergées dans un bain d'électrolyse équipé d'un thermomètre et d'une électrode en verre accompagnée d'un pH-mètre. Pour assurer une dispersion bien répartie des particules WC.

Le bain a été soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations de galvanoplastie. La galvanoplastie a été réalisée dans des conditions spécifiées : une densité de courant d'environ 4 A/dm², un pH d'environ 4 ± 0,2 et une température de 48 ± 1 °C.

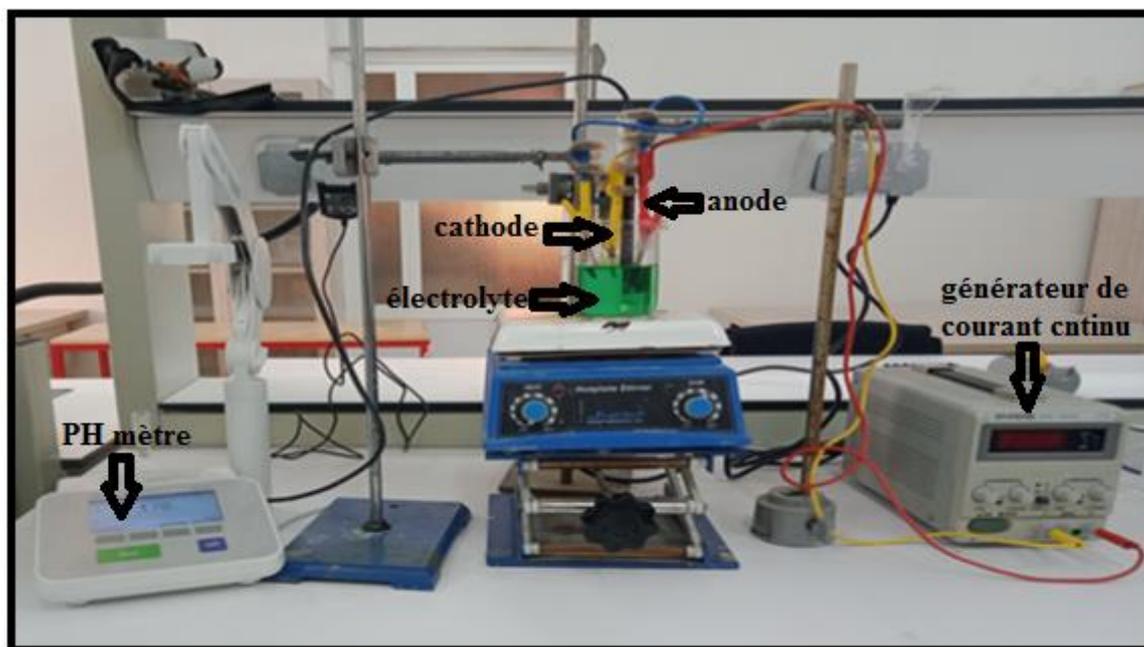


Figure. II.01. Dispositif d'électrodéposition.

L'étude du comportement à la corrosion en milieu acide chlorhydrique (0,1 M HCl) et en milieu salin (3,5 % NaCl) a été menée à l'aide de courbes de polarisation potentiodynamique et d'une spectroscopie d'impédance électrochimique. Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide du Potentiostat-Gamry Reference 3000 (voir **Figure II.02**) et du logiciel opérationnel Gamry Instruments Framework (version 7.05).

Une cellule électrochimique (Gamry Paracell) comportant trois électrodes a été utilisée, composée d'une électrode de travail (cuivre), d'une électrode de référence Ag/AgCl (avec un potentiel équivalent à celui de l'électrode au calomel saturé, c'est-à-dire 240 mV contre ENH) et d'une contre-électrode en graphite chimiquement inerte. L'électrode de travail était connectée via un fil de cuivre à l'arrière et placée à l'intérieur de la cellule, avec une surface de 2,85 cm² en contact avec l'électrolyte. Toutes les expériences ont été menées dans des solutions aérées sans aucune forme d'agitation. Les échantillons ont été immergés pendant 60 minutes avant les tests électrochimiques afin d'obtenir un potentiel de circuit ouvert (OCP) stable.

L'analyse des expériences électrochimiques a été réalisée à l'aide d'Echem Analyst, un logiciel commercial développé par Gamry.

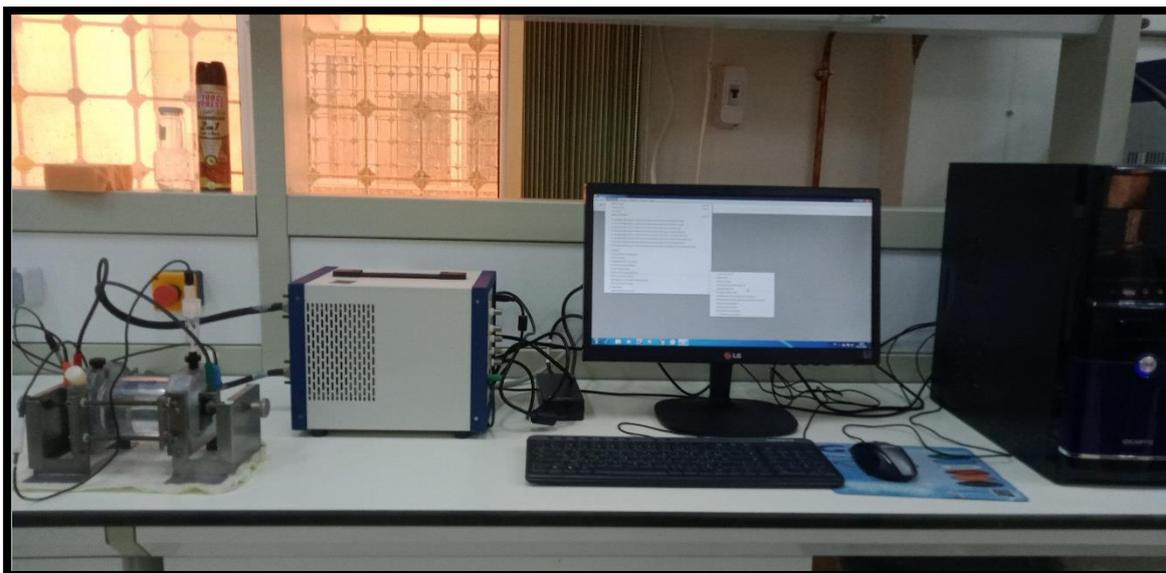


Figure.II.02. Photo du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

II.2.2. Revêtement composite à matrice métallique Ni-WC

Nous avons ajouté 1-5 g/l de WC de fines particules (50nm) produise par la sociétés (Alfa aesar german) avec de propriétés illustrés dans le **tableau (II.01)**, au bain chlorure de nickel. Les bains préparés sont soumis à l'agitation pendant (24) heures pour obtenir une bonne dispersion.

Tableau .II.01. Différentes propriétés de WC .

propriétés	valeur
Masse volumique (g/cm ³)	5.63
Poids molaire (g/mol)	195.85±0,01 C 6.13%, W 93.87%
Température de fusion (°C)	2785°C-2867°C
Dureté	Dureté Vickers d'environ 2600 et de 9 sur l'échelle de mohs
Module de Young (GPa)	530 à 700
Coefficient de poisson	0.31
résistance à la traction (MPA)	344

II.2.3. Description du milieu d'étude

La composition chimique du bain électrolytique et les conditions opératoires sont illustrés dans le **tableau (II.02)** :

Tableau .II.02. Conditions opératoires et composition chimique du bain électrolytique.

Composition	g/l	Conditions
Chlorure de Nickel hydraté (NiCl ₂ .6H ₂ O).	24	Densité du courant 2 pH 4±0.2
Chlorure d'ammonium (NH ₄ Cl).	22	Temps (min) 60
Chlorure de sodium (NaCl).	6	Température (°C) 48 ± 1
Acide borique (H ₃ BO ₃).	18	Rotation (rpm) 200
Carbure de tungstène (WC)	1-5	
Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)	40*10 ⁻³	
butan 2,1-4 diol	40*10 ⁻³	

II.2.4. Bain au chlorure de nickel

L'apport en sels métalliques a été à l'aide de chlorure de nickel. Le **Tableau (II.02)** donne les paramètres de fonctionnement d'un bain entièrement chloré. La conductibilité de ces bains est plus élevée que celle des électrolytes sulfatés[1], ce qui se traduit par une meilleure répartition des dépôts et une baisse de la tension entre les électrodes. De plus, lors des interruptions de courant, les ions chlorure surpassent les ions nickel, garantissant une excellente adhérence du dépôt lors de la récupération. Les dépôts obtenus possèdent une dureté pouvant atteindre 390 HV, en raison de la forte concentration en chlorure. Ces dépôts présentent des contraintes internes élevées et sont sujets à la fragilité[2].

II.2.4.1. Rôle du chlorure de nickel

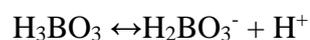
L'ion chlorure joue un rôle important dans l'amélioration de la dissolution de l'anode en réduisant la polarisation, améliorant ainsi l'efficacité de la cathode et augmentant la conductivité électrique de la solution, augmenter le coefficient de diffusion du cation Ni²⁺, donc permettre l'obtention d'une densité de courant maximale[3].

II.2.4.2. Rôle de l'acide borique

Cet ajout sert de faible tampon dans la solution de nickelage et sert principalement à contrôler le pH dans le film cathodique. En l'absence de tampon, les dépôts de nickel ont tendance à être durs, fissurés et piqués à température ambiante. L'acide borique, qui est obtenu sous une forme pure et rentable, est un composé non volatil et stable qui produit des dépôts blancs. Il est particulièrement utile pour sa capacité à lisser le dépôt et possède un effet coopératif unique avec le nivellement des agents d'addition[4].

Pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ pendant la réaction cathodique, ce qui a un impact négatif sur la qualité des dépôts, le pH est soigneusement

contrôlé en ajoutant certains produits (NaOH et HCl). Un additif couramment utilisé à cette fin est l'acide borique (H_3BO_3), qui compense la perte de protons puisqu'il se décompose selon la réaction :



La littérature suggère que l'action optimale de l'acide borique se produit autour d'un pH de 4, ce qui en fait un agent tampon couramment utilisé dans les bains de nickelage avec une plage de pH souhaitée de 3 à 5 [5]. De plus, l'acide borique peut jouer un rôle catalytique dans la réduction de la surtension du dépôt de nickel [6]. Pour les bains à pH inférieur, d'autres agents tampons tels que l'acétate ou le formiate peuvent être utilisés [7], en particulier avec des bains très acides [8].

II.3. Procédures expérimental

Les revêtements Ni /WC ont été élaborés sur les substrats de cuivre ayant subi au préalable une préparation de surface spécifique visant à garantir un état de surface reproductible et favorable à une bonne adhésion du revêtement. Nous avons utilisé des échantillons métalliques sous forme de plaquettes rectangulaire de dimension (3cm*3cm). la préparation consiste en un polissage, dégraissage dans un bain alcalin à température ambiante pendant 3min, suivi un rinçage avec l'eau distillé et l'acétone, puis d'un décapage .après cette étape préparés le bain de chlorure de nickel, et terminé par l'opération de galvanisation du substrats des cuivre .

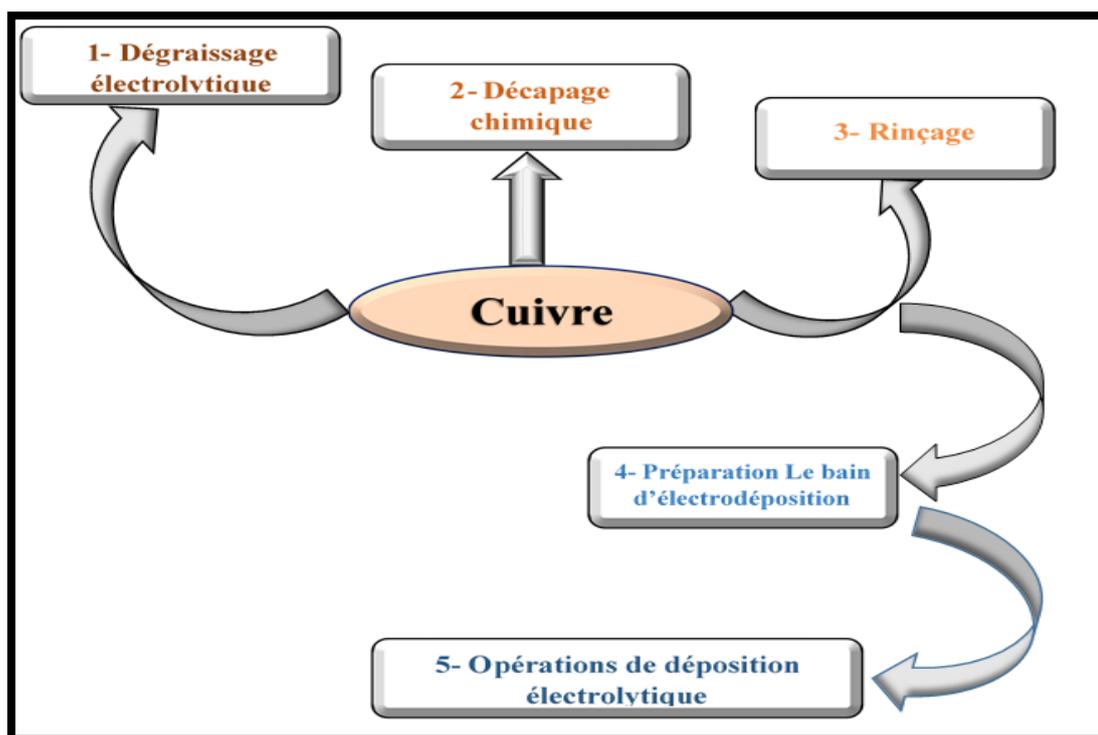


Figure.II.03. Procédure expérimental d'étapes de préparation des revêtements composites Ni-WC.

II.3.1. Préparation de surface des substrats

II.3.1.1. Dégraissage électrolytique

Un circuit intensostatique a été établi pour les opérations de dégraissage, dans lequel la plaque de cuivre à nettoyer sert de cathode dans un électrolyte contenant une solution alcaline composée d'hydroxyde de sodium (15 g/l NaOH et de carbonate de sodium (50 g/l Na_2CO_3). Ce processus de dégraissage est effectué pendant une durée de 3 minutes sous une densité de courant d'environ 2 A/dm² et à une température d'environ 35 °C [9].

II.3.1.2. Décapage chimique

Le décapage chimique des échantillons est effectué en immergeant les plaques de cuivre dans une solution d'acide chlorhydrique à 10 % bouillante (en volume) pendant 2 minutes. Le temps de décapage est ajusté en fonction du niveau de salissure des échantillons.

II.3.1.3. Rinçage

Après le processus de décapage, les échantillons sont rincés immédiatement avec de l'eau distillée, de l'acétone et la solution du bain électrolytique.

II.4. Préparation des inhibiteurs

Les inhibiteurs utilisés dans cette étude sont des composés chimiques de nature organiques.

Matricaria chamomilla (**MC**), *Artemisia herba-alba* (**ART**), et *Halimium halimifolia* (**Hh**) [10]. Ces produits ont été préparés au niveau de l'Unité de recherche Valorisation des Ressources Naturelles, Molécules Bioactives et Analyses Physicochimiques et Biologiques (VARENBIOMOL), Constantine 1. Réalisé par Dr. Khawla Kerbab.

II.5. Les techniques de caractérisations des dépôts élaborés

II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation morphologique largement utilisée pour l'analyse de divers matériaux. Il fournit des analyses chimiques qualitatives et quantitatives grâce à la méthode de microanalyse X (EDX).

II.5.1.1. Principe

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM de l'anglais « Scanning Electron Microscopy ») est un outil permettant d'obtenir des images haute résolution à partir de l'interaction électrons-matière **FigureII.04**. Un faisceau d'électrons incidents (dit faisceau d'électrons primaires) est focalisé sur la surface des matériaux observé à l'aide d'un jeu de lentilles électromagnétiques. Pour former une image ; les électrons secondaires ou rétrodiffusés émis depuis les matériaux irradiés sont alors utilisés. Un détecteur va capter ces électrons émis et retranscrire un signal modulé par le nombre d'électrons reçus depuis un point d'impact du faisceau et le faisceau va balayer une zone de l'échantillon afin que les différents points d'impact forment chacun un point de l'image obtenue [11].

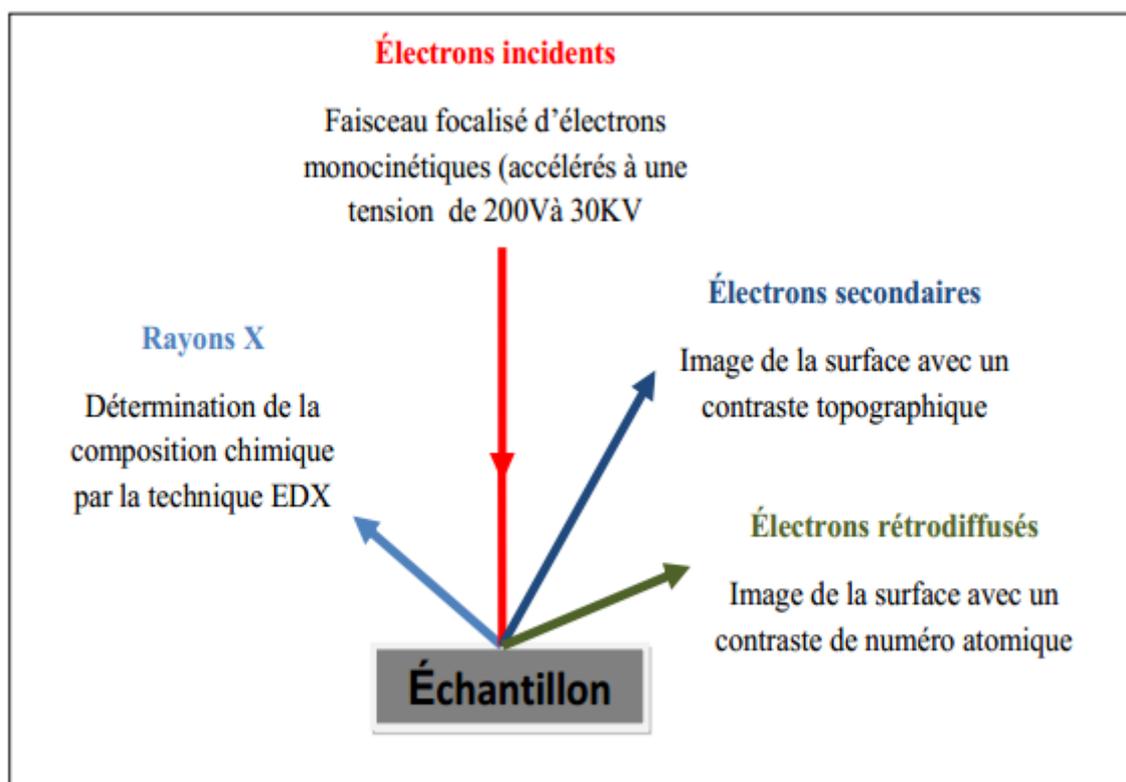


Figure .II.04. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Afin d'effectuer des analyses de la composition des échantillons, le SEM est généralement équipé d'un système d'analyse par dispersion d'énergie aux rayons X (EDX). Ce système mesure les rayons X émis par l'échantillon lorsqu'il est bombardé par les électrons primaires. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément à partir duquel ils ont été émis, ce qui rend l'analyse EDX utile pour identifier les composants chimiques d'un matériau [12].

Les observations au MEB et EDX présentées dans le présent travail ont été réalisées au Laboratoire des physiques des Couches minces et application à l'université de Biskra, de type **tescan vega3**, à filament de tungstène couplé à un système complet de microanalyse EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy) de type **bruker**.

II.5.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode largement utilisée pour déterminer la disposition des atomes dans différentes structures cristallines et la taille des cristallites. À l'état solide, les atomes peuvent être organisés en plans réticulaires séparés par une distance spécifique. Ces plans sont définis par trois valeurs appelées indices de Miller, notées h k l .

Lorsque l'arrangement atomique est bombardé par des rayons X d'une certaine longueur d'onde, il émet des photons de même longueur d'onde. Si le faisceau incident forme un angle avec le plan réticulaire, marqué θ , la mesure des photons diffractés est prise à un angle de 2θ , comme le montre la **Figure II.05**. La théorie de la diffraction des rayons X a été développée par W.L. Bragg et G. Wulff, qui ont résumé leurs résultats selon la relation suivante :

$$n\lambda = 2d_{hkl} * \sin\theta \quad (\text{II.1})$$

où : n est un nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion, λ est la longueur d'onde des rayons X, et d_{hkl} est la distance interréticulaire ; c'est-à-dire la distance entre deux plans identiques des atomes [14].

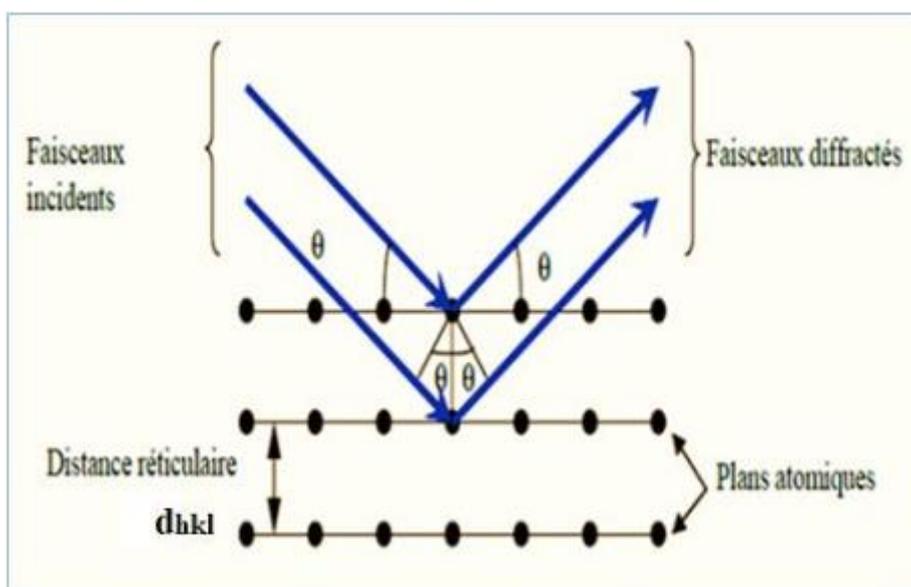


Figure.II.05. Illustration de la Loi de Bragg [15].

II.5.3. Profilométrie

Le profilomètre est un outil précis et facile pour mesurer l'épaisseur et la rugosité des films minces.

II.5.3.1. Principe

L'échantillon est placé sur un plateau mobile et la pointe du profilomètre se déplace en ligne droite sur la surface à analyser, d'une zone vierge au dépôt. Le mouvement de la pointe est enregistré et fournit des informations sur la topographie de la surface étudiée. Avant de mesurer l'épaisseur et la rugosité des revêtements Ni-WC, une marche physique a

été créée, comme le montre la **figure II.06**. L'épaisseur est déterminée en calculant la différence entre la hauteur moyenne de la marche sur la zone de dépôt et la hauteur moyenne de la marche sur la zone vierge. Les mesures d'épaisseur et de rugosité présentées dans cette étude ont été effectuées au Laboratoire de physique des couches minces et de leurs applications de l'Université de Biskra, à l'aide d'un instrument de marque Tencor (P-7) [16].

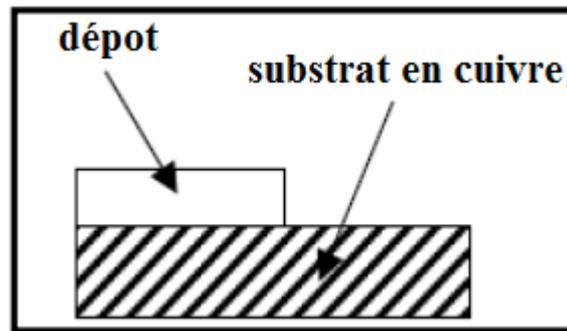


Figure. II.06. Marque d'une marche sur un substrat

II.5.4. La Microdurémetre

La dureté est une caractéristique physique qui évalue la capacité d'un matériau à résister à la déformation ou à la pénétration locale. La dureté en général se réfère également à la capacité d'un matériau à résister à la pénétration d'une pointe ou d'une bille d'un outil, c'est-à-dire à la déformation de sa surface. La composition chimique et l'état du matériau ont une grande influence sur sa composition [17]. Le test de dureté implique de faire pression sur un élément qui entre dans le matériau, de le maintenir pendant une durée normalisée avant de l'enlever, et de mesurer l'empreinte déformée à la surface du matériau. En règle générale, la dureté est définie par le rapport entre la force et l'aire résiduelle (à l'exception de l'essai de dureté Rockwell). Il y a une grande diversité d'essais courants de dureté Selon la forme du pénétrateur et la nature de la mesure de l'empreinte (surface ou profondeur), la dureté varie principalement [18].

Il existe différentes méthodes de mesure de la dureté, avec chacune leur propre échelle :

- o Dureté MOHS
- o Dureté BRINELL
- o Dureté KNOOP
- o Dureté VICKERS

Celle utilisée pour cette étude est la dureté Vickers (HV) [19].

II.5.4.1. Essai de la dureté Vickers

Il s'agit de créer un pénétrateur en diamant de forme géométrique pyramidale à base carrée dans le métal testé, avec un angle au sommet de 136° entre deux faces opposées, sous l'influence d'une force connue, comme illustré dans la **figure II.07**. La distance de l'empreinte carrée laissée par le pénétrateur est mesurée. La particularité d'un pénétrateur pyramidal (comme d'un pénétrateur conique) réside dans le fait que lorsque la charge est modifiée, on obtient des empreintes géométriquement similaires entre elles, ce qui permet d'obtenir des valeurs de dureté identiques. En règle générale, la gamme des forces disponibles (5 à 100 kgf) permet d'utiliser cette méthode pour toutes les dimensions d'échantillons. En choisissant la force donnant une empreinte telle que la diagonale d doit être inférieure aux deux tiers de l'épaisseur [20] .

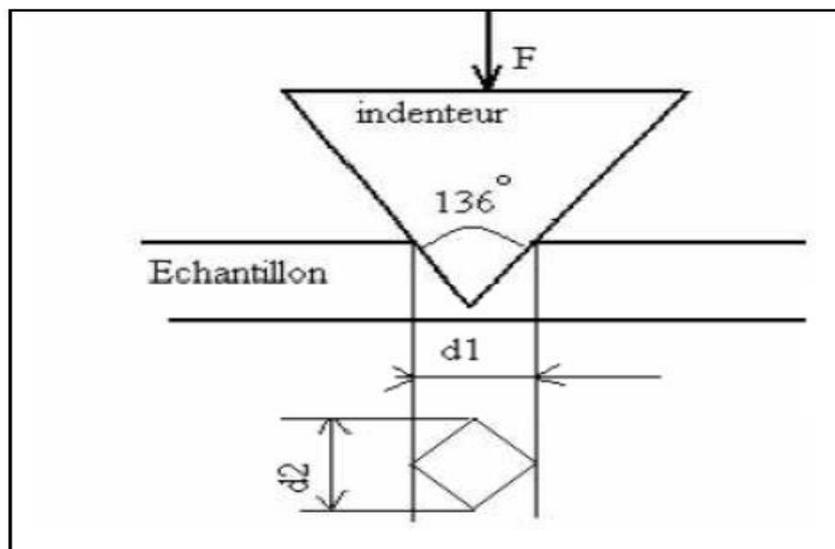


Figure II.07. Principe de dureté Vickers.

Dans l'essai Vickers (Smith et Sandland 1925), une pyramide à base carrée en diamant est utilisée comme pénétrateur. La dureté Vickers HV est définie par [21] :

$$HV = \frac{\text{la charge appliqué}}{\text{la surface de l'empreinte}} \quad (\text{II.2})$$

$$HV = \frac{2F \sin 68}{gd^2} = 1.8544 \frac{p}{d^2} = 0.189 \frac{F}{d^2} \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Avec :} \quad d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (\text{II.4})$$

F (N) : La charge appliquée au pénétrateur.

d (mm) : Le diagonale moyen de l'empreinte.

Des précautions opératoires nécessaires de l'essai Vickers tel que :

Étant donné que les empreintes sont petites, les irrégularités de la surface sont plus importantes que dans les essais précédents, en particulier pour les duretés élevées et les charges faibles aussi parfaites.

Il est important de ne pas réduire la distance entre le centre d'une empreinte et le bord de la pièce ou les côtes d'une autre empreinte à 2,5 fois la diagonale. Il est nécessaire que l'épaisseur de la pièce dépasse 1,5 fois la diagonale de l'empreinte. La pièce doit être positionnée de manière régulière et uniforme sur le support. Il est important de vérifier régulièrement l'état du diamant [22].

II.6. Techniques électrochimiques

Il existe deux catégories de méthodes électrochimiques utilisées pour étudier le phénomène de corrosion :

- ◆ Les méthodes électrochimiques stationnaires (comme les courbes de polarisation),
- ◆ Les méthodes électrochimiques transitoires. (Par exemple : analyse spectrale de l'impédance électrochimique).

II.6.1. Méthode potentiodynamique

Ces techniques offrent la possibilité d'accéder à la cinétique qui contrôle le processus interfacial entre le métal et la solution. Une caractéristique essentielle de la cinétique électrochimique est la représentation des courbes de polarisation, qui ne montre que l'étape la plus lente du processus global à l'interface métal-solution.

Grâce à ces graphiques, il est possible de mesurer de manière précise les paramètres électrochimiques du système métal-solution tels que la vitesse de corrosion instantanée (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel (β) et les courants limites de diffusion, etc.

Cette méthode permet de prendre des mesures rapides et sa mise en place est plutôt facile. En analysant les courbes de polarisation, on peut mesurer la vitesse de corrosion et remonter à la cinétique qui régit le processus électrochimique interfacial. Trois types principaux sont identifiés : cinétique d'activation pure, cinétique de diffusion pure et cinétique mixte (activation –diffusion) [23].

II.6.1.1. Méthode des droites de Tafel

Cette méthode ne s'applique qu'en cas de régime d'activation pur, comme indiqué dans la **figure II.08**. Il est donc admis que la cinétique de corrosion est régie par des mécanismes de transfert de charge.

Dans le domaine de la corrosion, la relation de Butler-Völmer permet de décrire le comportement du couple mixte, qui se compose de l'oxydation du métal et de la réduction d'un oxydant de la solution, en utilisant l'équation suivante :

$$i = i_{\text{corr}} \left\{ e^{\left[\alpha_1 n_1 F \eta / R T \right]} - e^{\left[- \beta_2 n_2 F \eta / R T \right]} \right\} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

α_1 : coefficient de transfert anodique du couple M^{n+} / M

β_2 : coefficient de transfert cathodique du couple moteur de corrosion.

η : polarisation.

i_{corr} : densité de courant de corrosion.

Dans la pratique, on peut déterminer le courant de corrosion en traçant la courbe de polarisation $\log(i) = E$. La partie linéaire est présente dans des domaines de potentiel qui sont suffisamment éloignés du potentiel de corrosion E_{corr} . Ces domaines, également connus sous le nom de domaines de Tafel, sont calculés analytiquement en utilisant l'équation (II.5), en considérant que la polarisation η est suffisamment grande en valeur absolue pour que l'une des deux réactions élémentaires soit négligeable par rapport à l'autre :

$$\text{Si } \eta \gg 0, \text{ alors } i = i_{\text{corr}} e^{\left(\alpha_1 n_1 F \eta / R T \right)} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Si } \eta \ll 0, \text{ alors } i = - i_{\text{corr}} e^{\left(- \beta_2 n_2 F \eta / R T \right)} \quad (\text{II.7})$$

A partir de ces deux équations, sont déduites les relations des droites de Tafel :

$$\eta = E - E_{\text{corr}} = a + \beta_a \text{Log}(i) \text{ si } \eta \gg 0 \quad (\text{II.8})$$

$$\eta = E - E_{\text{corr}} = b + \beta_c \text{Log}(i) \text{ si } \eta \ll 0 \quad (\text{II.9})$$

Dans le domaine de Tafel, la courbe de polarisation, en utilisant des coordonnées semi-logarithmiques $E = f \log(i)$, nous fournit des droites de pente β_a (pour la portion anodique) et β_c (pour la portion cathodique). Le logarithme de la densité de courant de corrosion est déterminé en extrapolant ces droites au potentiel de corrosion E_{corr} , où elles se rencontrent[24].

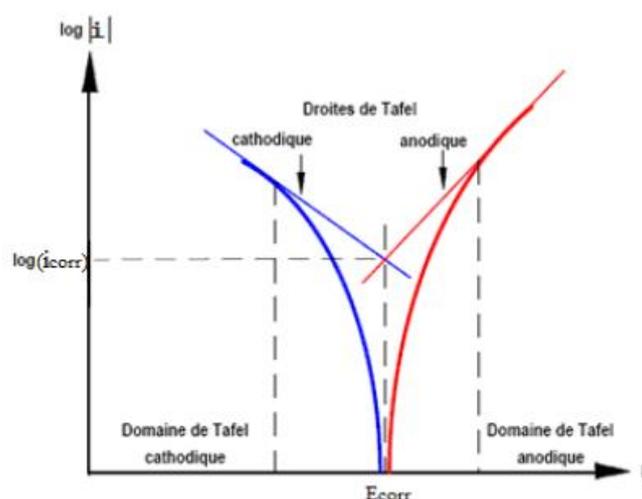


Figure II.08. Courbe intensité-potential d'un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure.

II.6.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Il est possible de décomposer un processus électrochimique global en plusieurs réactions chimiques et/ou électrochimiques élémentaires. Le tracé de courbes courant-potential stationnaires (techniques électrochimiques stationnaires) permet de repérer l'étape la plus lente qui restreint la vitesse de réaction globale du processus. Contrairement, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de distinguer les contributions des divers phénomènes chimiques et électrochimiques qui se déroulent à l'interface métal/ solution. En général, les diagrammes d'impédance électrochimique peuvent être représentés de deux manières, comme illustré dans la **figure II.09**. Dans le plan complexe de Nyquist, il est possible de les représenter en coordonnées cartésiennes en positionnant les valeurs $Z_{\text{Re}}(\omega)$ en abscisse et $-Z_{\text{Im}}(\omega)$ en ordonnée. Il est indispensable

d'utiliser des repères orthonormés pour cette représentation, sinon les diagrammes se déforment et l'interprétation peut être faussée. L'autre représentation traditionnelle pour visualiser les diagrammes est la représentation de Bode [25].

La spectroscopie d'impédance comporte de nombreux avantages. Les plus importants sont :

- a) une habilité expérimentale à faire des mesures d'une grande précision;
- b) une capacité à traiter les réponses théoriques avec des caractéristiques de courant potentiel linéaire;
- c) une large gamme de fréquences (entre 10^{-4} – 10^{+6} Hz) [26].

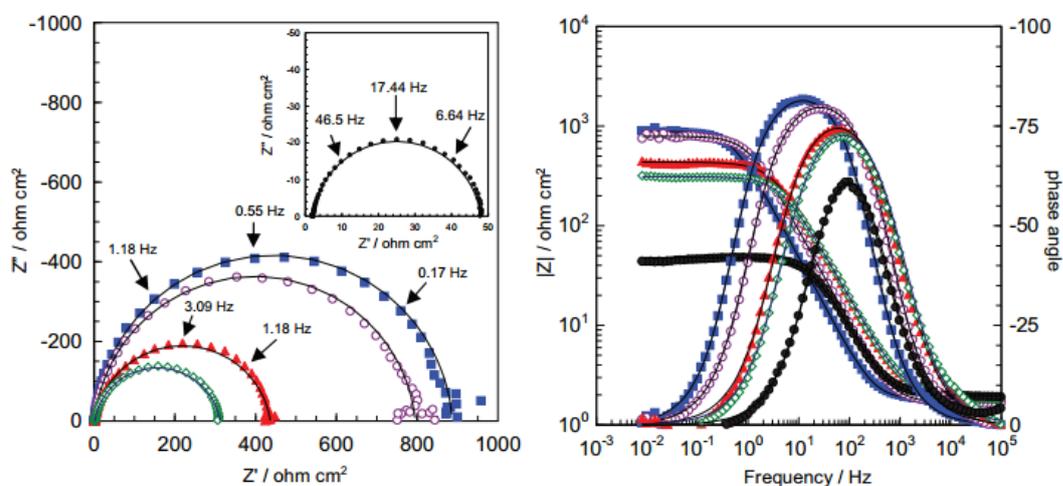


Figure II.09. Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist et de Bode avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence [27].

II.6.2.1. Principe

L'impédancemétrie implique l'application d'une tension sinusoïdale E ($\Delta E = \Delta E \sin(\omega t)$) à une cellule électrochimique avec une pulsation $\omega = 2\pi f$, et la mesure du courant résultant I ($I = \Delta I \sin(\omega t - \varphi)$), qui est déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel, comme illustré dans la **figure II.10**.

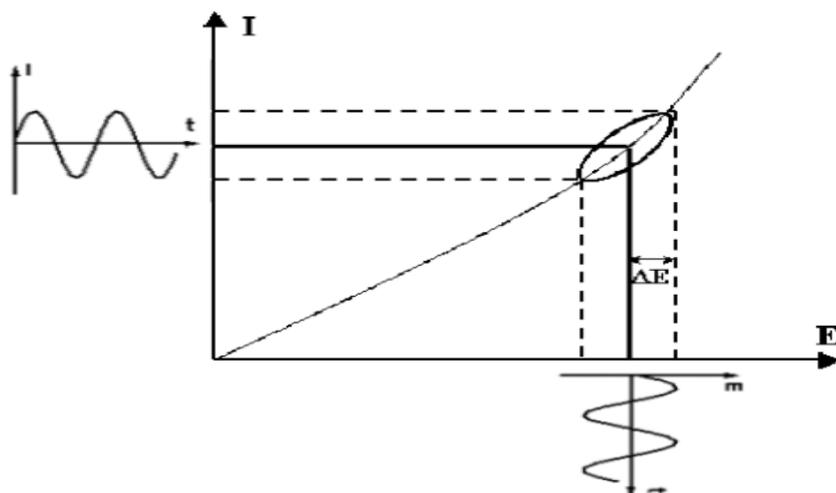


Figure. II.10. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire.

Le rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal est appelé fonction de transfert. L'impédance de l'interface métal/solution est définie en fonction de la fréquence du signal de perturbation. [II.10]

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E}{\Delta I} \frac{e^{j\omega t}}{e^{j(\omega-\varphi)}} = Z \cos\varphi + jZ \sin\varphi \quad \text{(II.10)}$$

L'impédance électrochimique complexe Z peut s'écrire :

-Soit en coordonnées cartésiennes (Z_{re} , Z_{im}) dans le plan de Nyquist :

$$Z = Z_{re} - jZ_{im} \quad \text{(II.11)}$$

-Soit en coordonnées polaires ($|Z|$, φ) dans le plan de Bode :

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\varphi} \quad \text{(II.12)}$$

-Le second diagramme de Bode représentant le déphasage entre les signaux sinusoïdaux de courant et de potentiel φ (°) en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique La relation entre les équations est :

$$|Z|^2 = (Z_{re})^2 + (Z_{im})^2 \quad \text{(II.13)}$$

$$Z_{re} = |Z| \cos\varphi \quad \text{et} \quad Z_{im} = |Z| \sin\varphi \quad (\text{II.14})$$

La partie réelle et la partie imaginaire sont désignées par Z_{re} et Z_{im} , qui sont exprimées en Ω ou $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. On peut simuler le comportement physique de l'interface électrode-solution ainsi que le processus faradique en utilisant un circuit électrique équivalent, qui a été expérimentalement mesuré approximativement par micro-ordinateur. Ce circuit électrique contient également un processus faradique, ce circuit électrique contient généralement une résistance R , capacité C ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) et inductance L ($\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$) qui sont soumis à des signaux sinusoïdaux, l'impédance complexe pour un tel circuit utilisé est une résistance R , $\frac{1}{j\omega C}$ et $j\omega L$, pour la capacité et l'inductance respectivement[28].

II.6.2.2. utilisation de schémas électrique équivalent

On peut comparer l'impédance d'un système électrochimique à une impédance électrique. La construction d'un circuit électrique équivalent permet de simuler les divers processus qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte.

Dans un régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur connu sous le nom de condensateur de double couche interraciale et noté C_{dc} . Cette double couche est décrite par trois principaux modèles : Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern. En l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives, le comportement d'une réaction redox en régime dynamique est similaire à celui du circuit électrique de la **figure II.11**, également connu sous le nom de circuit de Randles généralisé[25].

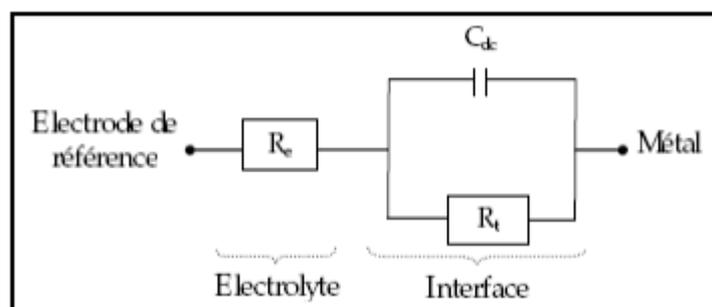


Figure. II.11. Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

II.6.2. 3. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Les circuits électriques similaires présentés ici reposent sur les réactions les plus basiques à l'électrode. De nombreuses autres propositions ont été faites afin de rendre compte de situations plus complexes, telles que l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charges en plusieurs étapes et/ou des réactions combinées.

a- Réaction faradique (transfert de charges pur)

Le courant total traversant l'interface est calculé en combinant la capacité de la double couche C_{dl} et la résistance de transfert de charges R_{ct} , afin de rendre compte de la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge du double couche. Étant donné que le courant global traverse également la résistance non compensée de la solution électrolytique, on insère le terme R_s en série dans le circuit **figure II.12a**. Dans la réalité, les valeurs numériques de C_{dl} et R_{ct} sont influencées par le potentiel appliqué à l'interface, ce qui explique pourquoi il est nécessaire d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour évaluer les fluctuations de l'impédance avec la fréquence dans le plan complexe. Un demi-cercle **figure II.12b** représente le comportement du circuit équivalent pour une réaction contrôlée par un processus d'activation dans le plan complexe. La résistance de transfert de charges R_{ct} correspond à l'écoulement de la boucle à basse fréquence avec l'axe réel. La limite de l'impédance à haute fréquence est définie par la résistance de la solution R_s . On évalue la capacité de la double couche C_{dl} en se basant sur la relation suivante :

$$C_{dl} = \frac{1}{R_{ct}2\pi f_c} \quad (\text{II.15})$$

f_c : est la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

Dans la réalité, la boucle capacitive **figure II.12b** ne se concentre pas sur l'axe des réels en raison de la dispersion en fréquence qui peut être liée à une variabilité de surface qui entraîne une répartition de la vitesse de réaction [29].

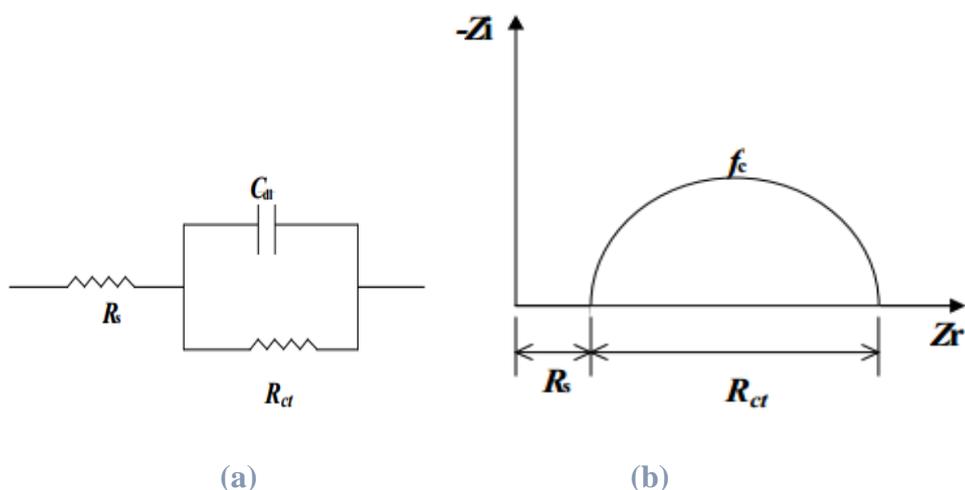


Figure. II.12. (a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et (b) diagramme d'impédance correspondant.

b. Diffusion

Les espèces se diffusent lentement dans une solution d'électrolyte, ce qui permet de les mesurer à basse fréquence. Lorsqu'un potentiel est perturbé de manière sinusoïdale, le phénomène de diffusion se manifeste par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , appelée impédance de Warburg. Cette impédance représente une résistance au transfert de masse et s'exprime en fonction de la fréquence angulaire :

$$Z_w = (1 - j) \sigma 2\pi f_c^{-1/2} \quad (\text{II.16})$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes **figure II.13**.

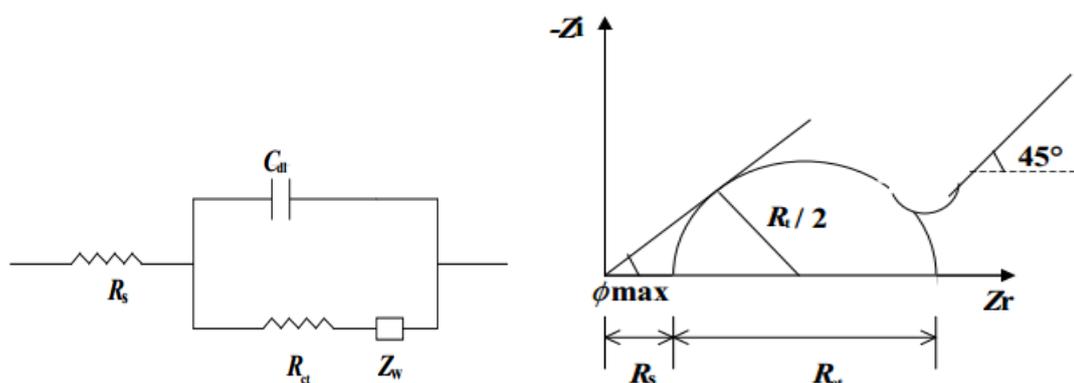


Figure. II.13. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

c-Adsorption à l'électrode

L'électrode peut être attirée par les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion, ce qui peut entraîner la formation de complexes chimiques. En ce qui concerne l'électricité, les capacités de recouvrement sont définies par des capacités. L'apparition d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences est due aux phénomènes d'adsorption, comme le montre la **figure II.14**. Le diamètre du demi-cercle mesuré à haute fréquence est responsable de la résistance de transfert de charges[30].

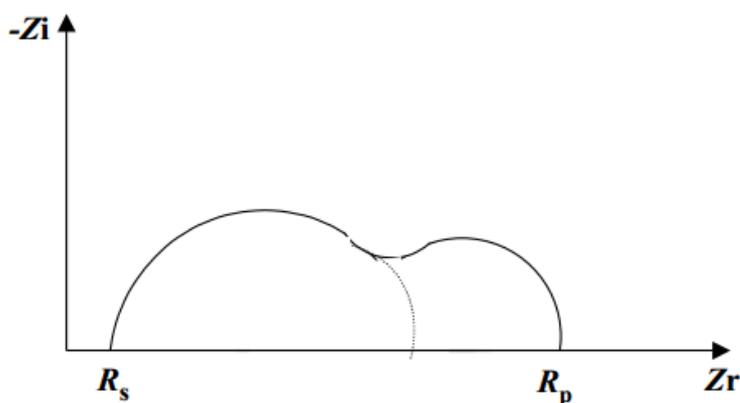


Figure. II.14. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance[31].

II.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse structurale non destructive de la spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge moyen de 400 à 4000 cm^{-1} par la matière, ce qui a un impact sur les niveaux d'énergie des liaisons interatomiques. Optimisée pour l'étude des matériaux amorphes et cristallins, elle permet de repérer les différentes formes de Les vibrations dans

une molécule. Effectivement, lorsque la fréquence de radiation est équivalente à la fréquence propre de la molécule, celle-ci subit une transformation d'état et génère une bande d'absorption sur le spectre. Ainsi, les absorptions offrent la possibilité de déterminer la nature des structures fonctionnelles des composés étudiés [32]. Le spectrophotomètre infrarouge FTIR (PerkinElmer UATR Two) a été utilisé pour analyser les films composites préparés, comme illustré dans la **Figure II.15**. À l'Institut de physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels (LPPNM).



Figure II. 15. Image Spectromètre Infrarouge FTIR PerkinElmer UATR Two.

II.8.Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les diverses étapes expérimentales nécessaires pour la fabrication électrolytique des dépôts de Ni pur et revêtement composite Ni-WC. Les principes d'électrodéposition et les caractéristiques du montage utilisés dans cette étude, ont été décrits (Morphologique, structurale, mécanique et électrochimique). Notre objectif est de déterminer les conditions optimales qui répondent à cet objectif.

II.9. Références bibliographiques

- [1] A. M. Alfantazi , A. Shakshouki, “The Effects of Chloride Ions on the Electrowinning of Nickel from Sulfate Electrolytes”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 10, p. C506, 2002, doi: 10.1149/1.1506933.
- [2] B. Hayet, “Étude de l’effet des polyphénols du Daphne gnidium L. sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel ” ,these doctorat ,univesité guelma,2018.
- [3] D. Ilhem, “Étude de mécanisme d ’ action des brillanteurs sur le dépôt électrolytique de nickel”,these doctorat ,université guelma,2010.
- [4] O. Sadiku-Agboola, E. R. Sadiku, O. I. Ojo, O. L. Akanji, and O. F. Biotidara, “Influence of Operation parameters on Metal deposition in bright Nickel-plating Process,” *Port. Electrochim. Acta*, vol. 29, no. 2, pp. 91–100, 2011, doi: 10.4152/pea.201102091.
- [5] D. J. K, S. (T.E.), “Nickel and chromium plating. Butterworth & Co, Londres, 1972”, *Mod. Electroplat. Fifth Ed.*, pp. 507–512, 2011, doi: 10.1002/9780470602638.ch23.
- [6] R. Lévêque, “Traitements et revêtements de surface des métaux”, *L’usine Nouv.*, pp. 146–155, 2007.
- [7] R. SLIMANI, “Réalisation et caractérisation de film de nickel déposé par des techniques électrochimique et chimique sur l’aluminium”, these doctorat ,université mouloud mammeri de tizi-ouzou, 2016.
- [8] G. Laala, “Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier”, these doctorat ,université batna,2018.
- [9] H. B. Temam and E. G. Temam, “Analysis of the Co-deposition of Al₂O₃ Particles with Nickel by an Electrolytic Route : The Influence of Organic Additives Presence and,” vol. 020022, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1063/1.4945977.
- [10] K. Kerbab *et al.*, “Halimium halimifolium: From the Chemical and Functional Characterization to a Nutraceutical Ingredient Design 1,” *Planta Med.*, vol. 85, no. 11–12, pp. 1024–1033, 2019, doi: 10.1055/a-0953-6007.
- [11] S. Dine, “Tungstène et alliages nanostructurés dans le système W-V-Cr pour la

- fusion : synthèse, densification et propriétés mécaniques”,these doctorat ,université paris,2018.
- [12] I. CHIKOUCHE, “Conception et Caractérisation d’un Matériau d’Electrode Silicium/Polymère-Métal”,Thèse doctorat ,université ferhat abbas setif,2015.
- [13] T. Suzuki, A. Kasahara, F. Nishizawa, and H. Saito, “Chemical Characterization of Volcanic Glass Shards By Energy Dispersive X-Ray Spectrometry With Edax Genesis Apex2 and Jeol Jsm-6390,” *Geogr. reports Tokyo Metrop. Univ.*, vol. 49, pp. 1–12, 2014.
- [14] A. M. Anghel, “Nouvelles méthodes d’électrodéposition d’un catalyseur employé dans une cellule photovoltaïque électrochimique”,these doctorat ,université québec à montréal,2009.
- [15] L. Delloula, “Elaboration et caractérisation d ’ un matériau à base de nanoparticules magnétiques NiFe-PANi par électrodéposition : application dans la détection de glucose”,these doctorat ,université mouloud mammeri de tisi-ouzou , 2021.
- [16] R. KIHAL, “Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couche minces à base d’étain pour des cellules photovoltaïques”,these doctorat ,université guelma,2018.
- [17] B. Brahim, “Etude comparative de l’érosion par particules de sable d’un verre organique en polystyrène et d’un verre sodocalcique”these doctoat, université ferhat abbas setif , 2019.
- [18] X. LIU, “Développement de la caractérisation du comportement local à haute température des alliages métalliques par micro indentation”,these de doctorat ,université de Compiègne,2017.
- [19] S. Koskas, “Effet du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques de 2 ciments verres ionomères à haute viscosité : tests de microdureté et de compression” ,these doctorat,université nice-sophia antipolis ,2020.
- [20] A. Bolshakov and G. M. Pharr, “Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques”, vol. 13, no. 4, pp. 1049–1058, 1998.
- [21] Y. T. Cheng and C. M. Cheng, “Relationships between hardness, elastic modulus,

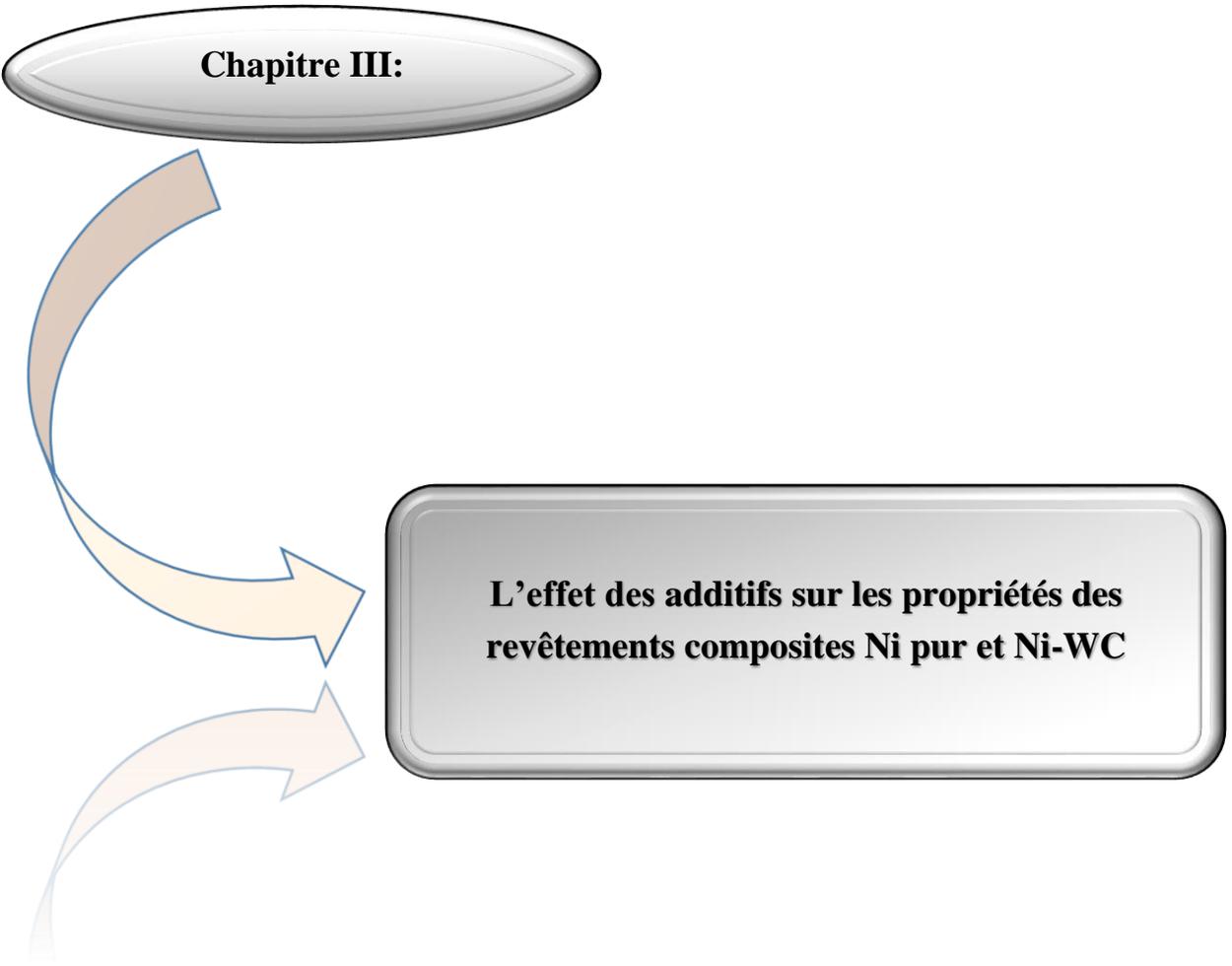
- and the work of indentation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 5, pp. 614–616, 1998, doi: 10.1063/1.121873.
- [22] A. BEN MENACER, “Etude de la microdureté Vickers des poudres chimiques de Ni -P”, these de magister ,université batna MAGISTER, 2012.
- [23] K. Abdelkader, “ extraction et pouvoir bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine vegetale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier”,these de doctorat,université blida , 2014.
- [24] A. Imad, “Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine sur différents substrats”, these de Magistère,université batna ,2014.
- [25] H. HANANE, “Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff”,these de doctorat ,université de setif , 2015.
- [26] S. Derbal, “Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn”,these de magister ,université setif, 2014.
- [27] G. Sı and M. Erbil, “Assessment of the inhibition efficiency of 3 , 4-diaminobenzonitrile against the corrosion of steel,” vol. 102, pp. 437–445, 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2015.10.036.
- [28] A. Rabah, “Synthèse et caractérisation de matériaux à base de Nickel Raney dopé aux éléments à effet électro-catalytique dans la production de l’hydrogène par électrolyse”, these de doctorat ,université setif,2020.
- [29] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, and M. Keddam, “Corrosion Inhibition Study of a Carbon Steel in Neutral Chloride Solutions by Impedance Techniques,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, no. 4, pp. 761–766, 1983, doi: 10.1149/1.2119799.
- [30] K. Hladky, L. M. Callow, and J. L. Dawson, “Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction,” *Br. Corros. J.*, vol. 15, no. 1, pp. 20–25, 1980.
- [31] L. Najoua, “Etude de l ’ inhibition de la corrosion de l ’ acier C38 en milieu HCl 1M par un composé organo- phosphaté” ,these de doctorat ,université Mohammed V - Agdal- Rabat, 2010.
- [32] K. Amine, “Élaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de polypyrrole et de nanoparticules d’oxyde de zinc (PPy/ZnO): Application à la

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

protection des aciers contre la corrosion”,these de doctorat ,université de setif, 2022.

Chapitre III:

L'effet des additifs sur les propriétés des revêtements composites Ni pur et Ni-WC



III.1.Introduction

Dans ce chapitre, les résultats obtenus seront présentés dans le but d'étudier l'effet de l'existence d'additifs organiques dans la solution de chlorure de nickel sur les différentes propriétés des revêtements composite. Cela inclut l'utilisation de dodécyl sulfate de sodium (SDS) comme agent mouillant et de butan 2, 1-4 diol (BD) comme brillanteur primaire. En outre, les résultats du revêtement composite WC à 1 g/L seront également présentés. Ce revêtement particulier a été soumis à une analyse à l'aide de techniques de caractérisation morphologique MEB - EDS et DRX, ainsi que de mesures de la microdureté et de tests électrochimiques dans des solutions de nature différente. Les résultats obtenus sont présentés sous formes de tableaux, de graphiques et de figures.

III.2.test d'adhérence

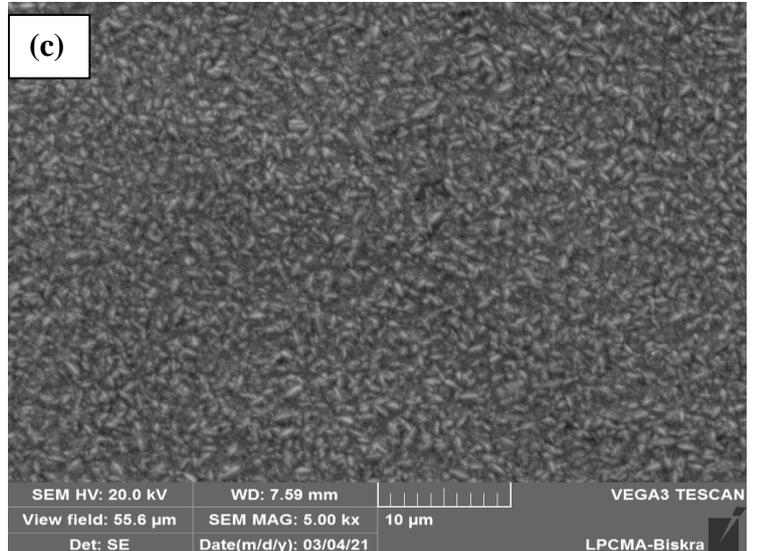
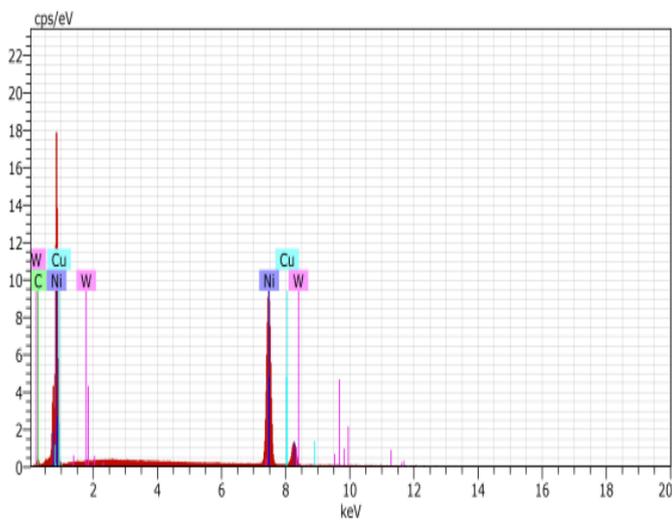
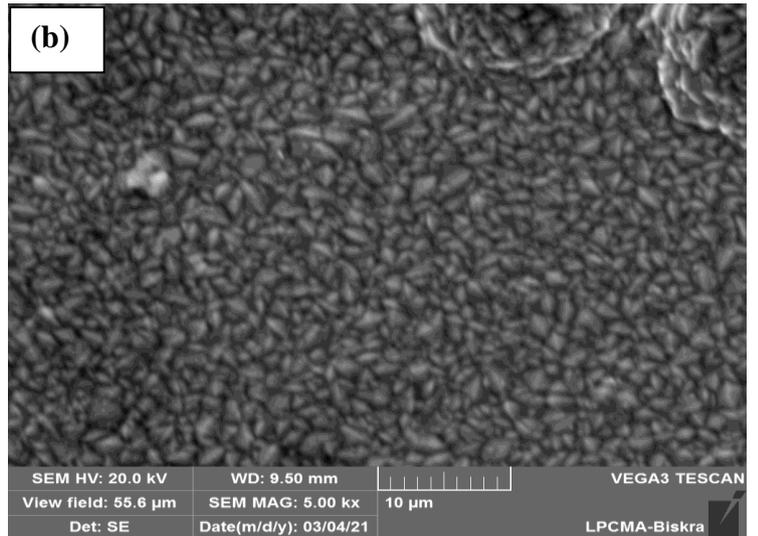
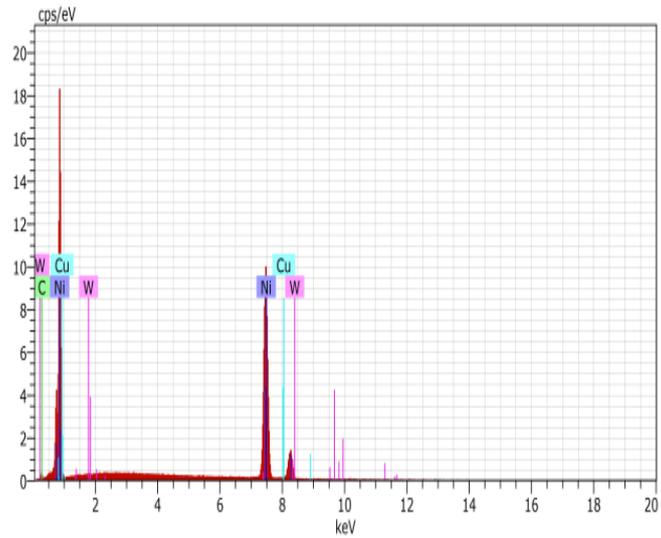
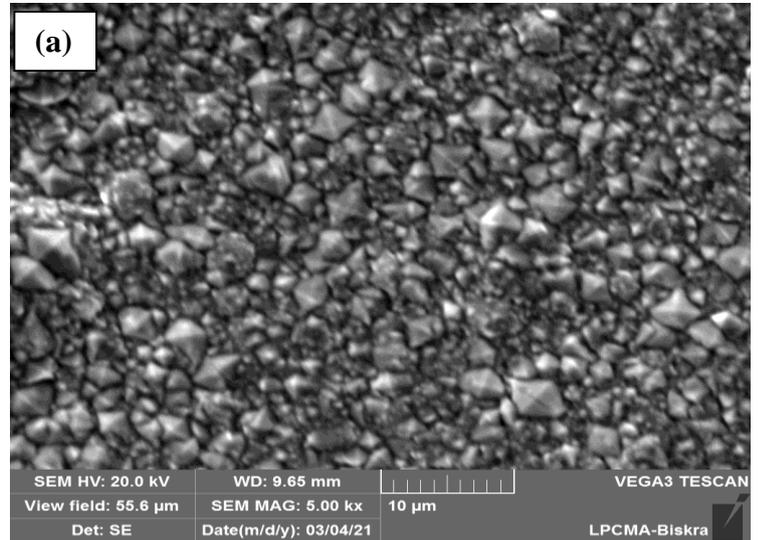
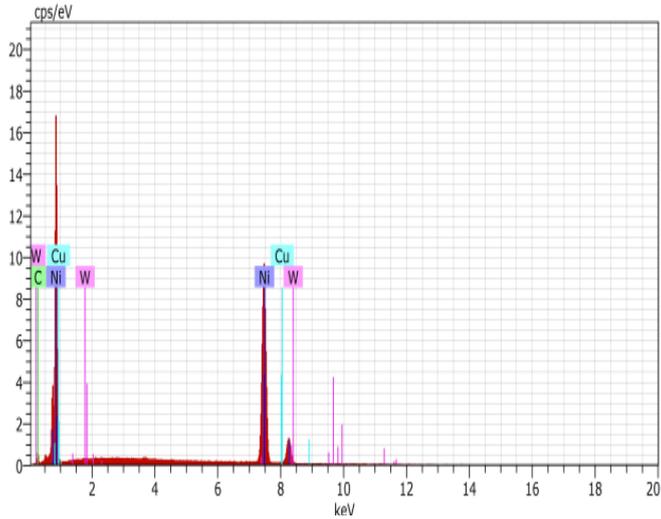
Pour évaluer la qualité d'adhérence des différents dépôts élaborés, nous avons opté à la méthode du choc thermique qui repose sur le chauffage des couches ainsi élaborés à une température environ de 300 °C pendant 30 minutes, suivi d'une trempe rapide dans l'eau à température ambiante. Les résultats ont montré que ces dépôts possèdent une très bonne adhérence.

III.3 Analyse de la surface des revêtements par MEB-EDS

Afin d'analyser la structure de la surface des revêtements en Ni pur et Ni-WC sur des substrats en cuivre, La microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée. La morphologie de surface du revêtement de Ni avant et après l'ajout des additifs est illustrée dans la **figure III.01**. Toutefois, dans la **Figure III.01a**, on peut observer que la surface du substrat utilisé pour le dépôt de Ni sans additif est complètement recouverte de grains de forme pyramidale répartis de manière uniforme. Les dépôts réalisés en présence de dodécylsulfate de sodium **figure III.01b** montre que le dépôt de nickel pur est uniforme, sans pores ou fissures. Ceci, est principalement dû à l'effet de cet additif, qui facilite le dégagement des bulles d'hydrogène qui sont formé sur la paroi du cathode. Plusieurs auteurs ont démontrés que le SDS influe sur la composition chimique, la morphologie de surface et la microstructure du revêtement composite [1]. D'après la **figure III.01c**, il semble

Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

clairement que la présence de BD dans le bain de nickel donne une structure compacte et brillante.



Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

Figure III.01. Spectre EDS du revêtement Ni pur sur cuive et observation MEB de la distribution des éléments dans le dépôt (a) Nickel pur, (b) Nickel +SDS, (c) Nickel +SDS+BD.

La structure de la surface des revêtements composites Ni -1g/l WC en présence de deux additifs (SDS et BD) est illustrée dans la **figure III.02**. La **figure III.2a** illustre la répartition uniforme des particules solides dans la matrice métallique sous forme de particules elliptiques, ce qui suggère des fissures sur la surface du revêtement Ni-WC. D'autre part, une évolution importante de l'hydrogène peut aussi entraîner une augmentation de la fissuration [2-4], alors pour cela l'ajout de SDS est nécessaire pour dégager l'hydrogène et diminuer les fissures sur la surface. Il est clair que la **figure III.2b** représente un changement de la morphologie uniforme à celle granulaire avec des tailles des grains différents. On peut noter aussi que la distribution du revêtement sur la surface du substrat est hétérogène. On remarque sur la **figure III.2c**, une variation de la taille de particule WC et Ni avec l'ajout de BD, et une distribution de manière aléatoire avec une structure en chou-fleur. La taille des grains de dépôt Ni pur est inférieure à celle des revêtements Ni-WC. Le **tableau III.1** montre que la taille des grains diminue en présence SDS et BD.

Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

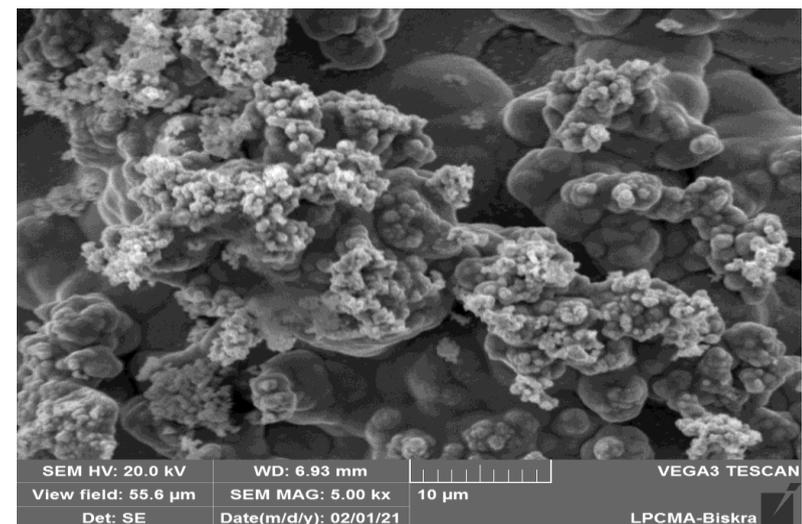
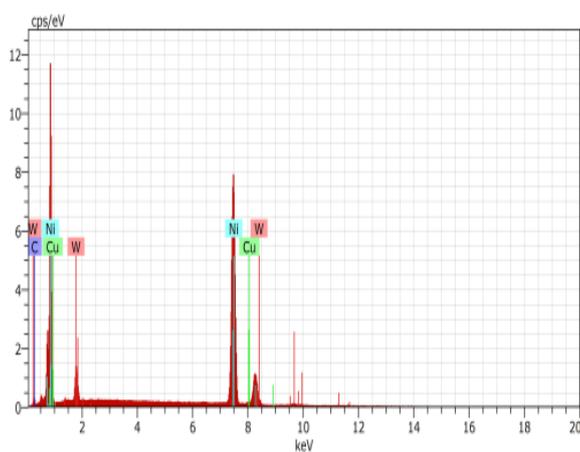
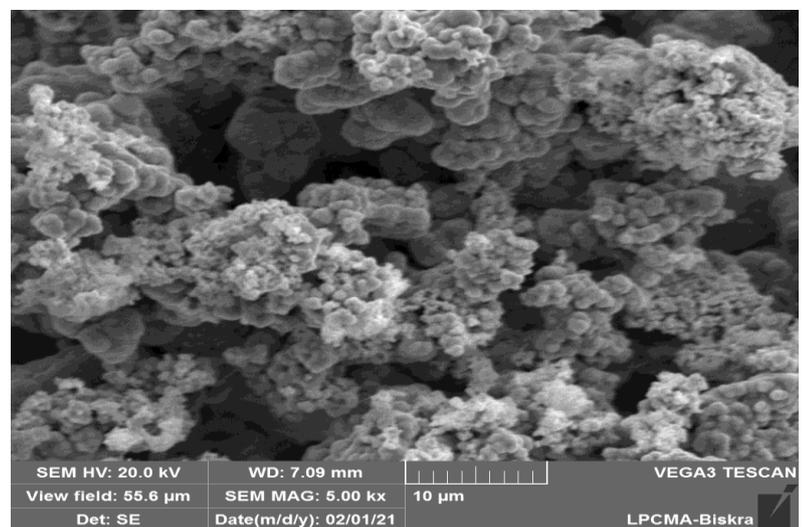
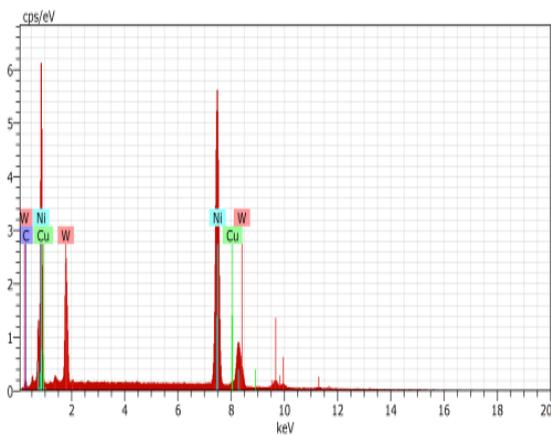
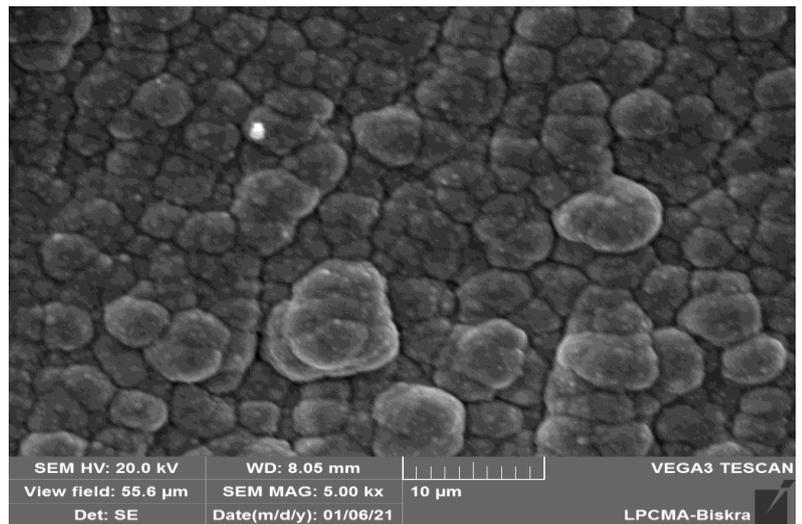
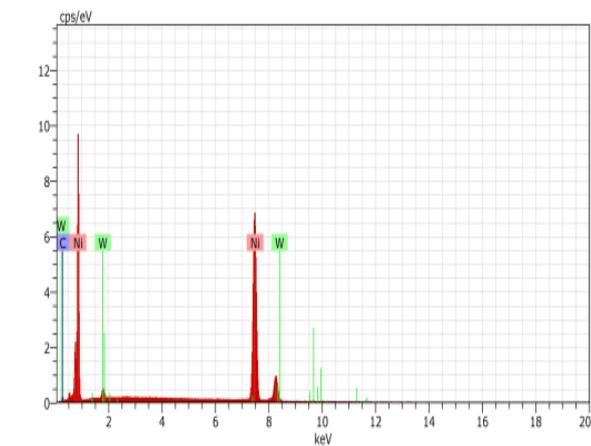


Figure III.02. Spectre EDS du revêtement composites Ni-WC sur cuive et observation MEB de la distrubition des éléments dans le dépôt (a) Ni-WC, (b) Ni-WC +SDS, (c) Ni-WC + BD.

Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

Tableau III.01. Taille des grains de Ni pur et Ni-WC en présence des additifs.

Concentration (g/l)	La taille des grains (nm)
Ni pur	53,451
Ni+ SDS	26,772
Ni+ SDS+BD	15,948
Ni-WC	89,584
Ni-WC+SDS	47,201
Ni-WC+SDS+BD	44,888

Les **figure.III.01 et 02** présentent l'analyse EDS réalisée sur la surface de revêtements Ni pur et Ni-WC. Les deux spectres montrent bien la présence des pics de W, C et le pic de Ni qui est clairement celui le plus intense. Le **tableau III.02** montre les résultats de la caractérisation par EDS des revêtements Ni pur et Ni-WC, et confirme que la matrice métallique est constituée de nickel, ainsi que que des particules solides de WC sont incorporées. D'autre part, le pourcentage massique de C et Ni augment avec l'addition d'additifs où le pourcentage du Cu diminue. Ce comportement est attribué à l'amélioration du recouvrement du substrat. On remarque également, dans le revêtement Ni-WC le pourcentage massique de particules solides de WC augmente avec l'ajout des additifs. La présence de SDS indique une augmentation de l'incorporation des particules WC à ~ 22% massique. Ce résultat nous amène à conclure que l'ajout de SDS favorise le processus de la co-déposition des particules inertes.

Tableau III.02. Composition massique (% en poids) des revêtements Ni et Ni-WC en présence des additifs.

Elements	Ni Pur	Ni +SDS	Ni +BD	Ni+1g/l WC	Ni-WC+SDS	Ni-WC+BD
Ni	95,63	92,75	94,77	95,47	73,75	88,39
Cu	0,71	0,75	0,58	1,40	1,50	1,17
C	3,66	6,50	4,65	1,76	2,84	3,89
W	-	-	-	1,37	21,91	6,55

III.4. Analyse structurale par DRX

Afin d'identifier les propriétés structurales de revêtements composites Ni pur et Ni-WC en présence de SDS et BD, On a employé la méthode de diffraction des rayons X afin de mesurer les différentes phases et la taille des grains. La **figure III.03** montre les diffractogrammes DRX des revêtements Ni pur en présence d'additifs. Les résultats expérimentaux montrent clairement que la présence de la phase Ni, qui possède une structure cristalline cubique caractéristique, a été identifiée avec succès à des angles 2θ spécifiques. Ces angles ont été déterminés avec précision à $44,370^\circ$, $51,596^\circ$ et $98,085^\circ$, correspondant aux plans cristallographiques désignés respectivement par (011), (200) et (311) (JSCPD : 00-001-1260). Toutefois, il convient de souligner que la cristallinité du matériau déposé diminue considérablement en raison de l'ajout de différents additifs, notamment de l'inclusion de dodécyl sulfate de sodium (SDS) dans l'électrolyte. G. Yasin *et al* a discuté que le plan (200) est l'orientation préférée pour le nanocomposite produit avec la présence du SDS dans l'électrolyte [5].

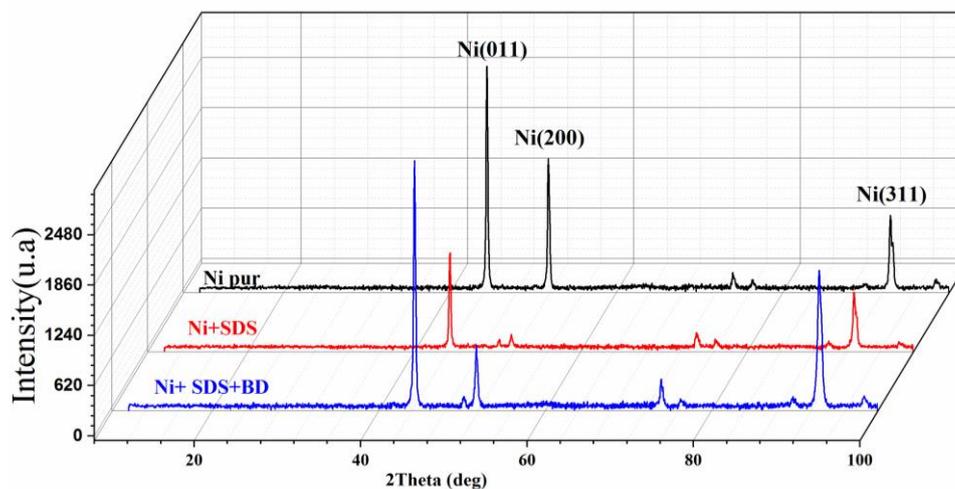


Figure III.03. Diffractogramme DRX des revêtements de Ni pur en présence des additifs organiques.

La **figure III.04.** présente les diffractogramme DRX des revêtements Ni-WC en présence des additifs organiques. Les diffractions des rayons X montrent différentes intensités et positions de pics pour Ni-WC, Ni-WC+SDS, et Ni-WC+SDS+BD. La présence de SDS et BD semble influencer la structure cristalline, comme l'indiquent les variations d'intensité des pics. Ni-WC a été cristallisé par plusieurs pics indiquant différents plans cristallins comme Ni (110),

Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

W (110), Cu (200), WC(200) et Ni (311) (JSPD : 00-001-1260), (JSPD : 00-001-1203), (JSPD : 00-004-0836), (JSPD : 00-002-1055) respectivement. L'observation d'un pic lié au Cu indique que le revêtement n'est pas entièrement couvrant sur le substrat. Ni-WC + SDS montre des diffractions de pics modifiés, suggérant un changement dans la structure cristalline ou la composition due à l'ajout de SDS. Ni-WC + SDS + BD montre des modifications supplémentaires dans les pics indiquant des changements supplémentaires apportés par BD où le pic associé au Ni reste le plus intense. Ces observations suggèrent que les additifs SDS et BD pourraient modifier la structure cristalline des revêtements composites Ni-WC, ce qui pourrait avoir un impact sur leurs propriétés.

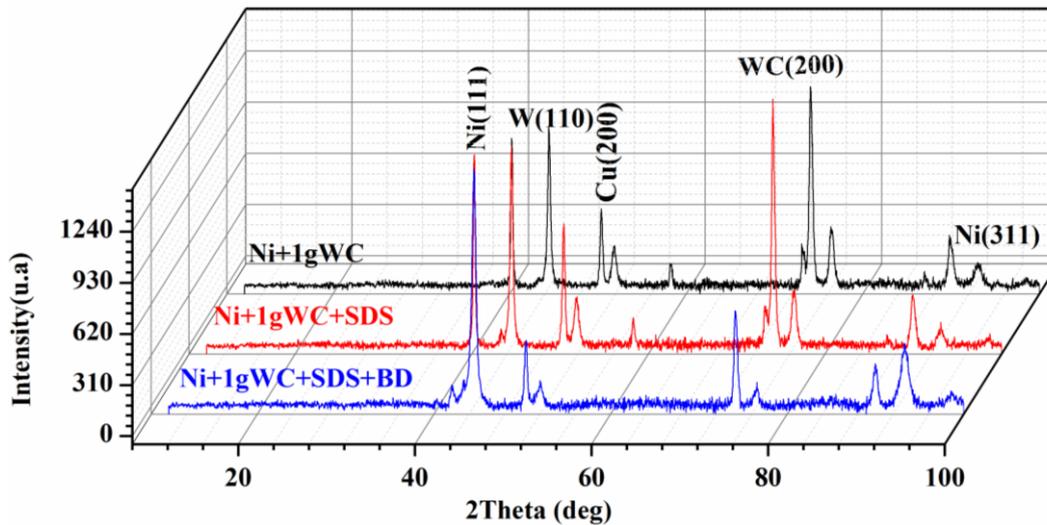


Figure III.04 . Difractogramme DRX des revêtements Ni-WC en présence des additifs organiques.

III.5. La taille des grains

On a calculé la taille des grains en se basant sur la largeur du pic en utilisant l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

Où D = la taille moyenne des cristaux, λ = la longueur d'onde des rayons X (en Å), et β = la largeur de demi-pic des rayons X, θ et la position du pic dans le diffractogramme des rayons X [6]. En général, l'ajout d'additifs peut affecter la taille des grains dans un matériau. Dans ce cas, on peut observer que la taille des grains change avec l'ajout des additifs SDS et BD [7-9]. Pour le Ni pur, la taille des grains varie de 229,936 nm à 334,220 nm. Lorsque SDS est ajouté (Ni + SDS), la taille des grains diminue, allant de 217,200 nm à 343,984 nm. Avec l'ajout de SDS et BD (Ni + SDS + BD), la taille des grains diminue encore plus, allant de 199,131 nm à 296,554 nm. De même, pour le Ni-WC, l'ajout de SDS et BD semble réduire la taille des grains de Ni et de WC. Ces observations suggèrent que les additifs SDS et BD pourraient aider à diminuer la dimension des grains de Ni et de WC. Cela pourrait être dû à l'effet de ces additifs sur la nucléation et la croissance des grains pendant le processus d'électrodépositions.

Tableau III.03. Taille des grains de Ni pur et Ni-WC en présence des additifs.

Concentration (g/l)		Position ($2\theta^\circ$)	FWHM (rad)	D (Å)	hkl
Ni pur		44,476	0,268	334,220	(011)
		51,876	0,302	305,240	(200)
		93,035	0,524	229,936	(311)
		44,306	0,260	343,984	(011)
Ni +SDS		51,698	0,335	275,138	(200)
		92,939	0,527	228,587	(311)
		44,349	0,302	296,554	(011)
Ni+ SDS+BD		51,782	0,400	230,232	(200)
		93,017	0,605	199,131	(311)
	Ni	44,477	0,422	212,315	(111)
Ni-WC		51,841	0,593	155,564	(110)
		58,281	0,317	298,895	(200)
		93,084	0,916	131,615	(311)
	WC	74,129	0,487	213,346	(200)
Ni-WC+SDS		44,508	0,444	201,609	(111)
	Ni	51,861	0,688	133,991	(110)
		93,083	0,828	145,662	(311)
	WC	74,138	0,464	224,037	(200)
Ni-WC+SDS+BD		44,537	0,640	140,058	(111)
	Ni	51,981	0,894	103,140	(110)
		93,322	1,091	110,723	(311)
	WC	74,177	0,468	221,858	(200)

III.6. Mesure de la microdureté

On a effectué des tests de microdureté au sein du département de physique de l'université de Biskra. Pour évaluer les propriétés mécaniques des échantillons, le test de microdureté de Vickers a été effectué. Une valeur moyenne de 5 tests a été calculée sur un échantillon. Le **tableau III.04** présente un résumé des résultats obtenus en fonction de la présence des différents additifs et en utilisant la poudre de carbure tungstène. Selon ces résultats, les revêtements préparés à partir du bain sélectionné ont une bonne dureté, tandis que le dépôt de Ni entraîne une augmentation de la dureté avec l'ajout d'additifs. Cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement, et l'ajout de particules de WC avec la présence de SDS et BD dans la matrice de nickel accroît également la microdureté des revêtements, ce qui améliore les propriétés mécaniques des dépôts.

Tableau III.04. Valeur de la microdureté (Hv) de différentes revêtements.

	Sans additifs	Avec SDS	Avec SDS+BD
Ni pur	209,6	189,2	212,8
Ni-WC	500	566	606,8

III.7. Caractérisation de la corrosion de revêtement Ni pur et Ni-WC en milieu NaCl et HCl

III.7.1. Essais de la polarisation potentiodynamique de revêtement Ni pur et Ni-WC

Les courbes de polarisation potentiodynamique sont illustrées dans la **figure III.05**. $\log I = f(E)$ pour les électrodes Cu immergées dans électrolytes (3,5 % NaCl et 0,1M HCl). Chaque courbe se compose de deux parties distinctes : une partie cathodique qui représente la réaction de réduction des protons à la surface du cuivre, et une partie anodique qui représente l'oxydation. Le **tableau III.05** présente les données sur les paramètres de corrosion, les pentes de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (I_{corr}). La méthode d'extrapolation de Tafel a été employée pour obtenir les résultats.

Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

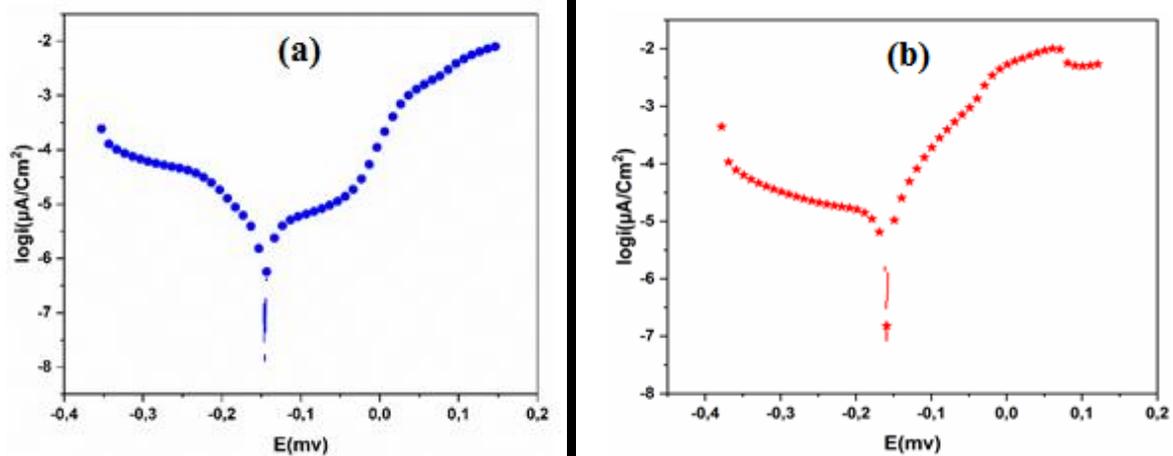


Figure III.05. Courbes de polarisation potentiodynamique de cuivre : (a) 3,5%NaCl , (b) 0,1M HCl.

Selon l'équation suivante, le cuivre est soumis à une réaction d'oxydation (dissolution de métal) dans les deux milieux.



La réaction d'oxydation entraîne la réduction des électrons libérés par les protons solvatés (H+) et (Cl-). Il apparaît évident que la densité de courant de corrosion I_{corr} dans un milieu à base de NaCl est supérieure à celle du HCl.

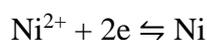
Tableau.III.05. Paramètres électrochimiques de cuivre dans le milieu 3,5%NaCl et 0,1M HCl.

	$-E_{\text{corr}}(\text{mv})$	$I_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{Cm}^2)$	$\beta_{\text{c}}(\text{mv})$	$\beta_{\text{a}}(\text{mv})$	$R_{\text{p}}(\Omega.\text{cm}^2)$
3,5% NaCl	0,142	1713,231	0,1	0,1	$8,835 \cdot 10^{-06}$
0,1M HCl	5,231	3771,553	2,4	1,9	$1,220 \cdot 10^{-04}$

A. Milieu NaCl

Les réactions électrochimiques correspondant au dépôt de chaque métal sont :

Le Nickel se dépose à partir de la réaction :



Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

On a réalisé des expériences de corrosion pour évaluer l'impact des additifs (SDS, BD) et de l'ajout de particules solides WC dans la matrice Ni sur la résistance à la corrosion des matériaux dans un milieu agressif. Les échantillons de Ni pur et de Ni-WC ont été plongés dans une solution de 3,5%NaCl pendant une heure avant chaque test de corrosion. On peut observer les courbes de Tafel obtenues dans la **figure III.06**. La courbe de polarisation est utilisée pour calculer directement le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité du courant de corrosion I_{corr} en projetant le point d'intersection des droites de Tafel sur les axes des potentiels et des densités du courant respectivement. En ce qui concerne les mesures de résistance de polarisation R_p , elles sont calculées à l'aide de l'équation de Stern-Geary [10] qui relie R_p à I_{corr} :

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c) I_{corr}} \quad \text{(III.2)}$$

Avec β_a et β_c sont les pentes anodique et cathodique de Tafel.

Le **tableau III.06 et 07** regroupe les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (β_c , β_a) ainsi que la résistance de polarisation R_p .

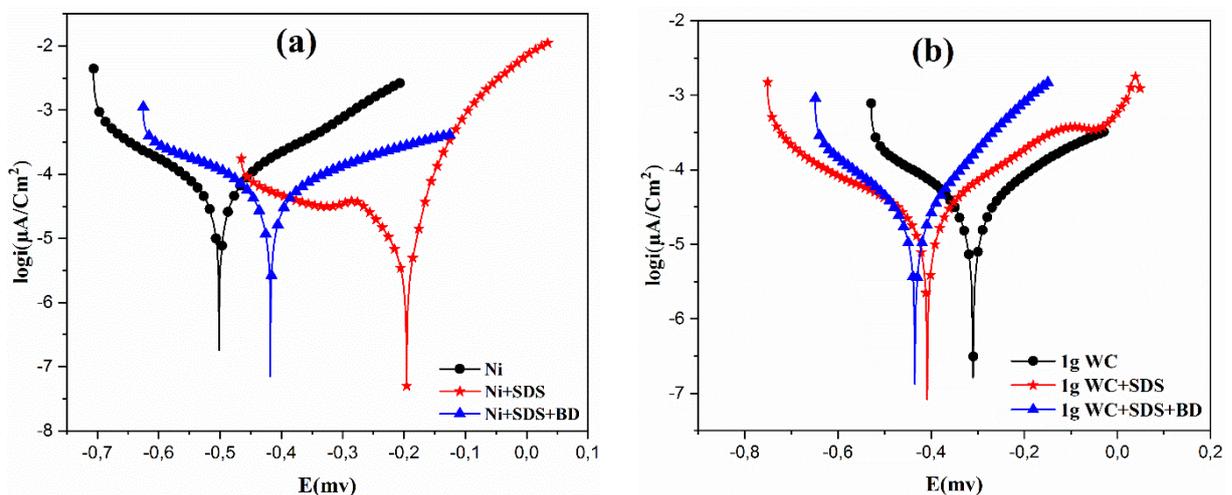


Figure III.06. Courbes de polarisation potentiodynamique de : (a) Ni pur +Additifs , (b)Ni-WC+Additifs.

Tableau III.06. Résultats des mesures de polarisation pour les revêtements Ni pur en présence des additifs dans milieu 3,5%NaCl.

Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

	$-E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$\beta_a(mV)$	$\beta_c(mV)$	$R_p(\Omega.cm^2)$
Ni	501,231	39,874	140,2	157,8	0,808
Ni+ SDS	195,675	29,645	75	177,88	0,772
Ni +SDS+BD	417,922	26,851	165	141	1,229

Tableau III.07. Résultats des mesures de polarisation pour les revêtements Ni-WC en présence d'additifs dans milieu 3,5%NaCl.

	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$\beta_a(mV)$	$\beta_c(mV)$	$R_p(\Omega.cm^2)$
Ni +WC	306,401	29,702	237,3	252,3	1,787
Ni +WC+SDS	407,412	23,702	226,7	344,1	2,503
Ni-WC+SDS+BD	434,410	20,457	141,3	190,9	1,723

Selon les résultats obtenus, la **figure III.06a** démontre que le dépôt de Ni le plus efficace à la corrosion, tandis que celui électrodéposé à la présence du BD est plus résistant grâce à un potentiel de corrosion plus positif, une faible densité de courant et une résistance de polarisation élevée (1,229 Ω pour cm^2). Ce résultat est dû à l'état uniforme et compact de la morphologie de ce dépôt. Il est clair que dans la **figure III.06b** et après l'ajoute des additifs au bain du Ni-WC la densité de courant diminuent par rapport au revêtement sans additifs. De plus, il n'y a aucune modification notable de la valeur d' E_{corr} pour laquelle le potentiel de corrosion d' E_{corr} se déplace vers des valeurs négatives. Les valeurs de R_p augmentent en présence de SDS. Ce comportement révèle que tous les additifs réduisent la corrosion en milieu 3,5 % NaCl. En outre, L'augmentation de R_p et la baisse d' I_{corr} sont principalement causées par la réduction de l'attaque de Cl^- .

B. Milieu HCl

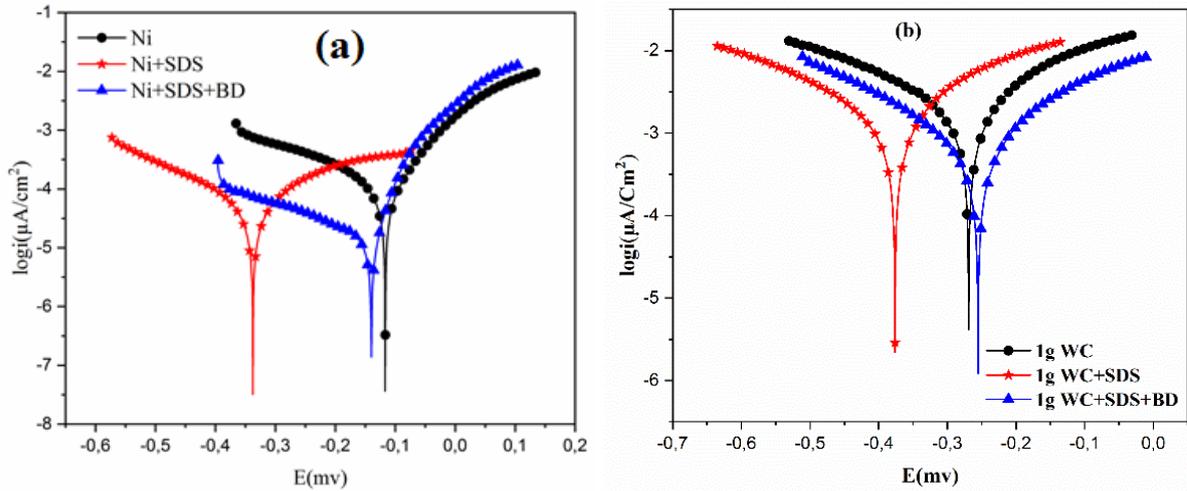


Figure III.07. Courbes de polarisation potentiodynamique de : (a) Ni pur + Additifs, (b) Ni-WC + Additifs.

Tableau III.08. Résultats des mesures de polarisation pour les revêtements Ni pur en présence d'additifs dans milieu 0,1M HCl.

	$-E_{corr}(mv)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$\beta_a(mv)$	$\beta_c(mv)$	$R_p(\Omega.cm^2)$
Ni	1,764	815,976	0,068	0,3	$2,949 \cdot 10^{-05}$
Ni+ SDS	376,122	392,388	72,9	95,1	0,0456
Ni +SDS+BD	2,726	471,197	0,2	0,2	$9,215 \cdot 10^{-05}$

Tableau III.09. Résultats des mesures de polarisation pour les revêtements Ni-WC en présence d'additifs dans milieu 0,1M HCl.

	$-E_{corr}(mv)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$\beta_a(mv)$	$\beta_c(mv)$	$R_p(\Omega.cm^2)$
Ni +WC	269,590	308,114	48,2	50,4	0,034
Ni +WC+SDS	374,744	285,713	51,2	76,5	0,046
Ni-WC+SDS+BD	255,469	262,978	84,5	102,5	0,076

Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

Les **graphiques III.07** illustrent les courbes de polarisation des revêtements composites Ni-WC en présence des différents additifs dans un milieu 0,1M HCl. Les paramètres cinétiques du processus de corrosion sont représentés dans les **tableaux III.08 et 09**. On peut constater que les valeurs E_{corr} et I_{corr} du revêtement en Ni pur sont plus élevées en environnement acide que celles du Ni-WC. L'augmentation des densités de courant peut être provoquée par l'oxydation du WC et la formation d'un film poreux, dû à l'explosion des défauts et à la dissolution des oxydes métalliques de haute valence. Le WC est thermodynamiquement instable et a été oxydé en présence d'eau ou d'oxygène à température ambiante [11]. Le butyne-2-diol 1,4 (BD) est l'un des additifs à effet brillant les plus importants [12]. Les réactions cathodiques et anodiques ont été décalées vers la coté positive du potentiel par l'ajout de BD, ce qui suggère que le BD diminue la dissolution anodique et retarde la réaction de dégagement d'hydrogène. En d'autres termes, la présence de 2-butyne-1,4-diol a provoqué une diminution significative du taux de corrosion, c'est-à-dire qu'il déplace les courbes anodiques et cathodiques vers des densités de courant plus faibles [13]. De plus, la présence de SDS et BD dans les revêtements Ni pur et Ni-WC réduit les valeurs E_{corr} et i_{corr} , ce qui améliore la résistance à la corrosion de ces échantillons.

III.7.2. Essais de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de revêtement Ni pur et Ni-WC

A. Milieu NaCl

Pour valider les résultats de la polarisation potentiodynamique, on a utilisé la méthode des impédances électrochimiques dans la plage de fréquence de 0,01 Hz à 100 KHz, avec une amplitude de tension alternative de 10 mv.

Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

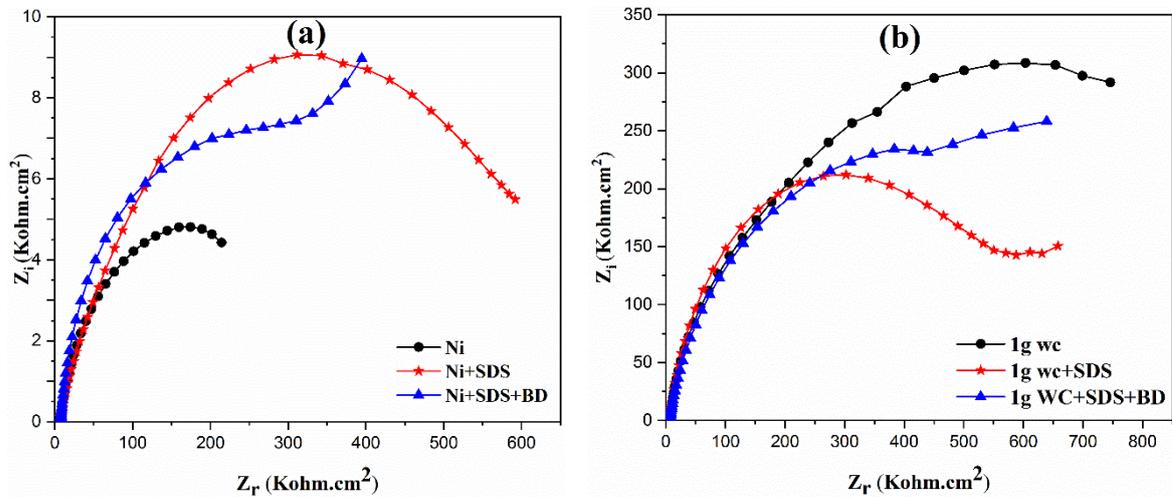


Figure III.08. Courbes de Nyquist des échantillons : (a) Ni +SDS, (b) Ni+WC+ SDS+BD .

Tableau III.10. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements de Ni dans une solution de 3,5% NaCl.

	$R_s(\text{Ohm.Cm}^2)$	$R_{tc}(\text{ohm.C m}^2)$	$CPE(\text{mF /Cm}^2)$
Ni	6,14	134,9	14,28
Ni+ SDS	6,196	373,8	13,60
Ni +SDS+BD	7,120	220,3	14,73

Tableau III.11. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de 3,5% NaCl.

	$R_s(\text{Ohm.Cm}^2)$	$R_{tc}(\text{Ohm.C m}^2)$	$CPE(\text{mF /Cm}^2)$
Ni	7,128	139,2	9,464
Ni+ WC+SDS	6,926	793,5	2,692
Ni +WC+SDS+BD	6,952	592,1	1,113

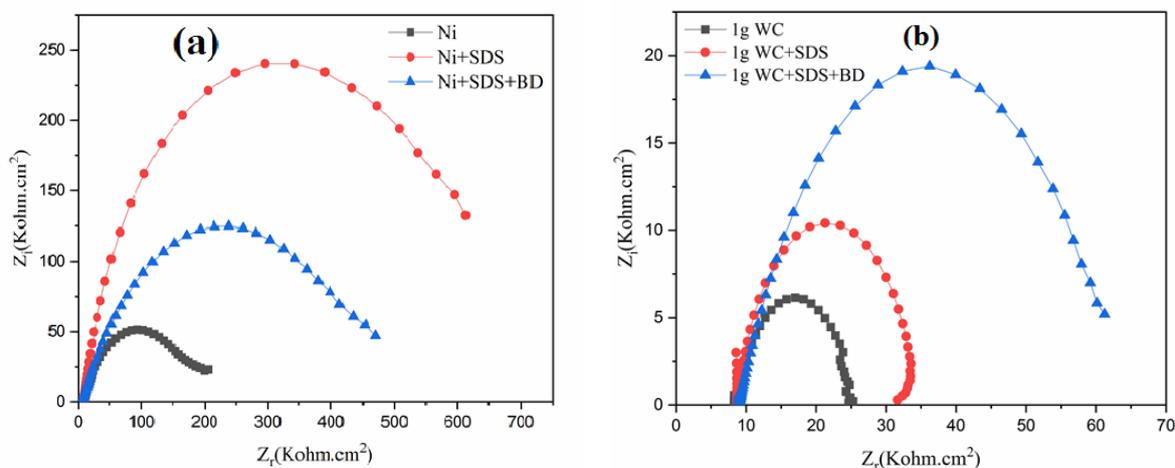
Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

On peut observer les diagrammes d'impédance de Nyquist du dépôt Ni pur en présence de SDS et BD dans la **figure III.08.a**, qui sont des arcs de cercles incomplets. On peut attribuer la création de ces arcs de cercles à la combinaison des effets diélectriques (capacitifs) causés par les couches présentes à l'interface entre le métal et l'électrolyte (double couche électrochimique, film passif) et des réactions électrochimiques qui contribuent à la formation de ce film. Le **tableau III.10** démontre que la présence de SDS dans le bain électrolytique entraîne une hausse de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) à 373,8 Ohm.Cm², ainsi qu'une baisse de la CPE ce qui entraîne une diminution de la CPE. ce qui signifie une réduction de taux de la corrosion.

Les courbes d'impédance de Nyquist pour les revêtements Ni-WC avec des additifs **figure III.08.b** montrent qu'il y a une seule boucle capacitive bien orientée vers l'axe des réels. On peut synthétiser les résultats dans le **tableau III.11**. En raison de la présence de SDS, la résistance de transfert de charge augmente, atteignant 793,5 Ohm.Cm², et une diminution du CPE. Cette hausse de la R_{tc} est probablement due au blocage des sites actifs des couches par les particules inertes de WC, Cela pourrait potentiellement améliorer les caractéristiques passives de la couche de Nickel.

B. Milieu HCl

Les mesures d'impédance électrochimique en mode potentiostatique ont été effectuées pour évaluer le comportement électrochimique du revêtement de Ni pur et Ni-WC sur des substrats du cuivre en milieu acide (0,1M HCl).



Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

Figure III.09. Courbes de Nyquist des échantillons : (a) Ni +additifs, (b) Ni+WC+ additifs .

Les diagrammes de Nyquist pour l'interface dépôt/solution sont présentés dans la **figure III.09**. Ce schéma est constitué d'une boucle capacitive en demi-cercle dans la zone de fréquence élevée (HF) et d'une ligne droite dans la zone de fréquence basse (BF). Les schéma de Nyquist mettent en évidence des boucles capacitives bien différentes. La présence de la boucle capacitive, qui représente le processus de transfert de charge et sa localisation à des fréquences élevées, laisse entendre qu'il s'agit d'une étape rapide [11,12]. La résistance de transfert de charge est représentée par le diamètre de la boucle capacitive dans la zone des hautes fréquences. On calcule les valeurs de cette résistance en prenant en compte la disparité d'impédance entre les fréquences élevées et basses sur l'axe réel [16]. La modélisation du processus de corrosion à l'aide d'un circuit électrique similaire est confirmée par ces résultats, comme le montre la **figure III.10**. Il convient également de souligner que l'écart par rapport au demi-cercle parfait est souvent causé par la dispersion de la fréquence, l'homogénéité de la surface et la résistance au transfert de masse [14,15]. Selon les résultats EIS résumés dans les **tableaux (III.12 et 13)**, il est clair que les revêtements contenant du SDS présentent un rayon plus grand que les autres revêtements dans le dépôt de Ni pur. Le revêtement Ni-WC a atteint une valeur maximale de R_{tc} (53,99 Ohm.cm²) et la capacité CPE la plus basse (4,575 mF/cm²). L'ajout de BD pourrait potentiellement offrir une protection de surface dans un environnement agressif. De plus, l'ajout de BD améliore la résistance à la corrosion par rapport aux revêtements sans additif. Néanmoins, ces résultats EIS indiquent que le dépôt de Ni pur avec SDS et le revêtement Ni-WC avec BD sont les plus résistants à la corrosion. On peut conclure que les valeurs de CPE pour le dépôt de Ni sont généralement inférieures à celles du revêtement Ni-WC, Cela s'explique par la hétérogénéité de la surface de l'électrode. Il est possible d'expliquer cette diversité par la rugosité, les impuretés, les dislocations et la formation de couches poreuses [16,17]. En général, on interprète ce genre de diagramme comme un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière [18,19].

Tableau III. 12. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements de Ni pur dans une solution de 0,1M HCl.

Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

	Rs(Ohm.Cm ²)	Rtc(ohm.C m ²)	CPE(mF /Cm ²)
Ni	9,048	183,5	2,810
Ni+ SDS	7,907	663,9	1,523
Ni +SDS+BD	7,296	523,9	1,062

Tableau III. 13. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de 0,1M HCl.

	Rs(Ohm.Cm ²)	Rtc(ohm.Cm ²)	CPE(mF /Cm ²)
Ni	8,342	16,84	13,57
Ni +WC+SDS	8,764	24,99	8,031
Ni +WC+SDS+BD	9,074	53,99	4,575

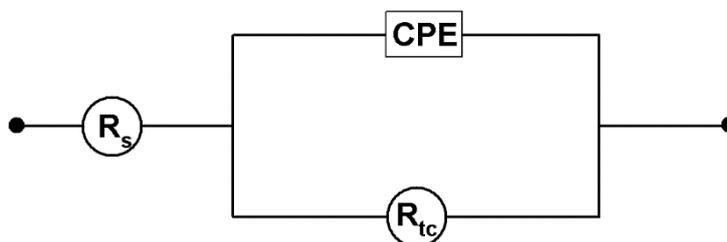


Figure III.10. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni et Ni-WC dans des solutions de HCl 0,1M.

III .8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons observé que l'addition de SDS et BD, ainsi que le revêtement composite avec 1 g/l de particules WC, ont un impact significatif sur les différentes propriétés du nickel déposé par électrodéposition sur un substrat de cuivre.

Les caractérisations morphologiques du dépôt de Ni et du revêtement composite Ni-WC ont été effectuées par MEB et EDS. Les images MEB révèlent que le dépôt de Ni en présence d'additifs donne lieu à une surface de couche homogène, présentant une structure compacte et brillante. L'ajout de particules WC dans le bain entraîne un changement notable de la

Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

morphologie des dépôts. Les grains passent d'une forme granulaire à une structure en chou-fleur, avec une diminution de la taille à mesure que la concentration augmente. L'analyse EDS confirme que le nickel est la matrice et que le WC est le renfort.

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que les échantillons de Ni ont une structure cubique avec une orientation préférentielle le long de la direction (111), tandis que le revêtement Ni-WC présente une structure hexagonale avec une orientation préférentielle (200).

Les propriétés mécaniques montrent une augmentation de la microdureté en présence d'additifs dans la solution d'électrodeposition, ainsi qu'une augmentation de l'épaisseur et de la rugosité avec l'ajout de 1 g/l de WC.

Enfin, les mesures de résistance à la corrosion obtenues par la méthode de polarisation potentiodynamique et le spectre d'impédance dans toute les solution agressive permettent de conclure que les additifs améliorent la résistance à la corrosion des revêtements Ni-WC.

III.9. Références bibliographiques

- [1] K. O. NAYANA, S. RANGANATHA, H. N. SHUBHA, and M. PANDURANGAPPA, “Effect of sodium lauryl sulphate on microstructure, corrosion resistance and microhardness of electrodeposition of Ni–Co₃O₄ composite coatings,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 29, no. 11, pp. 2371–2383, 2019, doi: 10.1016/S1003-6326(19)65143-5.
- [2] K. L. Lin, C. J. Hsu, I. M. Hsu, and J. T. Chang, “Electroplating of Ni-Cr on steel with pulse plating,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 1, no. 3, pp. 359–361, 1992, doi: 10.1007/BF02652390.
- [3] S. Ghaziof, K. Raeissi, and M. A. Golozar, “Improving the corrosion performance of Cr-C amorphous coatings on steel substrate by modifying the steel surface preparation,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 7, pp. 2174–2183, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.123.
- [4] G. Saravanan and S. Mohan, “Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 197–202, 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2008.10.005.
- [5] G. Yasin *et al.*, “Effect of surfactant concentration in electrolyte on the fabrication and properties of nickel-graphene nanocomposite coating synthesized by electrochemical co-deposition,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 36, pp. 20039–20047, 2018, doi: 10.1039/c7ra13651j.
- [6] M. H. Allahyarzadeh, B. Roozbehani, and A. Ashrafi, “Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloys using 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 27, pp. 10210–10216, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.09.011.
- [7] J. Dong, Y. Wei, S. Zhou, B. O. Li, Y. Yang, and A. Mclean, “The Effect of Additives on Extraction of Ni , Fe and Co from Nickel ”, *Laterite Ores*, vol. 70, no. 10, pp. 2365–2377, 2018, doi: 10.1007/s11837-018-3032-8.
- [8] A. Rothschild and Y. Komem, “The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors,” vol. 6374, no. 2004, 2017, doi:

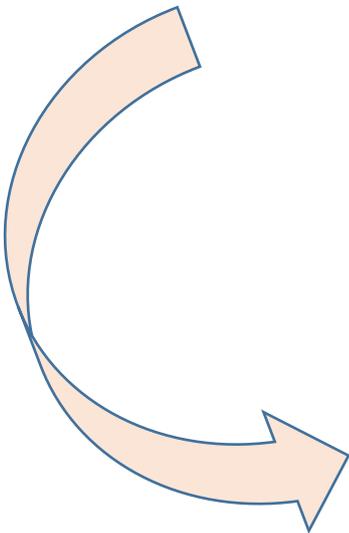
Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

- 10.1063/1.1728314.
- [9] W. Da-feng, Z. Y. MA Bing, MA Liang-chao, CHEN Dong-gao, LIU Hong-wei, and G. F. ZHANG Long, DAI Yu, WU Jin-ming, "Effect of WC grain size on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC–10Co4Cr coatings," vol. 37, no. 6, 2019.
- [10] U. Angst and M. Büchler, "On the applicability of the Stern-Geary relationship to determine instantaneous corrosion rates in macro-cell corrosion," *Mater. Corros.*, vol. 66, no. 10, pp. 1017–1028, 2015, doi: 10.1002/maco.201407997.
- [11] N. Elkhoshkhany, A. Hafnway, and A. Khaled, "Electrodeposition and corrosion behavior of nano-structured Ni-WC and Ni-Co-WC composite coating," *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 1505–1514, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.10.290.
- [12] C. K. & N. S. J. Macheras, D. Vouros, "Nickel Electro-crystallization: Influence of Unsaturated Organic Additives on the Mechanism of Oriented Crystal Growth," vol. 2967, no. July, pp. 54–58, 2017, doi: 10.1080/00202967.1996.11871093.
- [13] E. S. Meresht, T. S. Farahani, and J. Neshati, "2-Butyne-1, 4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate / bicarbonate solution," *Corros. Sci.*, vol. 54, pp. 36–44, 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2011.08.052.
- [14] O. E. Barcia and O. R. Mattos, "The role of chloride and sulphate anions in the iron dissolution mechanism studied by impedance measurements," *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 6, pp. 1003–1009, 1990, doi: 10.1016/0013-4686(90)90035-X.
- [15] H. Saifi, M. C. Bernard, S. Joiret, K. Rahmouni, H. Takenouti, and B. Talhi, "Corrosion inhibitive action of cysteine on Cu-30Ni alloy in aerated 0.5 M H₂SO₄," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 2–3, pp. 661–669, 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.12.011.
- [16] T. T. and S. Haruyama**, "Corrosion Monitor Based on Impedance Method; Construction and its Application to Homogeneous Corrosion," *J. Japan Soc. Corros. Engng*, vol. 27, pp. 573–579, 1978, [Online]. Available: <https://www.ptonline.com/articles/how-to-get-better-mfi-results>
- [17] K. F. Khaled, "Guanidine derivative as a new corrosion inhibitor for copper in 3%

Chapitre III : L'effet des additifs sur les revêtements composites Ni pur et Ni-WC

- NaCl solution,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 1, pp. 104–111, 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.05.052.
- [18] K. F. Khaled, “Studies of the corrosion inhibition of copper in sodium chloride solutions using chemical and electrochemical measurements,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 3, pp. 427–433, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.10.037.
- [19] P. Mourya, S. Banerjee, and M. M. Singh, “Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor,” *Corros. Sci.*, vol. 85, pp. 352–363, 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2014.04.036.
- [20] K. Benchekroun, F. Dalard, J. J. Rameau, and A. El Ghazali, “Inhibition de la corrosion du fer dans HCl 1 M. Partie II. Etude des propriétés inhibitrices du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure, par spectroscopie d’impédance,” *New J. Chem.*, vol. 26, no. 7, pp. 946–952, 2002, doi: 10.1039/b110771m.
- [21] M. Moradi, J. Duan, and X. Du, “Investigation of the effect of 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one inhibition on the corrosion of carbon steel in *Bacillus* sp. inoculated artificial seawater,” *Corros. Sci.*, vol. 69, pp. 338–345, 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2012.12.017.
- [22] P. P. Trzaskoma, E. McCafferty, and C. R. Crowe, “Corrosion Behavior of SiC / Al Metal Matrix Composites,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, no. 9, pp. 1804–1809, 1983, doi: 10.1149/1.2120102.

Chapitre IV :



**L'effet de la concentration WC sur les propriétés
des revêtements composites Ni-WC**

Chapitre IV : L'effet de la concentration WC sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer et échanger la concentration de WC sur les propriétés de dépôt de Ni électrodéposé sur des substrats du cuivre. Nous avons effectué une série de caractérisations morphologique (MEB et EDS) obtenue en présence des deux additives dans le dépôt du nickel pur et avec différents concentration de la particule solide WC. La structure cristalline, la taille des cristallites et les paramètres de maille ont été déterminés par la technique de diffraction des rayons X (DRX). Les propriétés mécanique ont été relevées par la microdurétre et par profilomètre pour mesuré l'épaisseur et la rugosité. Enfin, la méthode de polarisation potentiodynamique et spectre d'impédance électrochimique ont été utilisées pour déterminer la résistivité à corrosion de ces échantillons. Les conclusions tirées sont exposées à travers des tableaux, des graphiques et des figures.

IV.2. Analyse de la surface par MEB-EDS

L'aspect de la surface des revêtements a été étudié également par microscopie électronique à balayage (MEB). Les revêtements réalisés en présence de différentes concentrations de WC ont été observés et Les résultats obtenus sont exposés dans la **Figure IV.01**. D'après ces images, il semble clairement que la morphologie du revêtement Ni pur dans la **figure IV.01.a** montre que les dépôts de nickel obtenus sont uniformes et lisse, sans pores ni fissures. Ce résultat est en conformité avec celui de Zhao et al [1]. Par contre, on observe que l'incorporation de particules solides de WC dans la matrice de nickel rend la structure morphologique des dépôts hétérogène et contient des pores profonds et étroits. Ceci est principalement dû à la libération de bulles d'hydrogène à la surface du substrat **Figure IV.01b-f**. De toute évidence, la distribution des particules solides de WC est aléatoire, formant une structure en chou-fleur comme l'ont montré par Mohajeri et al [2].

Chapitre IV : L'effet de la concentration WC sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

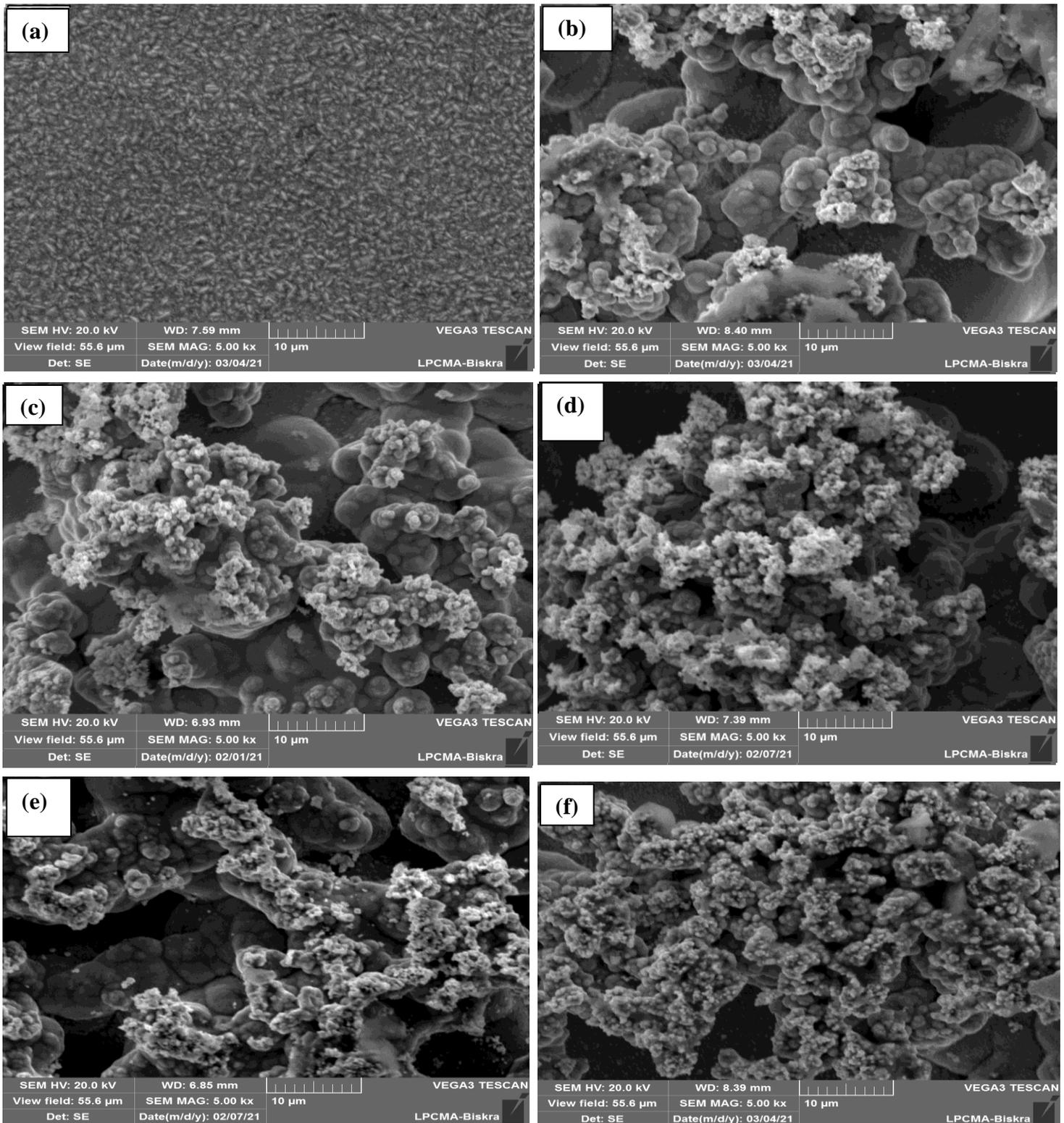


Figure IV .01. Observation MEB de Ni-WC à différentes concentrations de WC : (a) Nickel pur, (b) Nickel + 1 g/l WC, (c) Nickel + 2 g/l WC, (d) Nickel + 3 g/l WC, (e) Nickel + 4 g/l WC, (f) Nickel + 5 g/l WC.

Chapitre IV : L'effet de la concentration WC sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

Cela signifie que l'incorporation de WC a modifié la morphologie de surface de la matrice de nickel et augmenté la surface spécifique des dépôts.

Selon les calculs effectués avec le logiciel Image J, nous avons obtenu les résultats de la taille des grains à partir des images MEB, comme indiqué dans le **tableau IV.01**. On peut observer que la taille des grains du nickel est plus petite que celle du revêtement Ni-WC, et que les tailles de ce revêtement diminuent avec l'augmentation de la concentration en WC.

Tableau IV.01. Taille des grains de revêtement Ni-WC

Concentration (g/l)	La taille des grains (nm)
Ni pur	15,948
Ni+1g/L WC	44,888
Ni+2g/L WC	49,378
Ni+3g/L WC	36,382
Ni+4g/L WC	34,671
Ni+5g/L WC	17,130

Nous avons employé la méthode d'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie X(EDS) pour notre étude pour identifier les différents composants présents à la surface du revêtement Ni-WC. Grâce à cette méthode, nous avons pu évaluer la composition chimique de la surface du revêtement. Le spectre EDS, qui est présenté dans la **figure IV.02.a**, a été obtenu en analysant la surface du revêtement Ni-WC.

En étudiant attentivement les deux courbes de la **figure IV.02.b**, nous avons pu confirmer que le nickel est l'élément principal de la matrice métallique du revêtement. Sa teneur varie entre 58,23% et 88,50% en poids, ce qui indique qu'il est l'élément dominant dans la composition du revêtement.

Par ailleurs, nous avons observé que les particules de carbure de tungstène (WC) sont intégrées à la matrice métallique du revêtement. Ces particules atteignent leur concentration la plus élevée, soit 41,02% en poids, lorsque la concentration de WC dans le bain d'électrolyte est de 2 g/l.

Il est important de souligner La quantité de particules solides de WC dans le revêtement diminue à mesure que leur concentration dans le bain d'électrolyte augmente. Cette tendance est clairement visible dans nos résultats et suggère une interaction complexe entre les particules

Chapitre IV : L'effet de la concentration WC sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

de WC et la matrice métallique du revêtement. Cette observation pourrait avoir des conséquences significatives pour le gestion de la composition et des propriétés du revêtement Ni-WC.

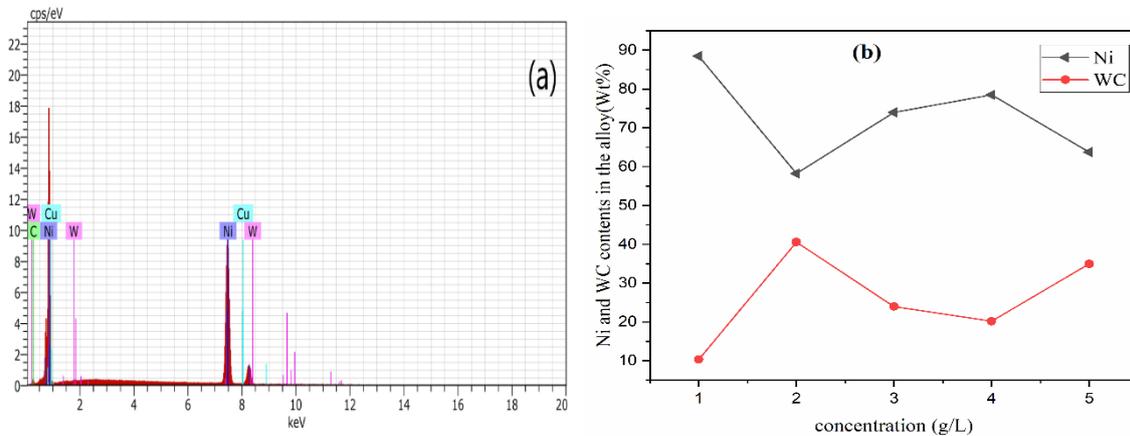


Figure IV.02. Analyse EDS des revêtements composites Ni-WC : (a) Ni + 1 g/l WC, (b) teneur en Ni et WC dans les échantillons.

IV.3. Analyse structurale par DRX

Afin de confirmer la modification de la morphologie de surface de la matrice de nickel suite à l'incorporation de nano-WC, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X. Cette méthode nous a révélé la présence de divers éléments au sein du matériau. Des spectres de diffraction des rayons X (DRX) ont été enregistrés pour la couche déposée contenant du WC. Ces spectres nous ont permis d'analyser les structures de phase du revêtement Ni-WC, qui contient diverses quantités de poudre de carbure de tungstène. Ces structures sont représentées dans la **Figure IV.03**. L'étude de ces structures met en évidence que ce type de revêtement présente une matrice de nickel à différents angles 2θ . Ces angles correspondent à la matrice cristalline de la couche de Ni. Parallèlement, nous avons observé un pic correspondant au WC aux angles de Bragg de 74° . Cette observation confirme la présence de WC dans le revêtement. Ces résultats nous permettent de mieux comprendre la composition et la structure du revêtement Ni-WC, et d'apprécier l'impact de l'incorporation de nano-WC sur la morphologie de surface de la matrice de nickel.

Le premier diagramme présenté dans cette figure illustre le dépôt de nickel qui a été élaboré à partir d'un bain ne contenant pas de WC. Dans ce cas, le pic correspondant à la direction cristalline (111) est le plus intense. Ensuite, en examinant le dépôt réalisé avec une concentration de WC de 5 g/l, nous constatons que l'intensité du pic (200) devient maximale.

Chapitre IV : L'effet de la concentration WC sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

Cette observation suggère une orientation préférentielle des cristallites dans la direction (200) pour ce dépôt spécifique. Ces résultats indiquent que la concentration de WC dans le bain peut influencer l'orientation cristalline des dépôts de nickel, ce qui pourrait avoir des implications importantes pour leurs propriétés et leurs applications.

Dans notre analyse, nous avons observé des pics élargis à des angles 2θ de 40-41°, 44-45°, 50-51°, 74-75° et 93-94°. Ces pics correspondent aux plans cristallins (110), (111), (200) et (311) de divers matériaux. Plus précisément, ils sont associés à la structure cubique du nickel (référéncée par le JCPDS n° 001-1260), du cuivre (JCPDS n° 004-0836), du tungstène (JCPDS n° 001-1203) et à la structure hexagonale du carbure de tungstène (JCPDS n° 002-1055). En outre, nous avons constaté une tendance intéressante concernant la concentration de particules solides de WC dans le revêtement composite. À mesure que cette concentration augmente, l'intensité du pic de diffraction du nickel diminue progressivement. Cette diminution est particulièrement notable à une concentration de WC de 5 g/L, où le pic de diffraction du nickel (311) devient presque indétectable. Parallèlement, nous avons observé que l'intensité du pic de diffraction du WC augmente avec l'augmentation de la concentration de WC. Cette observation suggère que la concentration de WC dans le revêtement a un impact significatif sur la structure cristalline du matériau.

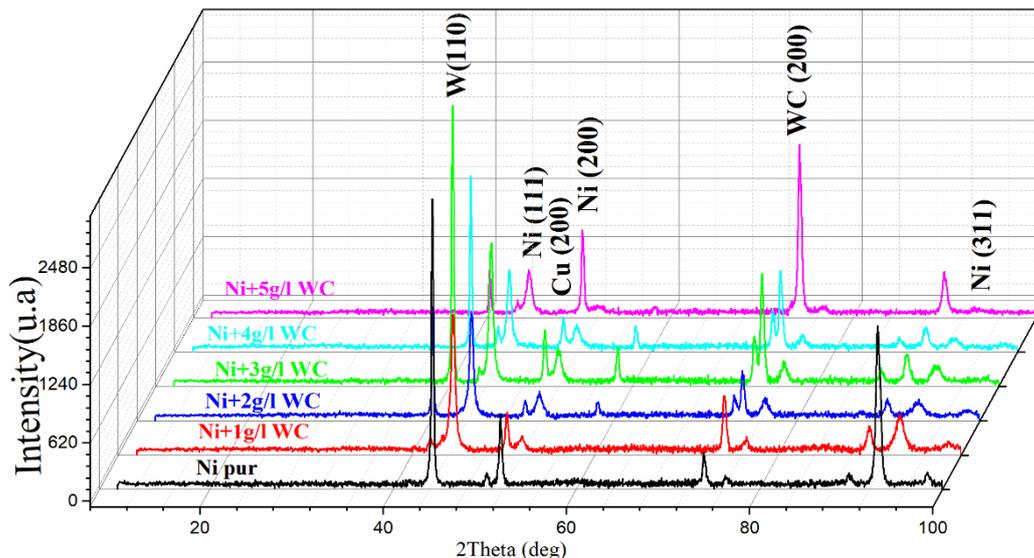


Figure IV. 03. Schémas XRD des revêtements en Ni et en composite Ni-WC.

Chapitre IV : L'effet de la concentration WC sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

IV.4. La taille des grains

Dans notre étude, nous avons calculé la taille des grains en nous basant sur la taille effective des grains, notée D . Cette taille a été déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer, qui a été modifiée par Warren et Bischoe (équation III.1). En ce qui concerne la taille des grains de nickel pour les dépôts de nickel pur et les revêtements composites Ni-WC que nous avons obtenus, nous avons observé qu'elle est influencée par la concentration de particules, comme le montre le **tableau IV.02**. Plus précisément, nous avons constaté que lorsque la concentration de WC dans le bain de nickel augmente, la taille des grains de nickel dans le revêtement fluctue. D'une part, elle augmente, et d'autre part, elle diminue. En analysant plus en détail, nous avons remarqué que la taille des grains correspondant aux pics de nickel varie entre 91,997 nm et 296,907 nm. Par ailleurs, la taille des grains dans la matrice métallique varie entre 118,945 nm et 232,985 nm. Ces observations suggèrent que la concentration de WC dans le bain a un impact significatif sur la taille des grains dans le revêtement Ni-WC. Cette découverte pourrait avoir des implications importantes pour le contrôle des propriétés du revêtement.

Tableau IV.02. Taille des grains de revêtement Ni-WC

Concentration (g/l)	Position ($2\theta^\circ$)	FWHM (Rad)	D(\AA)	hkl
Ni pur	44,349	0,301	296,907	(111)
	51,782	0,398	231,486	(200)
	93,171	0,604	199,811	(311)
Ni+1g/l WC	Ni 44,547	0,528	169,696	(111)
	51,983	0,865	106,676	(200)
	WC 93,319	1,144	105,640	(311)
Ni+2g/l WC	WC 74,177	0,463	224,399	(200)
	Ni 44,500	0,572	156,471	(111)
	51,908	0,882	104,554	(200)
	93,257	1,241	97,334	(311)
Ni+3g/l WC	WC 74,128	0,462	224,933	(200)
	Ni 44,598	0,568	157,621	(111)
	51,942	0,852	108,229	(200)
	93,218	1,093	110,473	(311)
Ni+3g/l WC	WC 74,201	0,510	203,680	(200)
	Ni 44,524	0,607	147,469	(111)
	51,893	1,003	91,997	(200)

Chapitre IV : L'effet de la concentration WC sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

Ni+4g/l WC		93,084	1,090	110,638	(311)
	WC	74,179	0,459	226,291	(200)
Ni+5g/l WC	Ni	44,640	0,773	115,913	(111)
	WC	74,205	0,479	217,02	(200)

IV.5. Mesure des propriétés mécanique (la dureté, l'épaisseur, la rugosité)

A. mesure de la microdureté

La mesure de la dureté est l'une des méthodes simples et accessibles pour analyser les modifications des propriétés mécaniques causées par la modification de la composition chimique des revêtements composites. **Le tableau IV.03** regroupe les valeurs de la microdureté en fonction de la concentration des particules WC.

Tableau IV.03. Valeur de la microdureté de différents revêtements

	Ni pur	1g WC	2g WC	3gWC	4g WC	5g WC
Dureté (HV)	212,8	606,8	668,6	676,2	680	790,2

On présente également la valeur de dureté du Ni à titre de comparaison. Toutes les surfaces en Ni-WC présentent une microdureté supérieure à celle du Ni pur. Cependant, l'impact de la concentration est évident, car les valeurs de dureté augmentent à mesure que la concentration de WC électrodéposé augmente. Cette augmentation est essentiellement due à l'augmentation du taux du carbure de tungstène dans le revêtement, Par conséquent améliore les propriétés mécaniques des revêtements. Comme constaté par Benea et al [3] où la nano-dureté des revêtements Ni-WC augmentait de 27 % par rapport au nickel sans renforts.

De plus, on peut également attribuer l'augmentation de la dureté des dépôts composites à la réduction de la taille des grains, car les cristallites plus petits pourraient être des obstacles au mouvement des dislocations, ce qui signifie qu'ils sont plus durs [4,5].

B. Mesure de l'épaisseur

Evolution de l'épaisseur de revêtement Ni-WC en fonction de la concentration de WC est représentée dans la **figure IV.05** et le **tableau IV.04**. Nous remarquons qu'il y a une variation linéaire entre l'épaisseur et la concentration de WC de dépôt à partir 1g/l WC. Nous avons que la concentration des particules déposées peut affecter légèrement l'épaisseur de la Couche. En

Chapitre IV : L'effet de la concentration WC sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

même temps, d'autres facteurs peuvent être modifiés pour la contrôler, comme le temps d'électrodéposition, la température, la densité de courant appliquée, etc. Ainsi, nous pouvons remarquer en dépôt Ni de l'épaisseur de la couche est $217\mu\text{m}$, alors que l'épaisseur de la couche 5g/l WC et presque double de l'épaisseur de dépôt Ni.

Tableau IV.04. Valeur de l'épaisseur de différentes revêtements

	Ni pur	1g/l WC	2g/l WC	3g/l WC	4g/l WC	5g/l WC
épaisseur (μm)	217	501	502	502	501	503

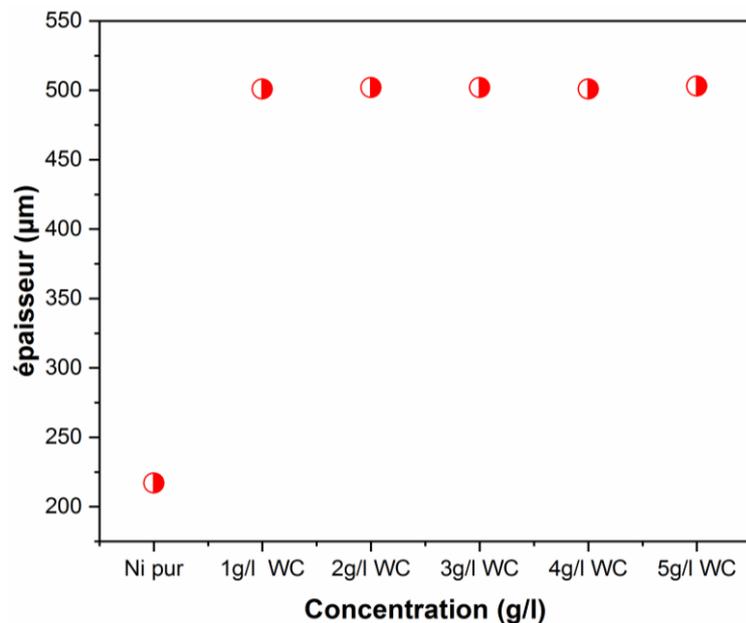


Figure IV.04. Épaisseur du revêtement en fonction de la concentration de WC.

C. Mesure de la Rugosité

La rugosité de crête à creux et la rugosité moyenne sont résumées dans le **tableau IV.05**. Elles ont été mesurées par profilométrie sur la surface des revêtements. Les résultats montrent que le revêtement de Ni pur a une rugosité plus faible que les revêtements contenant du carbure de tungstène dans le bain électrolytique. **La figure IV.05** illustre l'effet de la concentration en WC sur la rugosité de surface. On constate que la rugosité augmente avec la concentration, et que la rugosité moyenne suit une variation linéaire avec la concentration de 4g/l ($770,7\text{ A}^\circ$). La présence de WC dans le bain améliore la rugosité du revêtement. Cependant, si le revêtement

Chapitre IV : L'effet de la concentration WC sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

est poreux, la rugosité de surface est également élevée [6]. La porosité et la rugosité de surface contribuent à augmenter la surface spécifique des revêtements [7].

Tableau IV.05. Valeur de la rugosité de différents revêtements

	Ni pur	1g WC	2g WC	3gWC	4g WC	5g WC
$R_q(A^\circ)$	382	1829	2213	2218	5494	4732
$R_a(A^\circ)$	313,3	1220,2	1699,3	1660,8	770,7	3428,8

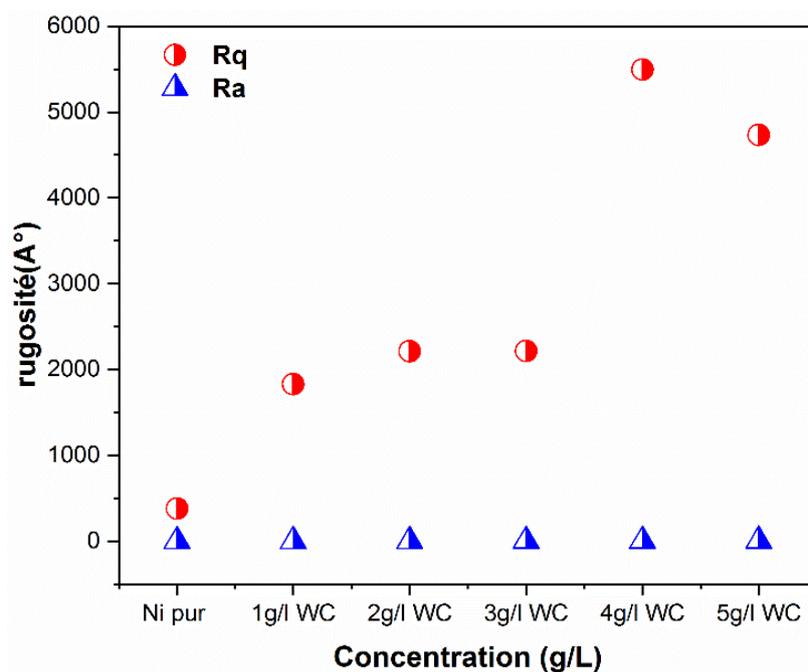


Figure IV.05. La rugosité du revêtement en fonction de la concentration de WC.

IV.6. Caractérisation de la corrosion de revêtement composite Ni-WC en milieu NaCl et HCl

IV.6.1. Essais de la polarisation potentiodynamique de revêtement composite Ni-WC

Le comportement à la corrosion du revêtement composite Ni-WC déposé sur des substrats de cuivre a été étudié par la méthode de polarisation potentiodynamique. La **figure IV.06** montre les courbes de polarisation des revêtements Ni-WC à différentes concentrations de particules solides WC dans deux électrolytes (3,5 % NaCl, 0,1 M HCl). Les paramètres de corrosion

Chapitre IV : L'effet de la concentration WC sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

électrochimique ont été mesurés en utilisant la méthode d'extrapolation de la ligne de Tafel et sont résumés dans le **tableau IV.06 et 07**.

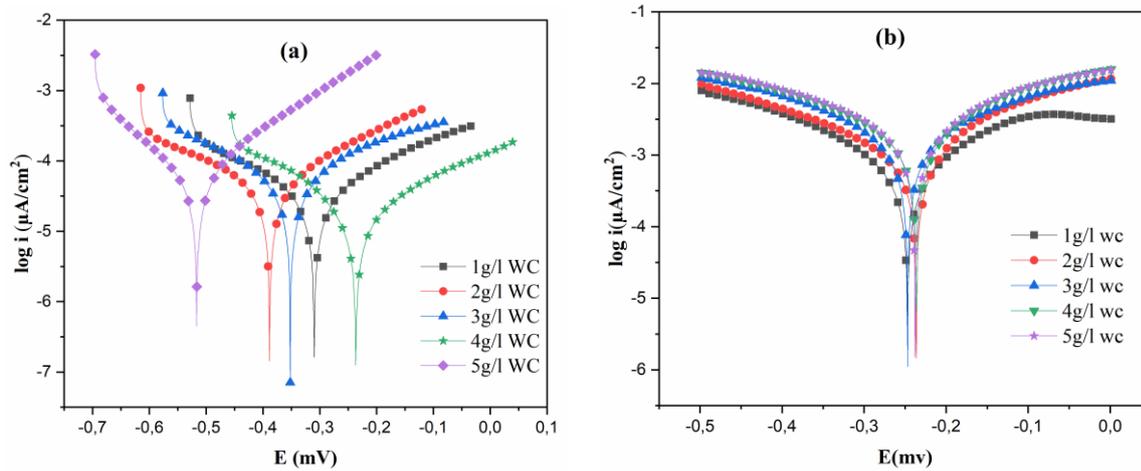


Figure IV.06. Courbes de polarisation des revêtements composites Ni-WC à différentes concentrations de WC : (a) 3,5% NaCl, (b) 0,1M HCl.

Tableau IV.06. Résultats des mesures de polarisation pour les échantillons de Ni-WC fabriqués à différentes concentrations dans le milieu 3,5% NaCl.

Samples	$-E_{\text{Corr}}$ (mV)	i_{Corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV)	β_a (mV)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
Ni-1g/l WC	310	30,80	165,5	210,3	0,014
Ni-2g/l WC	389	34,40	134,7	167,5	0,942
Ni-3g/l WC	352	38,40	152,2	172,3	0,913
Ni-4g/l WC	236	11,60	99,80	160,6	2,304
Ni-5g/l WC	517	51,10	119,7	142,5	0,5527

Tableau IV.07. Résultats des mesures de polarisation pour les revêtements en alliages Ni-WC déposés à différentes valeurs de concentration dans le milieu 0,1M HCl

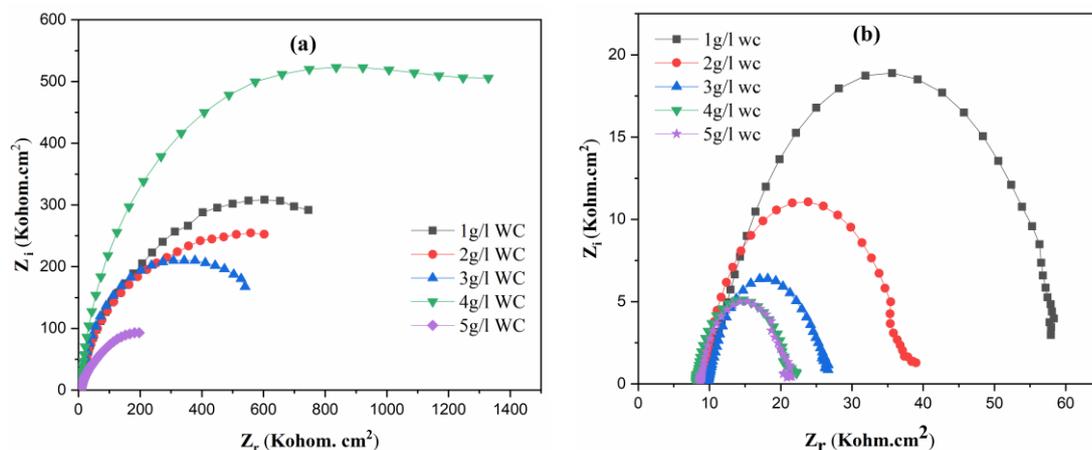
Samples	$-E_{\text{Corr}}$ (mV)	i_{Corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV)	β_a (mV)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
Ni-1g/l WC	247	75,40	20,10	17,80	0,054
Ni-2g/l WC	260	83,10	22,30	9,20	0,034
Ni-3g/l WC	258	133	17,20	13,70	0,024
Ni-4g/l WC	258	85,40	9,10	8,20	0,021
Ni-5g/l WC	260	81,60	8,30	7,30	0,020

Chapitre IV : L'effet de la concentration WC sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

Dans la littérature, plusieurs chercheurs ont représenté ces résultats, la densité de courant de corrosion du Ni pur [8], du Ni-WC [9], 40%Ni-60%WC [10], des revêtements composites est égale à 0,398, 1,5, 985 et 0,55 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivement. La figure IV.06.a montre que le potentiel de corrosion augmente avec la concentration en WC dans le milieu salin 3,5% NaCl. Le tableau IV.06 révèle que la concentration optimale de WC est de 4 g/L, qui correspond au courant de corrosion le plus faible (11,60 μA). Le tableau IV.07 et la figure IV.06.b indiquent que la densité de courant la plus faible (75,40 μA) est obtenue avec un revêtement électrodéposé contenant 1 g/L de WC dans l'électrolyte HCl. La valeur du potentiel de corrosion croît avec la concentration en particules solides. Le mécanisme de décharge du proton H^+ à la surface du revêtement est purement activé. Les paramètres de corrosion électrochimique du revêtement dépendent donc du type de solution corrosive, acide ou salée.

IV.6.2. Essais de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de revêtement Ni-WC

Les spectres d'impédance électrochimique effectués sur revêtement Ni-WC en différentes concentrations du WC, obtenus à l'amplitude de 10 mV dans des solutions de NaCl 3,5 % et de 0,1 M HCl et à température ambiante, sont présentés dans la Figure IV.07. Ces diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive en forme de demi-cercle dans la région des hautes fréquences (HF). De plus, ce diagramme permet d'évaluer la résistance de la solution R_s au point d'intersection haute fréquence entre la boucle et l'axe réel, la résistance de transfert de charge R_{tc} et la capacité CPE. Les paramètres électrochimiques ont été analysés par le modèle de circuit équivalent électrochimique à constante de temps (EEC) et ajustés à l'aide du programme EC-Lab.



Chapitre IV : L'effet de la concentration WC sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

Figure IV.07. Tracés de Nyquist de revêtement Ni-WC dans : (a) 3,5 % NaCl, (b) 0,1 M HCl

Tableau IV.08. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de NaCl à 3,5%.

Samples	$R_s(\text{ohm.Cm}^2)$	$R_{tc}(\text{ohm. Cm}^2)$	CPE (mF/cm ²)
Ni-1g/l WC	7,39	472,7	1,71
Ni-2g/l WC	6,68	403,9	2,38
Ni-3g/l WC	6,97	392,1	2,41
Ni-4g/l WC	6,81	876,8	1,17
Ni-5g/l WC	7,15	119,7	7,43

Tableau IV.9. Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de 0,1M HCl.

Samples	$R_s(\text{ohm. Cm}^2)$	$R_{tc}(\text{ohm. Cm}^2)$	CPE (mF/cm ²)
Ni-1g/l WC	9,78	41,07	3,10
Ni-2g/l WC	9,26	24,11	5,87
Ni-3g/l WC	10,15	14,38	7,04
Ni-4g/l WC	8,35	11,24	14,03
Ni-5g/l WC	8,86	10,37	10,86

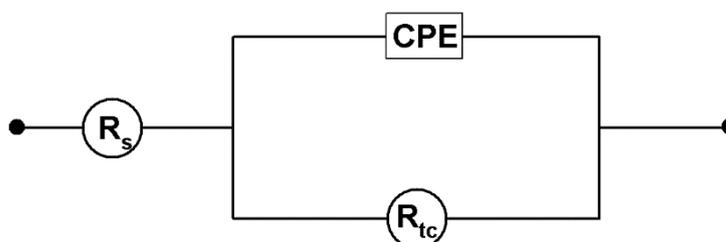


Figure IV.08. Circuit électrique équivalent du revêtement composites Ni-WC dans des solutions de NaCl à 3,5 % et de HCl à 0,1 M.

Le schéma de Nyquist de la solution de 3,5% NaCl est illustré dans la **figure IV.07a**. Le **Tableau IV.08** présente les valeurs des paramètres électrochimiques. D'un premier regard, il est évident que tous les spectres sont composés d'une seule boucle capacitive, ce qui indique que le processus de corrosion n'a pas été modifié par l'ajout des particules solide et se déroule selon un transfert de charges. De plus, on considère qu'en augmentant la concentration de particules solides WC, les diamètres du demi-cercle augmentent. Ces résultats confirment ce qui a été obtenu par l'étude de polarisation. La valeur de 4 g/l donne la meilleure valeur de R_{tc}

Chapitre IV : L'effet de la concentration WC sur les propriétés des revêtements composites Ni-WC

(876,8 ohm. Cm²). La capacité du signal CPE pour cette concentration traduit le recouvrement partiel par les particules solides WC et donc, la diminution de la surface active de l'électrode. Les valeurs de R_s et R_{tc} ainsi que celles de la capacité ont été évaluées à partir de ces diagrammes.

D'après Les résultats EIS pour 0.1 M HCl montrent que le diamètre du demi-cercle diminue avec l'augmentation de la concentration en particules solides. A partir de la **figureIV.07.b** et le **tableau IV.9** nous observons que l'échantillon préparé à 1 g/l présente la valeur la plus élevée de transfert de charge et la valeur la plus faible de capacité, il représente donc le revêtement le plus résistant.

IV.7. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de constater que le revêtement renforcé par WC a un grand effet sur les différentes propriétés des dépôts Ni pur obtenues par électrodéposition sur un substrat de cuivre.

Les résultats les plus significatives sont les suivantes :

- L'analyse EDS montre que le nickel est la matrice et que les particules solides sont incorporées dans la matrice en tant que renfort.
- Les images MEB montrent que la structure morphologique du nickel pur est uniforme et compacte.
- Le codépôt de WC dans la matrice de nickel montre une distribution aléatoire des grains de WC et leur donne une forme de chou-fleur.
- Le diagramme XRD indique une bonne structure cristalline avec des orientations de croissance préférentielles (110), (111), (200) et (311).
- La microdureté et la rugosité des revêtements augmentent avec l'augmentation de la concentration en particules solides de WC de taille nanométrique.
- L'étude électrochimique montre que 4 g/L dans un électrolyte NaCl à 3,5 % et 1 g/L dans un électrolyte HCl à 0,1M sont les conditions optimales.

IV.8. Références bibliographiques

- [1] G. Zhao *et al.*, “Robust Ni/WC superhydrophobic surfaces by electrodeposition,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 71, pp. 44896–44903, 2017, doi: 10.1039/c7ra08535d.
- [2] S. Mohajeri, A. Dolati, and S. Rezagholibeiki, “Electrodeposition of Ni/WC nano composite in sulfate solution,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 3, pp. 746–750, 2011.
- [3] L. Benea *et al.*, “Fretting and wear behaviors of Ni/nano-WC composite coatings in dry and wet conditions,” *Mater. Des.*, vol. 65, pp. 550–558, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2014.09.050.
- [4] C. T. J. Low, R. G. A. Wills, and F. C. Walsh, “Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 1–2, pp. 371–383, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.123.
- [5] R. Sen, S. Das, and K. Das, “Effect of stirring rate on the microstructure and microhardness of Ni-CeO₂ nanocomposite coating and investigation of the corrosion property,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 13–14, pp. 3847–3855, 2011.
- [6] T. Pramod, R. K. Kumar, S. Seetharamu, and M. Kamaraj, “Effect of Porosity on Cavitation Erosion Resistance of HVOF Processed Tungsten Carbide Coatings”, *Advanced Mechanical Engineering*, vol. 4, no. 3, pp. 307–314, 2014.
- [7] P. Chen, Y. Tai, Q. Fang, D. Xu, Y. Gao, and J. Cheng, “Solution combustion synthesis of ternary Ni/WC/C composites with efficient electrocatalytic oxygen reduction performance,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 61, pp. 38718–38726, 2021.
- [8] K. R. Mamaghani and S. M. Naghib, “The Effect of Stirring Rate on Electrodeposition of Nanocrystalline Nickel Coatings and their Corrosion Behaviors and Mechanical Characteristics” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, no. 6, pp. 5023–5035, 2017.
- [9] R. N. Gupta, A. K. Das, Nagahanumaiah, and S. Henal, “Pulse Electrocodeposited Ni-WC Composite Coating,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 31, no. 1, pp. 42–47, 2016.
- [10] S. Mohammed, R. S. Rajamure, Z. Zhang, P. Balu, and N. B. Dahotre, “Tailoring corrosion resistance of laser-cladded Ni / WC surface by adding rare earth elements,” *advanced manufacturing technology*, vol. 97, pp. 4043–4054, 2018.

Chapitre V :

**L'effet des inhibiteurs organiques sur le
comportement à la corrosion des revêtements
composites Ni-WC**

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

V.1. Introduction

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion a été examiné du revêtement Ni-WC sur substrat de cuivre en milieu salin 3,5% et 0,1M HCl, en présence de différents composés organiques à diverses concentrations. Pour cela, nous avons employé deux techniques électrochimiques : les courbes de polarisation potentiodynamique ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous avons ensuite calculé et interprété les paramètres thermodynamiques et d'adsorption (K et ΔG°) de ces inhibiteurs organiques. Enfin, nous avons achevé cette étude en effectuant une analyse FTIR sur la poudre des composés organiques pour identifier les groupements fonctionnels impliqués dans l'inhibition.

Les inhibiteurs examinés dans ce chapitre sont des substances *Matricaria chamomilla* nommée 'babounj', *Artemisia herba-alba* nommés 'chih', *Halimium halimifolia*.

Plusieurs éléments influencent le choix de ces plantes :

- La disponibilité,
- Leur utilisation dans la médecine traditionnelle,
- Leur absence de toxicité.
- Leur coût,
- Produit naturel.

V.2. Étude de l'inhibition de la corrosion de revêtement Ni-WC en milieu 3,5% NaCl

Nous avons réalisé des expériences électrochimiques de revêtement Ni-WC en milieu salin 3,5%, en faisant varier la concentration des inhibiteurs entre 1 et 5 ppm, à 25°C. Les expériences ont été effectuées après 1h d'immersion des électrodes dans le milieu corrosif.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

V.2.1. Méthode de courbe de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl par présence MC

Les graphiques de polarisation de revêtement Ni- 1g/l WC avec différentes concentrations de l'extrait *Matricaria chamomilla* (MC) sont exposés sur la **figure V.1**. Les paramètres électrochimiques (i_{corr} , E_{corr} , β_c , β_a , η , R_p , θ) en l'absence et en présence de l'inhibiteur sont donnés dans le **tableau V.01**. L'efficacité inhibitrice a été également calculée à partir de l'équation suivante :

$$\eta(\%) = \frac{i_{c(un)} - i_{c(in)}}{i_{c(un)}} * 100\% \quad \text{V.1}$$

$i_{c(in)}$ et $i_{c(un)}$ est la densité de corrosion avec et sans inhibiteur respectivement.

Et aussi le Taux de recouvrement est calculé par l'équation suivante :

$$\theta = \eta(\%) / 100 \quad \text{V.2}$$

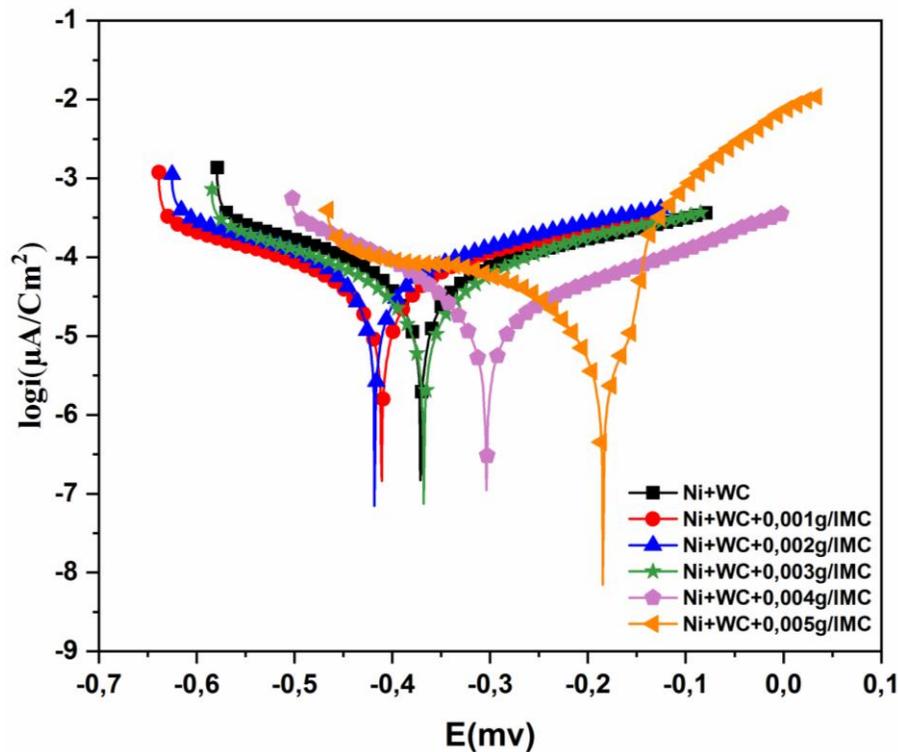


Figure V.1. Courbes de polarisation potentiodynamique du revêtement Ni-WC+ inhibiteur (MC) dans le milieu 3,5% NaCl.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

Tableau.V.01. Paramètres électrochimiques de Ni-WC+ inhibiteur (MC) dans le milieu 3,5%NaCl.

	$-E_{corr}(mv)$	$i_{corr}(\mu A/Cm^2)$	$\beta_C (mv)$	$\beta_a(mv)$	$R_p (\Omega.cm^2)$	$\eta (%)$	(θ)
blanc	370,683	44,787	230,2	287,8	1,239	-	-
Ni-WC+0,001g/l MC	411,018	33,686	223,2	216,3	1,415	24,78	0,2478
Ni-WC+0,002g/l MC	417,997	30,757	150,2	177,6	1,148	31,326	0,3132
Ni-WC+0,003g/l MC	368,001	21,050	167,5	163	1,704	52,99	0,5299
Ni-WC+0,004g/l MC	304,018	16,310	137,5	228,3	1,361	63,58	0,6358
Ni-WC+0,005g/l MC	184,412	11,851	169,5	47,6	2,284	73,53	0,735

En général, le phénomène d'inhibition de la corrosion est influencé par la concentration, L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne une augmentation de la résistance à la corrosion. et cette augmentation induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs. La concentration élevée améliore partiellement le mécanisme d'inhibition. Abdullah et al. a examiné l'impact de la température dans l'intervalle (20-50°C) et la concentration (5-20ml/l) sur l'efficacité de l'inhibiteur MC, pour la protection de l'aluminium dans une solution d'eau de mer artificielle [1]. Aussi soit pour la protection de l'acier Mahdi et al. variée la concentration de milieux agressif (0,5 et 1M HCl), et choisie la température dans l'intervalle (22-60 °C) et les concentrations (1,8-3,6-5,4-7,2 g/l) [2]. Les résultats de ces deux études ont mis en évidence une augmentation du pouvoir protecteur de l'inhibiteur en raison d'une concentration accrue. Le **tableau V.1** montre que la présence de MC diminue les branches cathodique et anodique, ainsi que les densités des courants anodique et cathodique à 5 ppm. La résistance de corrosion est de 2,284 $\Omega.cm^2$, ce qui confirme le blocage des sites actifs à la surface du revêtement. L'efficacité inhibitrice maximale est de 73,53% avec l'augmentation de l'inhibiteur organique MC. Il existe trois catégories d'effet des inhibiteurs organiques [3,4] : le blocage géométrique, le blocage des sites actifs et l'effet électrocatalytique. Dans notre cas, le premier effet est prédominant, car il réduit la zone de réaction à la surface du métal. Les deux autres effets sont liés aux variations des barrières d'énergie d'activation des réactions anodique et cathodique. Le potentiel de corrosion déplacé indique que l'inhibiteur MC est de type mixte avec une tendance anodique. D'après ce résultat, il est démontré que les inhibiteurs réduisent la dissolution anodique du revêtement et retardent le transit des ions H+.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

V.2.1.1. Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu 3,5% NaCl par présence MC

Dans une étude complémentaire, Afin d'analyser la résistance à la corrosion et d'évaluer le comportement électrochimique, on a utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique à l'interface de revêtement Ni-1g/l WC sont représentés par la **figure V.2**. Le plan Nyquist et Bode après une période d'immersion d'une heure dans la solution étudiée à température 25°C en présence et absence l'inhibiteur *MC*, en utilisant une chaîne de corrosion de marque Gamry (interface 3000) associée au logiciel Gamry framework pour tracer ces diagrammes. La résistance de transfert de charge, la capacité de la double couche et la résistance de la solution sont calculées par le logiciel EC-Lab 11.30 et présentées dans le **tableau V.2**.

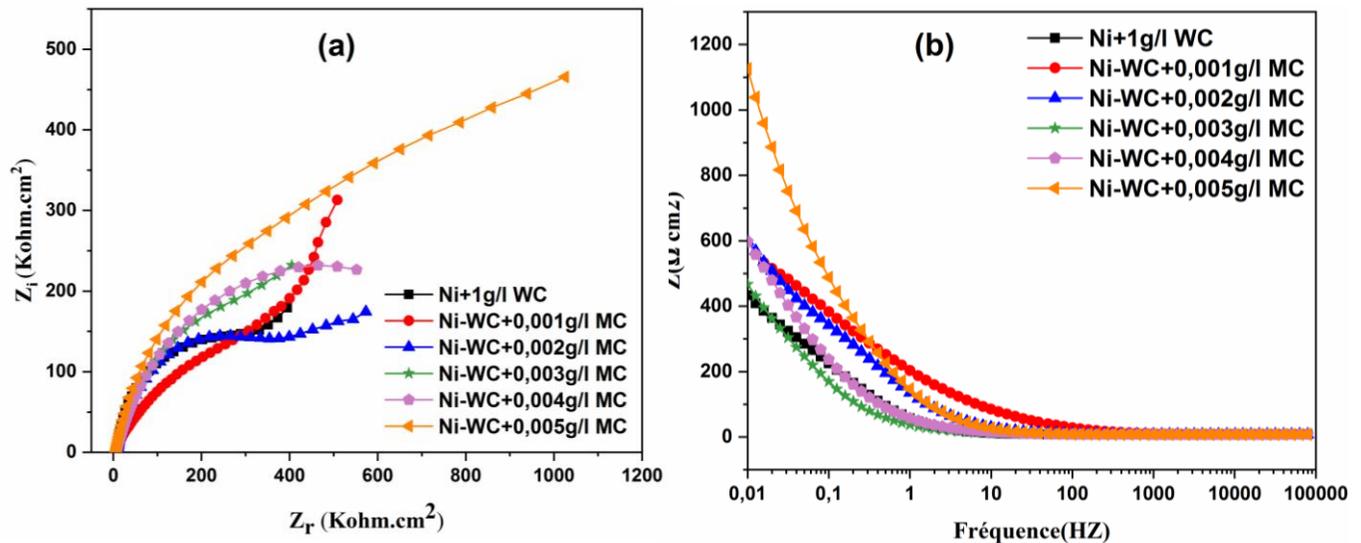


Figure.V.2. Diagrammes SIE de revêtement Ni-WC + inhibiteur (*MC*) : (a) Nyquist et (b) Bode dans le milieu 3,5% NaCl.

Tableau V.02 : Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de NaCl à 3,5% en présence *MC*.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

	Rs Cm ²)	(oh: Rtc Cm ²)	(oh: Cdc (μF/ Cm ²) *10 ⁻³	S(ohm.S ^{-1/2}) *10 ⁻³	η (%)	(θ)
Blanc	7,598	262,3	3,432	17,83	-	-
Ni-WC+0,001g/l MC	7,075	299,4	0,775	8,15	12,39	0,1239
Ni-WC+0,002g/l MC	7,646	371,6	1,457	15,87	29,41	0,2941
Ni-WC+0,003g/l MC	7,632	527,9	1,340	5,54	50,31	0,5031
Ni-WC+0,004g/l MC	7,854	631,9	7,604	-	58,49	0,5849
Ni-WC+0,005g/l MC	7,329	714,2	4,855	-	63,27	0,6327

En étudiant ces résultats dans le **tableau V.2**, nous pouvons faire les observations suivantes :

- L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne une augmentation des valeurs de R_{tc} , tandis que la capacité du film formé diminue pour atteindre une valeur de 4,855 (mF/Cm²). Ce comportement est dû au fait que la quantité de l'inhibiteur adsorbée et le recouvrement de la surface a augmenté avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur *MC*.
- la concentration de l'inhibiteur augmente, il semble que la surface des sites actifs présents diminue à la surface du métal. Cette diminution peut être due au blocage de la surface active par l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du revêtement et par suite l'accroissement de la résistance de transfert R_{tc} ce qui donne une efficacité inhibitrice maximale de 63,27% à 5 ppm. Les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accord avec ceux trouvés par les courbes de polarisation.

V.2.1.2. Isotherme d'adsorption de revêtement Ni-WC dans le milieu NaCl en présence *MC*

Pour mieux comprendre l'interaction entre les molécules et la surface, il est nécessaire de déterminer les isothermes d'adsorption qui sont utilisées pour déterminer le mécanisme électrochimique d'adsorption des molécules. Dans notre étude, différents modèles (tels que Langmuir, Temkin et Frumkin) sont testés afin d'identifier le mécanisme mettant en jeu les molécules de notre étude. Pour cela, une représentation du taux de recouvrement (θ) de la surface du revêtement Ni-WC est relié à

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

la concentration en inhibiteur sera obtenue à partir des mesures de polarisation par les équations suivantes [5-7] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{Kads} + C_{inh} \quad \text{(Langmuir)} \quad \text{(V.3)}$$

$$\exp(-2a\theta) = KC \quad \text{(Temkin)} \quad \text{(V.4)}$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC \quad \text{(frumkin)} \quad \text{(V.5)}$$

Le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption) est représenté par K, tandis que la concentration de l'inhibiteur dans la solution est représentée par C et a est une constante d'attraction.

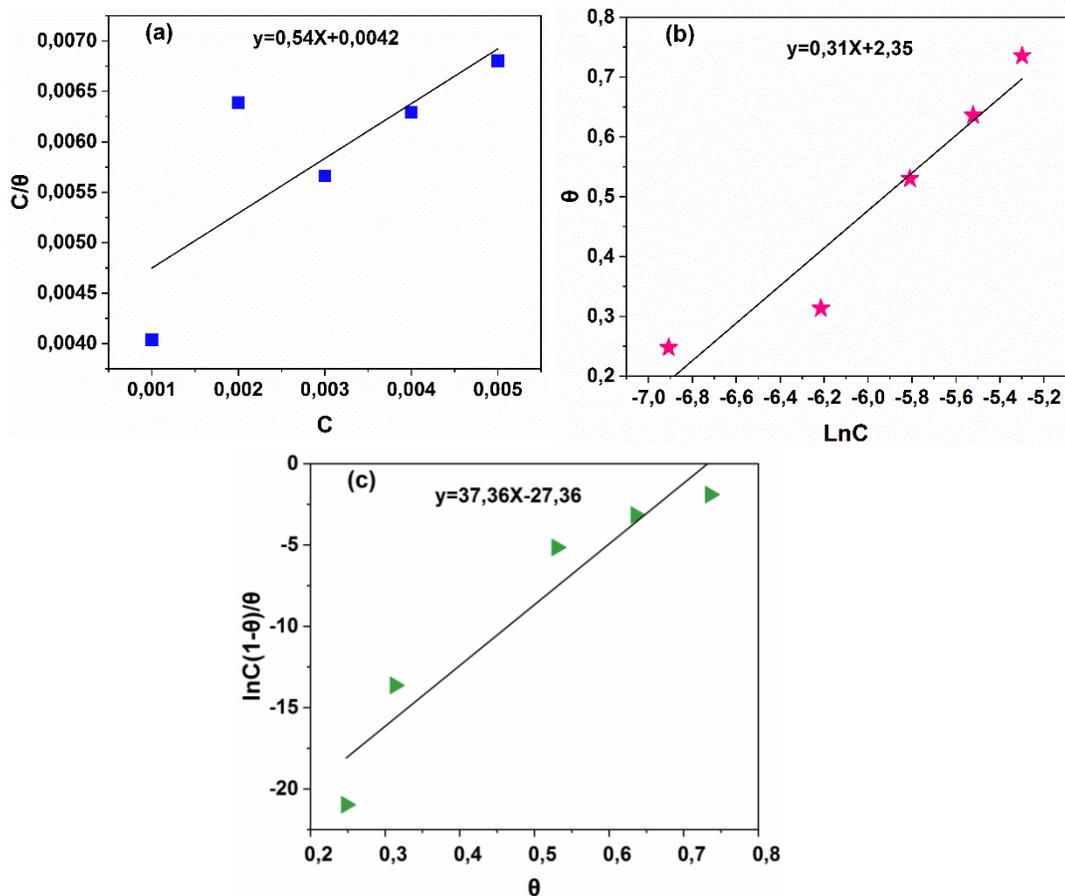


Figure V.3. Isotherme d'adsorption de l'extrait de *MC* sur revêtement Ni-WC dans 3,5% NaCl :(a) Langmuir, (b) Temkin et (c) Frumkin.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

Tableau V.3 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'extrait MC sur la surface de Ni-WC dans 3,5% NaCl à 298K.

Type d'isotherme						
Langmuir	Temkin	Frumkin				
Coefficient de corrélation R ²						
0,50256	0,89222	0,88671				
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin: 0 auto;"> <thead> <tr> <th style="border-bottom: 1px solid black; width: 50%;">K_{ads}(l /g)</th> <th style="border-bottom: 1px solid black; width: 50%;">ΔG°_{ads}(Kj/mol)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">0,777</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">-9,325</td> </tr> </tbody> </table>			K _{ads} (l /g)	ΔG° _{ads} (Kj/mol)	0,777	-9,325
K _{ads} (l /g)	ΔG° _{ads} (Kj/mol)					
0,777	-9,325					

Le coefficient de corrélation (R²) a été utilisé pour déterminer l'isotherme appropriée qui est représentée graphiquement sous forme de ligne. La compréhension de l'isotherme qui décrit le comportement d'adsorption de la **MC** est une partie importante de ce travail.

Dans cette recherche, on a évalué différentes isothermes d'adsorption. La **figure V.3** présente cette étude et illustre la relation entre C/θ et la concentration, θ en fonction de LnC et lnC (1-θ)/θ en fonction du taux de recouvrement. Le coefficient de corrélation de cette représentation est supérieur à 0,89. Cela montre que l'adsorption de la **figure V.3.b** sur la surface du revêtement Ni-WC en milieu 3,5%NaCl obéit à l'isotherme d'adsorption de temkin est la meilleure description du comportement d'adsorption de l'inhibiteur étudié **tableau V.3**. Cette isotherme est décrite par l'équation **V.4**.

Selon l'équation suivante, le K_{ads} était associé à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}).

$$K = \frac{1}{C_{sol}} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{V.6})$$

Où :

R est la constante du gaz parfait (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹).

T est la température(K).

C_{sol} est la concentration molaire du solvant qui est de 55,5 mol. L⁻¹.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'extrait *MC* sur la surface de revêtement Ni-WC dans 3,5% NaCl à 298K sont calculés et donnés dans le **tableau V.3**.

En règle générale, les valeurs de ΔG°_{ads} inférieures à -20 KJ.mol⁻¹ sont appropriées pour l'interaction électrostatique entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Alors que celles qui sont inférieures à -40.KJ mol⁻¹ signifient que les électrons des molécules d'inhibiteur sont transférés à la surface de l'électrode pour former un type de liaison coordonné (chimisorption) [8].

Selon notre étude, l'énergie libre d'adsorption de l'extrait MC sur la surface de revêtement Ni-WC, ΔG°_{ads} , est de -9,325KJ.mol⁻¹. Les résultats de l'adsorption de l'extrait sur le revêtement composite indiquent que cette adsorption est réalisée de manière physique. Dans cette situation, on a créé une liaison de type coordonné sur la surface du revêtement.

L'extrait adsorbe selon l'isotherme de Temkin. Le signe négatif de ΔG°_{ads} indique qu'il a des interactions fortes entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal et que l'adsorption est à haute efficacité. La corrosion des métaux est inhibée par des inhibiteurs organiques en fonction de la capacité de l'inhibiteur à s'adsorber et à créer un film cohérent sur la surface.

V.2.2.Méthode de courbe de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl par présence *AHA*

La **figure. V.4** rassemble les courbes de la polarisation potentiodynamique de revêtement Ni+1 g/l WC en milieu 3,5% NaCl, en absence et en présence de différents concentration de l'extrait *Artemisia herba-alba(AHA)*, montre que la présence de l'extrait dans l'électrolyte induit une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques avec l'augmentation de la concentration d'extrait. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques ainsi que l'efficacité inhibitrice de la corrosion, déterminées par ces courbes sont données dans le **tableau. V.4**, a conduit aux constatations suivantes

:

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

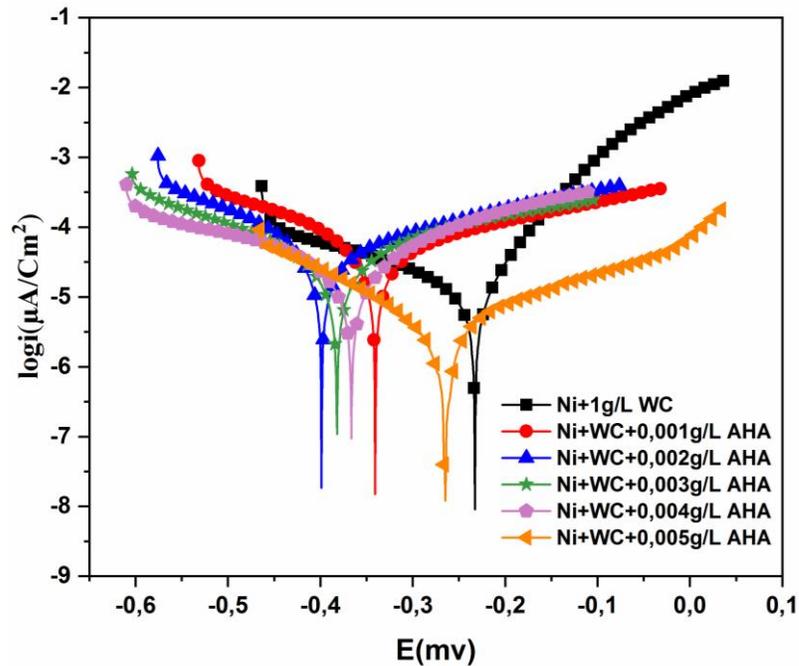


Figure.V.04. Courbes de polarisation potentiodynamique du revêtement Ni-WC+ inhibiteur (*AHA*) dans le milieu 3,5%NaCl

Tableau.V.04. Paramètres électrochimiques de Ni-WC + inhibiteur (*AHA*) dans le milieu 3,5%NaCl.

	$-E_{\text{corr}}(\text{mv})$	$i_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{Cm}^2)$	$\beta_{\text{C}}(\text{mv})$	$\beta_{\text{a}}(\text{mv})$	$R_p(\Omega.\text{cm}^2)$	$\eta(\%)$	(θ)
blanc	+7,948	4263,533	3,6	3,8	0,00018	-	-
Ni-WC+0,001g/l <i>AHA</i>	340,339	30,360	144,5	221,6	1,250	99,28	0,9928
Ni-WC+0,002g/l <i>AHA</i>	398,514	29,878	127,7	226,7	1,187	99,29	0,9929
Ni-WC+0,003g/l <i>AHA</i>	381,255	26,028	192	208,7	1,250	99,38	0,9938
Ni-WC+0,004g/l <i>AHA</i>	366,246	23,856	251,5	184,8	1,938	99,44	0,7353
Ni-WC+0,005g/l <i>AHA</i>	265,076	3,148	148,7	174,4	11,071	99,92	0,9992

- En adsorbant les composants actifs de l'extrait sur la surface de l'échantillon, les courants de corrosion ont connu une diminution notable, ralentissant ainsi le processus de corrosion.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

- L'ajout de l'extrait a modifié le mécanisme de corrosion, comme le montre la variation importante des pentes de Tafel (β_a et β_c). Le potentiel de corrosion (E_{corr}) a également subi un déplacement cathodique, ce qui indique que l'inhibiteur est de type mixte.
- Nous avons obtenu une efficacité inhibitrice maximale de 99,92% et une résistance de corrosion de $11,071 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à la concentration de 5 ppm de l'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur.

V.2.2.1. Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu NaCl par présence AHA

Pour connaître les mécanismes de la corrosion et de protection qui se produisent à la surface du revêtement Ni-1g/l WC dans 3,5% NaCl, en absence et en présence des différents concentrations de l'extrait AHA, nous avons tracé les diagrammes d'impédance électrochimiques **Figure V.5**.

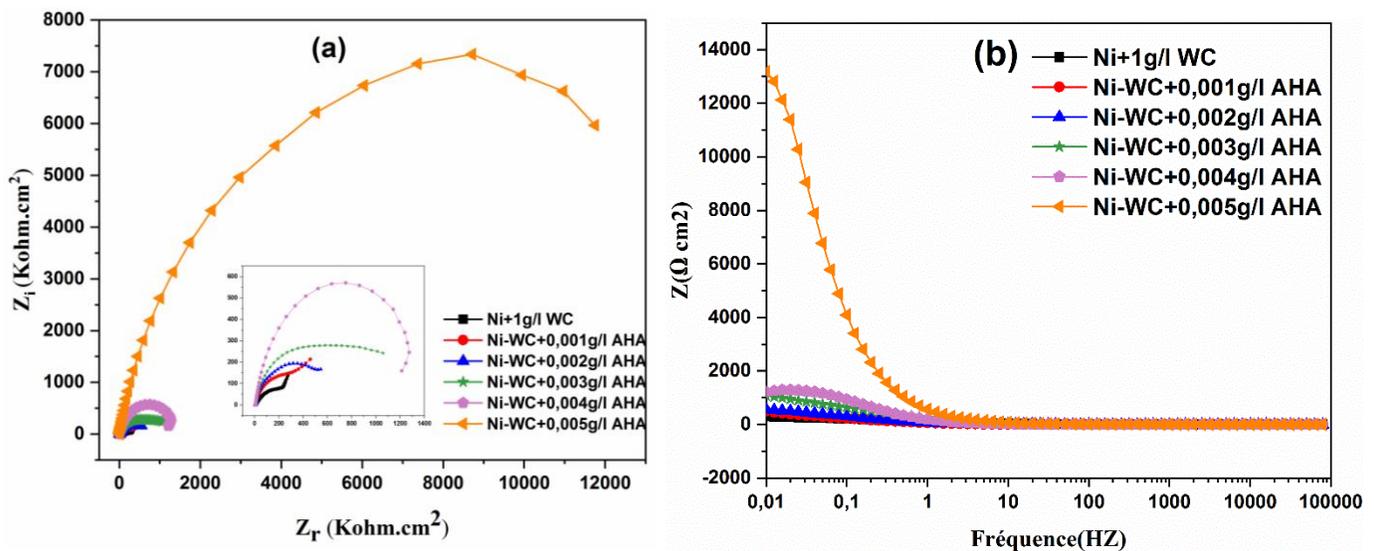


Figure V.05. Diagrammes SIE de revêtement Ni-WC + inhibiteur (AHA) : (a) Nyquist et (b) Bode dans le milieu 3,5% NaCl

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

Tableau V.05 : Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de NaCl à 3,5% en présence AHA.

	Rs(ohm Cm ²)	Rtc(ohm Cm ²)	Cdc(μF/ Cm ²) *10 ⁻³	S(ohm.S ^{-1/2}) *10 ⁻³	η (%)	(θ)
Blanc	6,846	282,3	2,901	27,28	-	-
Ni-WC+0,001g/l AHA	7,306	283,6	3,072	15,18	0,4583	0,0045
Ni-WC+0,002g/l AHA	7,163	396,3	2,387	17,15	28,76	0,2876
Ni-WC+0,003g/l AHA	7,189	690,1	0,738	8,98	59,09	0,5909
Ni-WC+0,004g/l AHA	7,736	1357	0,980	-	79,19	0,7919
Ni-WC+0,005g/l AHA	7,455	15650	0,350	-	98,19	0,9819

Les graphiques d'impédance obtenus pour les concentrations de l'inhibiteur allant de 1 à 5 ppm ne sont pas parfaitement semi-circulaires, ce qui peut être expliqué par la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale. [9,10]. En général, cette dispersion est causée par l'hétérogénéité de la surface de l'électrode, causée par des facteurs tels que la rugosité, les impuretés, les dislocations, l'adsorption des inhibiteurs et la formation de couches poreuses [11-13]. On a remarqué une seule boucle capacitive, qui était parfaitement orientée vers l'axe réel. On interprète généralement ce type spécifique de diagramme comme un processus de transfert de charge sur une surface variée [14]. Effectivement, le diagramme de Bode présente une seule constante de temps **Figure V.5.b** ; le comportement est similaire pour toutes les concentrations.

Le **tableau V.5** regroupe les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (η %) correspondantes. Il est observé que la concentration de l'extrait AHA entraîne une augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} et de l'efficacité inhibitrice η (%), tandis que la capacité de la double couche (C_{dc}) diminue. L'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface de revêtement est liée à cela. Effectivement, à mesure que l'inhibiteur se fixe, l'épaisseur du film organique augmente et la capacité de la double couche diminue.

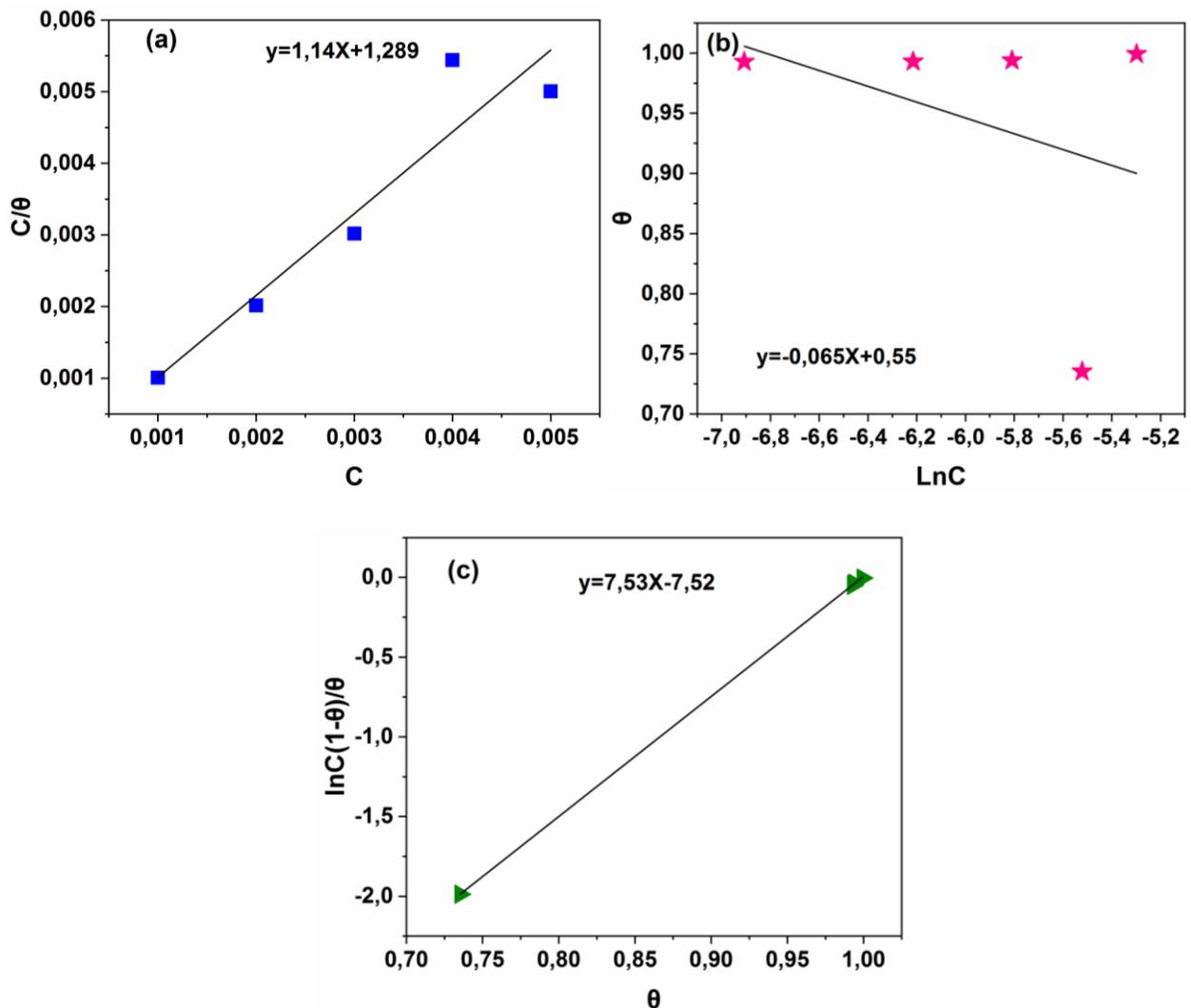
Sur le diagramme de Nyquist, l'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le revêtement se manifeste par une élévation de la boucle capacitive, ce qui entraîne une augmentation de R_{tc} et une diminution de C_{dc} . Les molécules d'eau présentes dans l'électrolyte se déplacent en faveur des

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

molécules d'inhibiteur qui sont naturellement adsorbées à la surface de revêtement, ce qui crée une couche protectrice qui réduit le nombre de sites actifs nécessaires à la corrosion.

V.2.2.2. Isotherme d'adsorption de revêtement Ni-WC dans 3,5%NaCl en présence d'AHA

L'adsorption des composés organiques sur la surface des composites inhibe la corrosion de ces derniers. Les isothermes d'adsorption, établies à une température fixe, caractérisent les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant.



Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

Figure V.06. Isotherme d'adsorption de l'extrait de *AHA* sur revêtement Ni-WC dans 3,5% NaCl : (a) Langmuir, (b) Temkin et (c) Frumkin

Tableau V.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'extrait AHA sur la surface de Ni-WC dans 3,5% NaCl à 298K.

Type d'isotherme		
Langmuir	temkin	Frumkin
Coefficient de corrélation R ²		
0,86806	-0,1607	0,99998
		K _{ads} (l/g) ΔG ^o _{ads} (Kj.mol ⁻¹)
		2,017 -11,68

Pendant cette étude, diverses isothermes ont été étudiées pour déterminer l'isotherme d'adsorption appropriée, telles que Langmuir, Temkin et Frumkin (voir **figures V 6(a, b et c)**). Les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) pour ces isothermes sont illustrées de manière graphique en utilisant l'isotherme d'adsorption de frumkin. Le tableau V.6 présente une courbe linéaire θ en fonction de la concentration en inhibiteur, avec un coefficient de corrélation presque égal à 1. L'adsorption du *AHA* sur la surface du revêtement Ni-WC dans un milieu à 3,5% de NaCl suit l'isotherme d'adsorption de frumkin **figure V.6c**.

On peut considérer la valeur de K_{ads} comme un indicateur de la capacité de l'inhibiteur à adsorber l'inhibiteur à la surface du revêtement [15]. Les valeurs élevées de K_{ads} suggèrent une adsorption accrue, ce qui entraîne une meilleure efficacité inhibitrice [16]. La constante d'équilibre K_{ads} de l'*AHA*, dans la présente étude est égale à 2,017 (L/g) en milieu 3,5% NaCl.

La valeur de l'énergie libre ΔG°_{ads} est égale à -11,68kJ/mol, ce qui indique que l'adsorption de la *AHA* à la surface du revêtement est une adsorption physique.

V.2.3. Méthode de courbe de polarisation potentiodynamique dans 3,5% NaCl en présence de *Hh*

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

Selon les graphiques de polarisation du revêtement dans 3,5% de NaCl en absence et en présence de l'extrait de *Halimium halimifolia* (*Hh*), obtenus à une vitesse de balayage de 5 mV/s **Figure V.7**, il a été constaté que l'augmentation de la concentration d'inhibiteur entraîne un déplacement du potentiel de corrosion vers le domaine anodique et cathodique, ce qui entraîne une diminution de la densité de courant de la branche anodique.

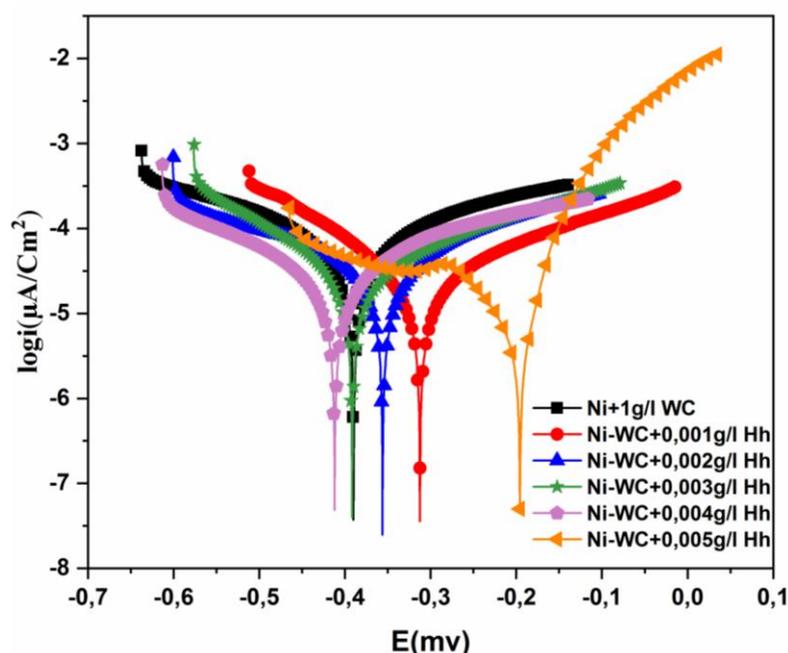


Figure.V.07. courbes de polarisation potentiodynamique du revêtement Ni-WC+ inhibiteur (*Hh*) dans le milieu 3,5%NaCl

Tableau.V.07. Paramètres électrochimiques de Ni-WC + inhibiteur (*Hh*) dans le milieu 3,5%NaCl.

	$-E_{corr}(mv)$	$I_{corr}(\mu A/Cm^2)$	$\beta_C(mv)$	$\beta_a(mv)$	$R_p (\Omega.cm^2)$	$\eta (%)$	(θ)
Blanc	391,510	30,480	156,3	150,9	1,093	-	-
Ni-WC+0,001g/l <i>Hh</i>	312,160	18,141	142,2	207,1	2,018	40,48	0,4048
Ni-WC+0,002g/l <i>Hh</i>	350,004	17,016	155,6	145,9	1,921	44,17	0,4417
Ni-WC+0,003g/l <i>Hh</i>	391,550	16,348	117,6	170,4	1,848	46,36	0,4636
Ni-WC+0,004g/l <i>Hh</i>	412,112	15,252	147,66	158	2,172	49,96	0,4996
Ni-WC+0,005g/l <i>Hh</i>	195,265	13,233	261,2	51,8	1,418	56,58	0,5658

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

Le **tableau V.7** regroupe les paramètres électrochimiques, les efficacités inhibitrices (η %) et le taux de recouvrement (θ) correspondants, ce qui confirme nos observations. En effet, l'augmentation de la concentration de l'extrait **Hh** entraîne un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques et cathodiques, une diminution de la densité de courant de corrosion et une augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 56,58%. Il est observé que lorsque la concentration de l'extrait **Hh** augmente, cela entraîne une augmentation de la résistance de polarisation R_p et une diminution de la densité de courant de corrosion, atteignant une concentration maximale de 0,005 g/l. Il agit en tant qu'inhibiteur mixte, en agissant sur les deux branches anodique et cathodique, avec une prédominance anodique. Cela est confirmé par la variation du potentiel qui est inférieure à 85 mV entre le potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur et celui en absence de l'inhibiteur.

V.2.3.1. Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique dans 3,5%NaCl en présence de **Hh**

La **figure V.8** présente les diagrammes de SIE obtenus pour le revêtement Ni-1g/l WC dans un milieu de 3,5% NaCl à 25°C, en présence de différentes concentrations de **Hh**. Les spectres résultant de la diffusion sont de forme demi-cercle et sont composés d'une seule boucle capacitive.

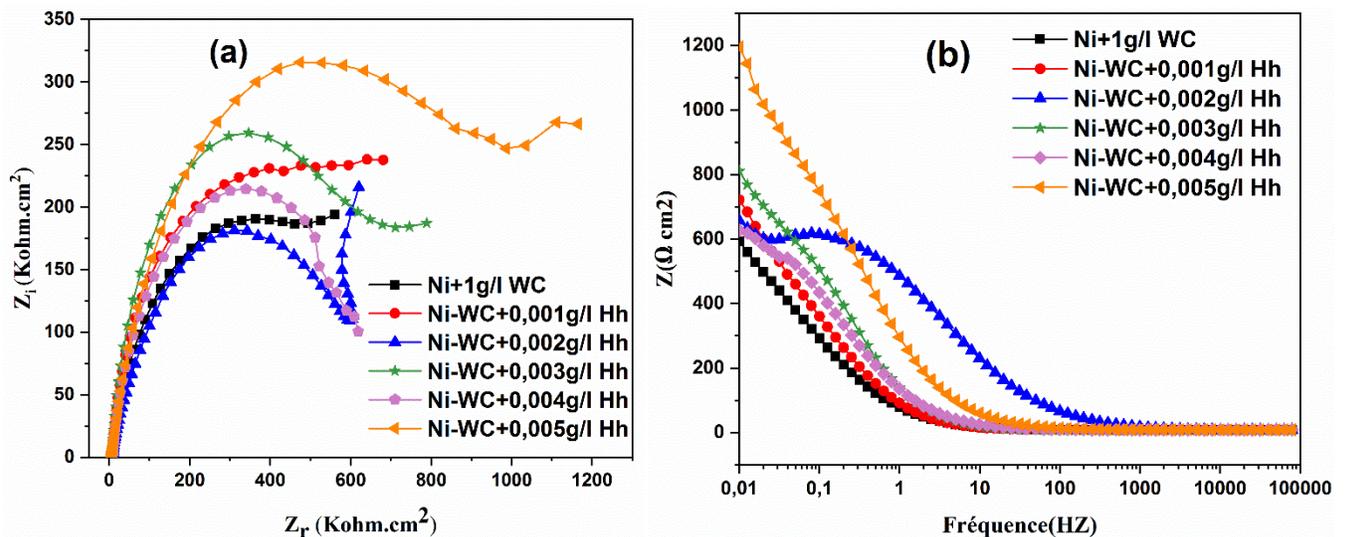


Figure.V.08. Diagrammes SIE de revêtement Ni-WC + inhibiteur (**Hh**) (a)Nyquist,(b)Bode dans le milieu 3,5%NaCl

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

Tableau V.08 : Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de NaCl à 3,5% en présence *Hh*.

	Rs(ohm Cm ²)	Rtc(ohm Cm ²)	Cdc(mF/ Cm ²) *10 ⁻³	S(ohm.S ^{-1/2}) *10 ⁻³	η (%)	(θ)
Blanc	7,831	457,2	2,973	20,43	-	-
Ni-WC+0,001g/l <i>Hh</i>	7,776	461,2	2,190	12,74	0,867	0,00867
Ni-WC+0,002g/l <i>Hh</i>	6,628	553,5	1,902	17,49	17,39	0,1739
Ni-WC+0,003g/l <i>Hh</i>	7,794	585,2	1,319	17,15	21,87	0,2187
Ni-WC+0,004g/l <i>Hh</i>	8,125	606,9	1,638	-	24,66	0,2466
Ni-WC+0,005g/l <i>Hh</i>	7,815	858,8	0,674	11,03	46,79	0,4679

Le diagramme d'impédance obtenu n'est pas un demi-cercle parfait, ce qui peut être expliqué par la dispersion de la fréquence d'impédance interfaciale causée par l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. La boucle capacitive à haute fréquence est également présente dans le spectre, soit en contournant une autre boucle capacitive, soit en représentant une droite inclinée caractéristique d'un processus de diffusion de type Warburg, à basse fréquence. La présence de produits de corrosion à la surface du revêtement Ni-WC est signalée par cette observation. Il est essentiel d'examiner une autre façon de représenter les impédances, à savoir la façon dont Bode est illustrée dans la **Figure V.8b**. Chaque extrémité témoigne de la manifestation d'un phénomène sur la surface de l'électrode (double couche, passivation, etc.).

Par conséquent, **tableau V.08** est concordants avec ces courbes. L'inclusion de l'extrait modifie la phénoménologie puisque les circuits utilisés subissent une augmentation en présence de l'extrait. Dans le cas du absence et en présence d'extrait en milieu NaCl, la première boucle (HF) suggère l'apparition d'un phénomène de transfert de charge sur la surface de revêtement Ni-WC, tandis que la seconde boucle est liée à la présence d'une couche de produits de corrosion (intégrant ou non des molécules de l'extrait) se formant sur la surface de l'électrode [17,18].

V.2.3.1.1. circuit équivalent

L'évaluation de la capacité inhibitrice des plantes *MC*, *AHA* et *Hh* dans un milieu NaCl est réalisée en utilisant le circuit équivalent correspondant associé aux diagrammes de Nyquist. Ce circuit particulier comprend une résistance d'électrolyte, R_s , qui est connectée en série à une résistance de

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

transfert de charge, R_t , et en parallèle à un condensateur, C_{dc} . La détermination des valeurs de « capacité à double couche » (C_{dc}) peut être réalisée en utilisant la formule de Brug ou la formule de Mansfeld. La formule de De Brug est applicable aux revêtements d'électrodes présentant des caractéristiques tridimensionnelles, tandis que la formule de Mansfeld est principalement utilisée pour l'étude des films passifs[19], des revêtements protecteurs[20] et des inhibiteurs de corrosion[18]. Par conséquent, le calcul des C_{dc} est effectué conformément à la formule de Hsu et Mansfeld[18]. La relation de Brug et al. relie la valeur de C_{dl} aux paramètres du CPE (α, Q) de la constante de temps associée aux phénomènes se produisant à l'interface métal / électrolyte[21].

$$C_{dc} = (Q \times R_t^{1-\alpha})^{1/\alpha} \quad \text{V.7}$$

Pour l'inhibiteur **Hh** présente la plupart des boucles capacitives également d'un processus de diffusion de type Warburg, sont alors Les deux circuits équivalents présentés dans la **figure V.09** et les paramètres EIS calculées par logiciel EC-lab (V 11.36).

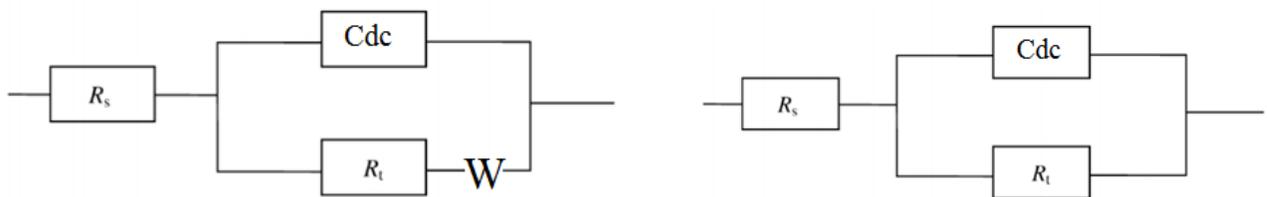


Figure V.09. Circuits équivalents proposés pour le comportement des inhibiteurs en milieu NaCl

V.2.3.2. Isotherme d'adsorption de revêtement Ni-WC dans 3,5% NaCl en présence de Hh

On représente graphiquement les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) en utilisant l'isotherme d'adsorption de langmuir. La courbe C/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est présentée dans la **figure V.10**.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

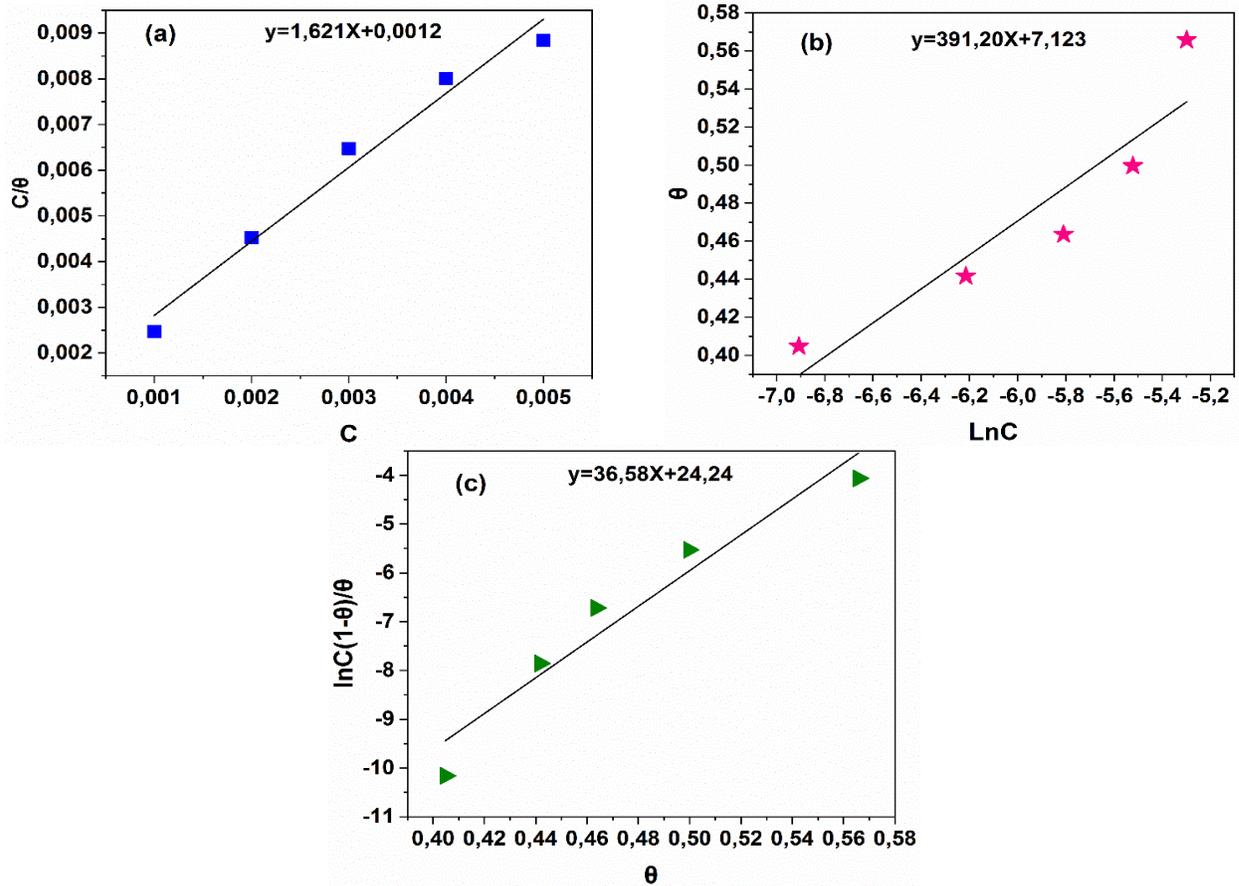


Figure V.10. Isotherme d'adsorption de l'extrait de *Hh* sur revêtement Ni-WC dans 3,5% NaCl :(a) Langmuir, (b) Temkin, (c) Frumkin

Tableau V.9 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'extrait Hh sur la surface de Ni-WC dans 3,5% NaCl à 298K.

Type d'isotherme		
Langmuir	temkin	Frumkin
Coefficient de corrélation R^2		
0,96928	0,92977	0,91595
$K_{ads}(l/g) \quad \Delta G^{\circ}_{ads}(Kj.mol^{-1})$		
1,612	-11,133	

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

Le **tableau V.9** révèle que cette représentation présente des droites avec un coefficient de corrélation de 0,96. Cela démontre que l'adsorption de l'extrait Hh sur la surface du revêtement Ni-WC suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Selon ce modèle d'adsorption, il est supposé qu'il y ait un nombre constant de sites énergétiquement similaires. Chaque site a la capacité d'adsorber une seule particule. Selon le modèle, les interactions entre les particules adsorbées sont considérées comme minimales, ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est considérée comme constante [22], Cette isotherme est décrite par l'**équation V. 3**. Les valeurs de la constante d'équilibre (K) ont été calculées. K est lié à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'**équation V.6**.

La constante d'équilibre K_{ads} de **Hh**, dans la présente étude est égale à 1,612 (L/g) en milieu 3,5 % NaCl, implique qu'une grande quantité de Hh a été adsorbée à la surface du revêtement Ni-WC conduisant à un recouvrement de grande surface du revêtement.

Dans cette étude, la valeur de ΔG°_{ads} est égale à -11,133kJ/mol, ce qui indique que l'adsorption de **Hh** à la surface revêtement Ni-WC est une adsorption physique.

V.3. Étude de l'inhibition de la corrosion de revêtement Ni-WC en milieu 0,1 M HCl

Toutes les expériences électrochimiques de revêtement Ni-1g/LWC sont effectuées en milieu acide 0,1M HCl après 1 heure d'immersion à différentes concentrations des extraits comme inhibiteurs.

V.3.1. Méthode de courbe de polarisation potentiodynamique dans 0.1M HCl en présence de **MC, AHA et Hh**

Les courbes de polarisation de revêtement Ni-WC dans la solution 0,1M HCl à 25°C en absence et en présence des différents inhibiteurs **MC, AHA et Hh** à des concentrations entre 0,001-0,005g/l ont été obtenues après 1 heure d'immersion et sont illustrées dans les **Figures V .11(a,b,c)** . Les valeurs de l'efficacité inhibitrice η (%), de la résistance de polarisation (R_p) et du taux de recouvrement de la surface de revêtements (θ), ainsi que les paramètres correspondants à l'extrapolation des pentes de Tafel (E_{corr} , I_{corr} , β_a et β_c) sont regroupées dans le **Tableau V.10**.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

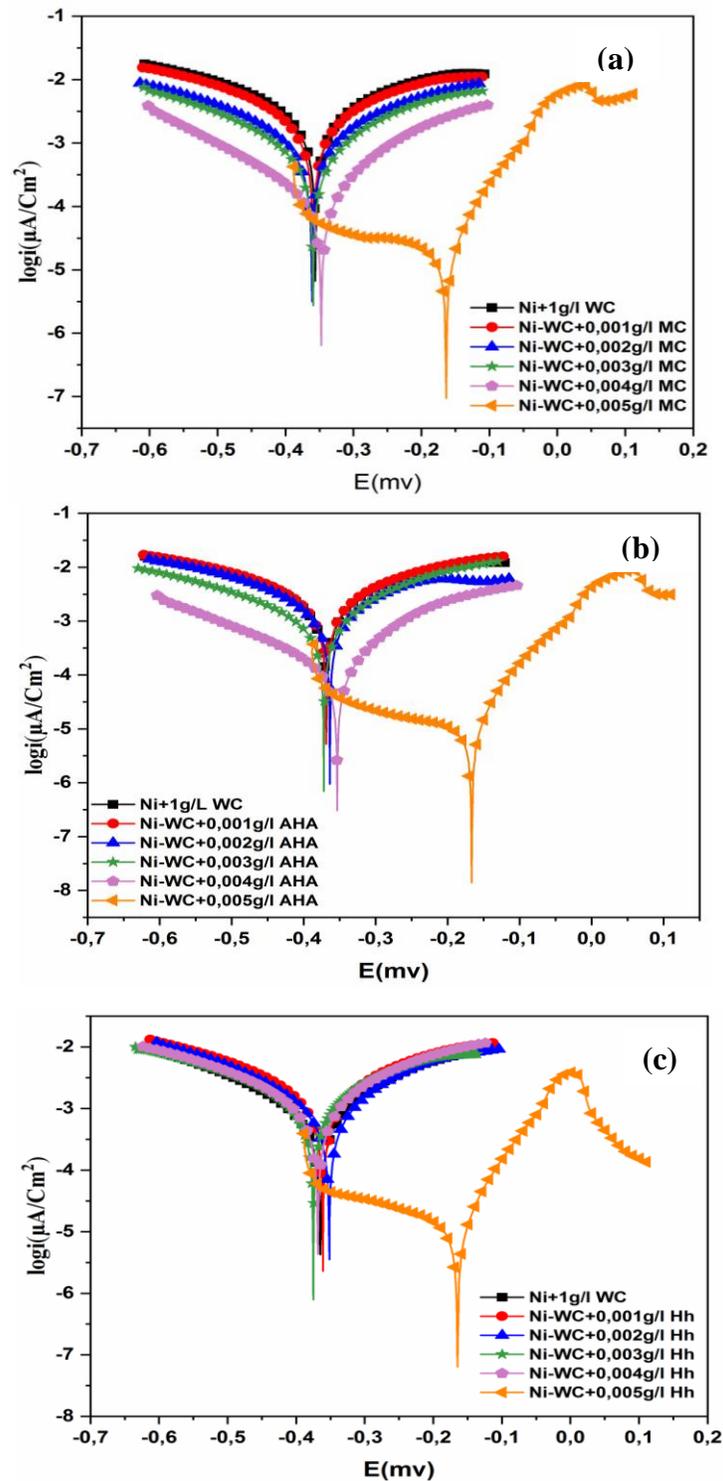


Figure.V.11. Courbes de polarisation potentiodynamique du revêtement Ni-WC+ inhibiteur (a) *MC*, (b) *AHA*, (c) *Hh* dans le milieu 0,1M HCl.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

Tableau.V.10. Paramètres électrochimiques de Ni-WC + inhibiteurs (*MC*, *AHA* et *Hh*) dans le milieu 0,1M HCl.

		$-E_{corr}(mv)$	$I_{corr}(\mu A/Cm^2)$	$\beta_C (mv)$	$\beta_a(mv)$	$R_p (\Omega.cm^2)$	$\eta (%)$	(θ)
	Blanc	368,315	905,865	140,3	85,4	0,0279	-	-
<i>MC</i>	0,001g/l <i>MC</i>	359,057	799,134	113,5	109,3	0,030	1,946	0,0194
	0,002g/l <i>MC</i>	361,332	361,332	159,2	147	0,054	25,41	0,2541
	0,003g/l <i>MC</i>	359,231	286,042	120,5	106,3	0,085	64,90	0,6490
	0,004g/l <i>MC</i>	347,675	65,735	107,2	75,6	0,2928	91,93	0,9193
	0,005g/l <i>MC</i>	163,199	23,601	782,6	66,4	1,126	97,10	0,9710
<i>AHA</i>	0,001g/l <i>AHA</i>	368,715	795,194	99,2	101,3	0,027	12,21	0,1221
	0,002g/l <i>AHA</i>	364,221	748,444	119	125,6	0,0354	17,37	0,1737
	0,003g/l <i>AHA</i>	372,118	396,344	114,1	87,4	0,054	56,24	0,5624
	0,004g/l <i>AHA</i>	353,245	88,529	140,3	85,4	0,260	90,22	0,9022
	0,005g/l <i>AHA</i>	166,738	7,498	271,1	50,3	2,457	99,17	0,9917
<i>Hh</i>	0,001g/l <i>Hh</i>	361,235	479,228	90,5	82,1	0,039	17,02	0,1702
	0,002g/l <i>Hh</i>	351,138	395,494	107,6	93	0,054	31,52	0,3152
	0,003g/l <i>Hh</i>	376,073	393,038	104,7	84,1	0,051	31,95	0,3195
	0,004g/l <i>Hh</i>	368,521	362,568	101,2	84,7	0,055	37,22	0,3722
	0,005g/l <i>Hh</i>	164,503	13,165	340	63,1	1,755	97,72	0,9772

Dans de nombreux milieux agressifs, l'objectif de l'inhibition de la corrosion, lors de l'utilisation d'un inhibiteur organique, est généralement d'obtenir la réduction maximale de la dissolution des métaux avec un fort effet inhibiteur [23-25]. Par conséquent, l'amélioration des performances de tout système d'inhibition utilisé devient un aspect très important de l'ensemble du programme de réduction de la corrosion.

L'efficacité de ces inhibiteurs peut être améliorée en augmentant la concentration de chaque extrait. Le *AHA* est plus efficace que *MC*, *Hh* dans un milieu 0,1M HCl. Plus précisément, l'efficacité inhibitrice le plus élevé est observé à 99,17 % à une concentration de 0,005 g/l d'*AHA*. Le résultat concernant l'efficacité inhibitrice d'*AHA* trouvé dans ce travail est supérieur à une autre étude réalisée par Souad et al. [26] dans laquelle de l'huile d'artimisia herba alba a été utilisée à des concentrations variables sur un substrat en acier dans une solution 1M de HCl. Yamen et al. [27] ont rapporté un niveau d'efficacité de 95 % à une concentration de 0,8 g/l de l'extrait sur un substrat en aluminium dans une solution de HCl 1M. dans cette étude, l'efficacité inhibitrice de l'*Hh* et de la *MC*

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

est estimée à 97,72 % et 97,10 %, respectivement. Cette observation suggère que les molécules inhibitrices forment une couche adsorbée par interaction à la surface du revêtement étudié, Cela conduit à une couverture de surface accrue, ce qui entraîne une plus grande efficacité inhibitrice, bloquante ainsi le processus de corrosion.

D'une manière générale, En règle générale, lorsque le déplacement de E_{corr} dépasse 85 mV par rapport à E_{corr} dans une solution non inhibée, on peut classer le type d'inhibiteur en anodique ou en cathodique [28,29] . Dans notre étude, la différence entre le potentiel de corrosion en présence les inhibiteurs et celui de potentiel de corrosion en absence les inhibiteurs, est inférieur à 85mV, ce qui indique que les inhibiteurs peuvent être classés comme inhibiteurs mixtes dans un milieu HCl.

V.3.2. Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu 0,1M HCl en présence *MC*, *AHA* et *Hh*

Les représentations graphiques de l'impédance électrochimique de revêtement Ni-1g/l WC dans 0,1M HCl à 25 °C ont été tracés sans et avec addition des différentes concentrations des extraits *MC*, *AHA* et *Hh* dans les figures V .12 (A, B, C).

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

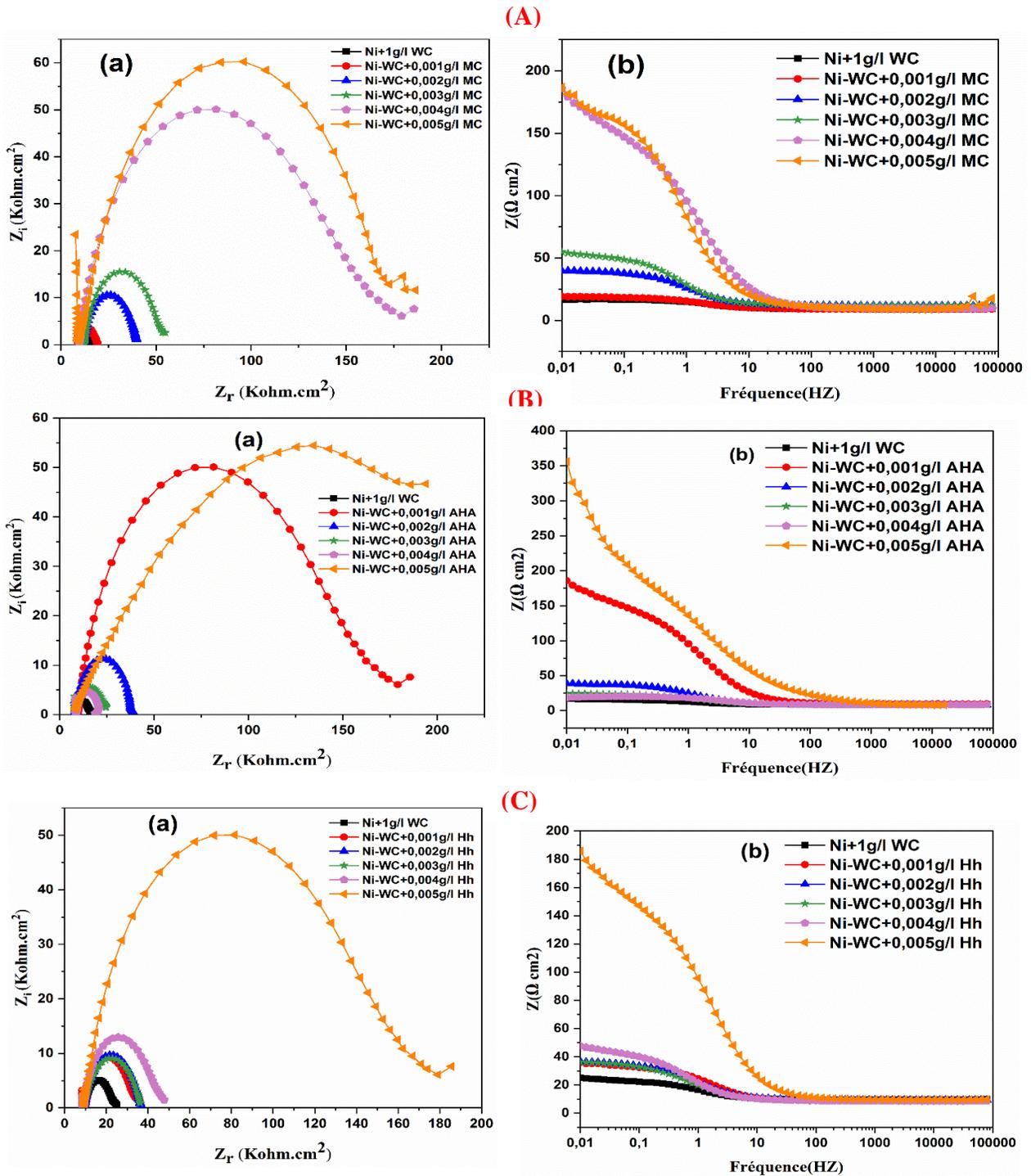


Figure.V.12. Diagrammes SIE de revêtement Ni-WC + inhibiteur :(a) Nyquist et (b) Bode dans le milieu 0,1M HCl ;(A) *MC*, (B) *AHA*, (C) *Hh*.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

Les diagrammes de Nyquist montrent que le revêtement se caractérise par une seule boucle capacitive semi-circulaire, qui traduit la résistance associée au transfert de charge. Cette boucle s'agrandit avec la concentration croissante des extraits. Le **Tableau V.11** résume les paramètres électrochimiques du revêtement en milieu 0,1 M HCl, sans et avec les différents extraits (*MC*, *AHA*, *Hh*), ainsi que leur pouvoir inhibiteur et leur degré de couverture.

D'après le **Tableau V.11**, la concentration croissante des extraits entraîne la réduction de la capacité de la double couche et l'augmentation de la résistance liée au transfert de charge. Ainsi, l'inhibition est plus efficace. En particulier, pour des concentrations d'extrait de 0,005 g/L (*MC*, *AHA*, *Hh*), le pouvoir inhibiteur atteint respectivement 95,64 %, 96,21 % et 94,96 %. Cette méthode donne des résultats cohérents avec ceux de la méthode de polarisation potentiodynamique.

Tableau V.11 : Paramètres EIS ajustés pour les revêtements composites Ni-WC dans une solution de HCl à 0,1M en présence *MC*, *AHA* et *Hh*.

		Rs(ohm Cm ²)	Rtc(ohm Cm ²)	CPE(μF/Cm ²) *10 ⁻³	η(%)	(θ)
	Blanc	9,029	7,767	16,83	-	-
<i>MC</i>	0,001g/l <i>MC</i>	8,966	10,08	19,71	21,37	0,2137
	0,002g/l <i>MC</i>	11,71	28,01	9,324	71,70	0,7170
	0,003g/l <i>MC</i>	11,98	41,31	8,862	80,81	0,8081
	0,004g/l <i>MC</i>	9,009	171,9	2,533	95,38	0,9538
	0,005g/l <i>MC</i>	7,682	182,1	3,438	95,64	0,9564
	<i>AHA</i>	0,001g/l <i>AHA</i>	8,615	11,88	7,745	34,62
0,002g/l <i>AHA</i>		8,179	16,99	15,97	54,28	0,5428
0,003g/l <i>AHA</i>		8,298	29,99	8,230	74,10	0,7410
0,004g/l <i>AHA</i>		9,508	144,9	1,572	94,63	0,9463
0,005g/l <i>AHA</i>		7,278	205	1,410	96,21	0,9621
<i>Hh</i>	0,001g/l <i>Hh</i>	88,527	25,79	8,001	44,93	0,4493
	0,002g/l <i>Hh</i>	9,315	26,86	11,83	47,13	0,4713
	0,003g/l <i>Hh</i>	8,870	28,04	15,60	49,35	0,4935
	0,004g/l <i>Hh</i>	8,679	36,86	12,390	61,47	0,6147
	0,005g/l <i>Hh</i>	8,357	282	0,361	94,96	0,9496

V.3.2.1. circuit équivalent

La **figure V.13** présente un circuit similaire qui permet de simuler les boucles capacitives des trois inhibiteurs dans une solution de HCl 0,1 M. La résistance d'électrolyte, R_s , est connectée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t , qui est en parallèle avec un condensateur, C_{dc} . Pour prendre en considération les défauts de surface, la capacité est généralement substituée par un élément à phase constante (CPE) [3].

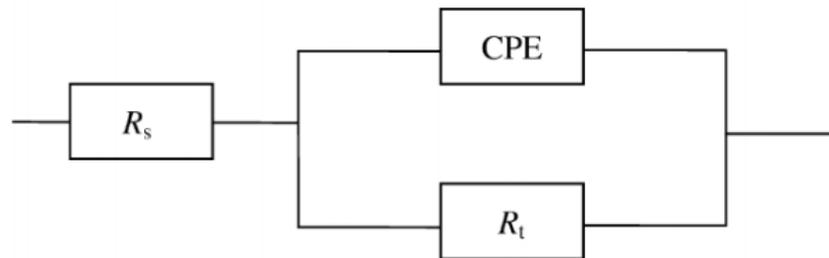


Figure V.13. Circuits équivalents proposés pour le comportement des inhibiteurs en milieu HCl.

V.3.3. Isotherme d'adsorption de revêtement Ni-WC en milieu HCl par présence MC, AHA et Hh

On peut voir l'adsorption des molécules d'inhibiteurs organiques comme un processus de substitution quasi-substitution entre les composés organiques en phase aqueuse Org(sol) et les molécules d'eau à la surface du revêtement $H_2O(ads)$ [30].

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

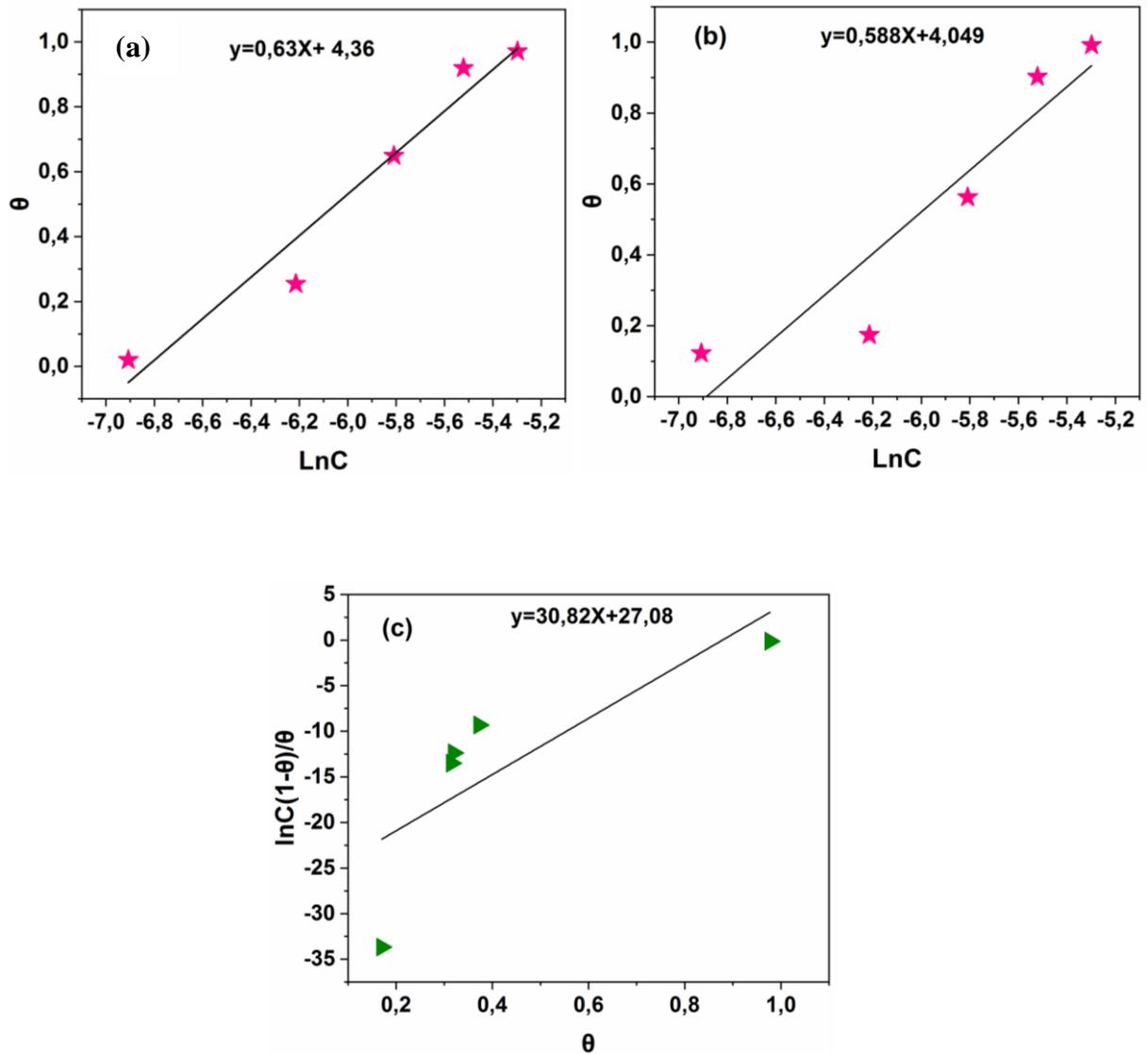


Figure V.14. Isotherme d'adsorption des extraits *MC*, *AHA* et *Hh* sur le revêtement Ni-WC dans 0,1M HCl ;(a,b) temkin, (c) Frumkin .

L'isotherme d'adsorption des inhibiteurs *MC*, *AHA* et *Hh* en milieu 0,1M HCl est un élément clé de ce travail. Nous avons testé plusieurs isothermes d'adsorption et les **figures V.14 (a, b et c)** indiquent que les isothermes sont linéaires. Le coefficient de corrélation R^2 a permis de sélectionner l'isotherme la plus adaptée. Les valeurs du coefficient de corrélation qui décrivent le mieux l'adsorption des inhibiteurs sont 0,94003, 0,82312 et 0,49606. L'adsorption des *MC*, *AHA* et *Hh* sur le revêtement Ni-WC en milieu 0,1M HCl suit respectivement l'isotherme de temkin et de frumkin. L'énergie libre

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

standard a été calculée à partir de la constante d'adsorption K (équation V.6). Les données thermodynamiques obtenues pour les 3 inhibiteurs, avec l'isotherme de temkin et de frumkin, sont :

$K = 2,35 \text{ (L/g)}$, $\Delta G^\circ ads = -12,07 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le **MC**.

$K = 2,81 \text{ (L/g)}$, $\Delta G^\circ ads = -12,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le **AHA**.

$K = 4,34 \text{ (L/g)}$, $\Delta G^\circ ads = -13,58 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le **Hh**.

Les valeurs calculées de $\Delta G^\circ ads$ varient entre -12,07 et -13,85 kJ/mol, ce qui révèle la spontanéité du processus de physisorption de cet extrait sur la surface de revêtement Ni-WC.

V.4. Caractérisation des extraits des plantes inhibitrice par Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans les extraits en mesurant les vibrations des liaisons chimiques. Les extraits aqueux des plantes *Matricaria chamomilla*, *Artemisia herba-alba* et *Halimium halimifolia* présentent des bandes de longueur d'ondes variées selon le type de fonctionnalité. Les figures V (15-17) montrent les spectres IR des extraits.

V.4.1. *Matricaria chamomilla*

La figure V. 15 présente les spectres FT-IR de l'extrait de *Matricaria chamomilla* (MC) utilisé comme inhibiteur de corrosion. Notre analyse révèle que l'inhibition de corrosion résulte de l'adsorption de l'extrait sur la surface métallique.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

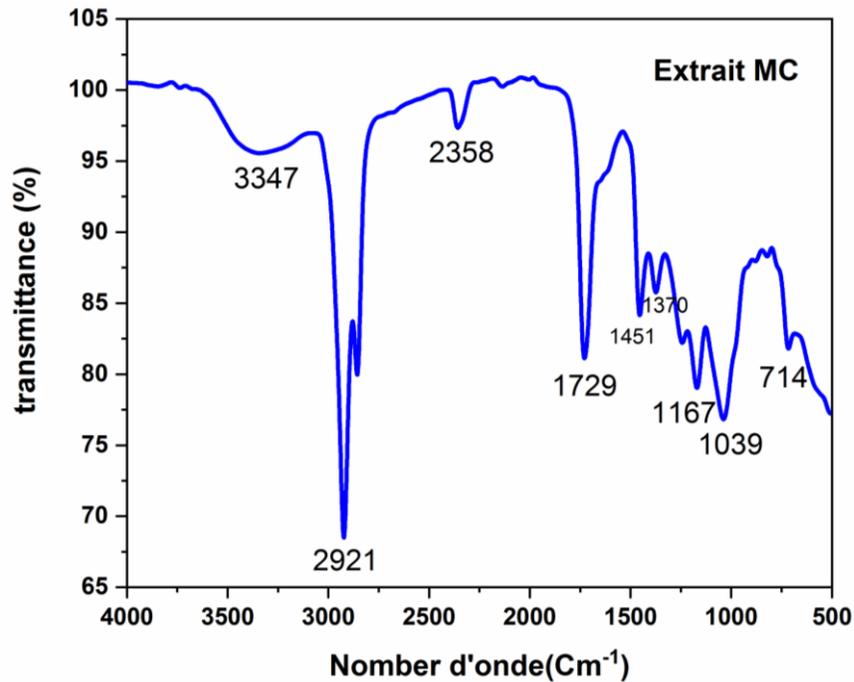


Figure V.15 : Spectre infra-rouge de l'extrait aqueux de MC.

Cette figure montre que les bandes d'absorption dans la région de 3600 et 3100 Cm^{-1} correspondent aux groupes hydroxyles OH [31]. Les deux pics 2921 et 2850 Cm^{-1} ont été attribués à des groupes C-H, La bande d'absorption à 1729 Cm^{-1} correspond à C=O méthoxyle ester (COOCH_3), En outre, le pic à 1451 Cm^{-1} pourrait être dû à la déformation de OH [32], Le pic à 1039 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement C-O.

V.4.2. Artemisia herba-alba

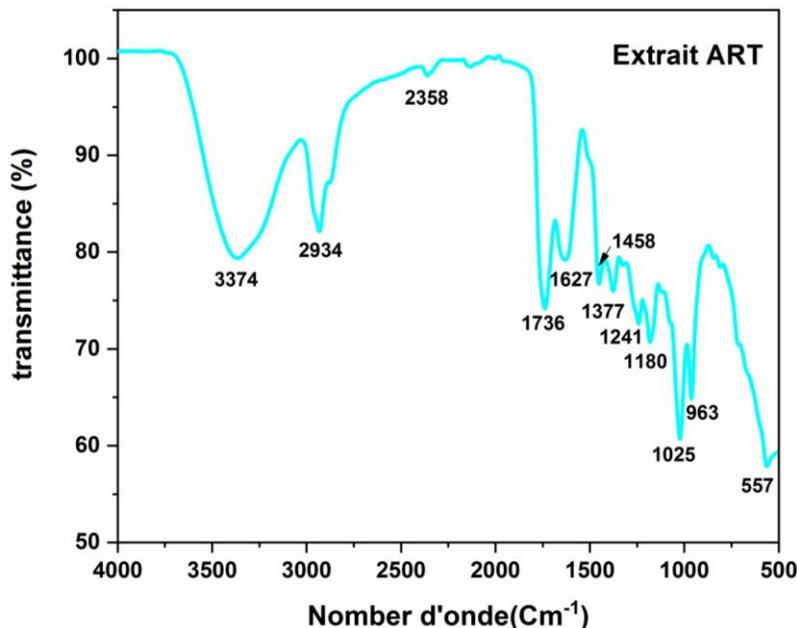


Figure V.16 : Spectre infrarouge de l'extrait aqueux d'ART.

Dans ce spectre **Figure V.16** plusieurs bandes peuvent être observées. La large bande détectée à 3374 cm^{-1} correspond à la vibration du groupe OH/N-H comme indiqué par Derfouf et al [33]. De même, la bande observée à 2934 cm^{-1} correspond au groupe C-H aromatique et/ou vinylique. Il convient de noter qu'il existe une autre bande faible à 2358 cm^{-1} qui suggère la présence d'une triple liaison du mode de vibration d'étirement C-C ou C-N, comme indiqué par Okba et al [34]. De plus, la bande de 1736 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement de la liaison C = O dans la fonction d'ester. L'intensité des bandes d'absorption liées à la liaison carbonyle et à la liaison C=C à 1627 cm^{-1} a été associée à la fonction d'alcène. De plus, il présente également une bande de vibration d'environ 1180 cm^{-1} et une onde de déformation de 1025 cm^{-1} qui sont liées au groupe C-C de l'alcane.

V.4.3. *Halimium halimifolia*

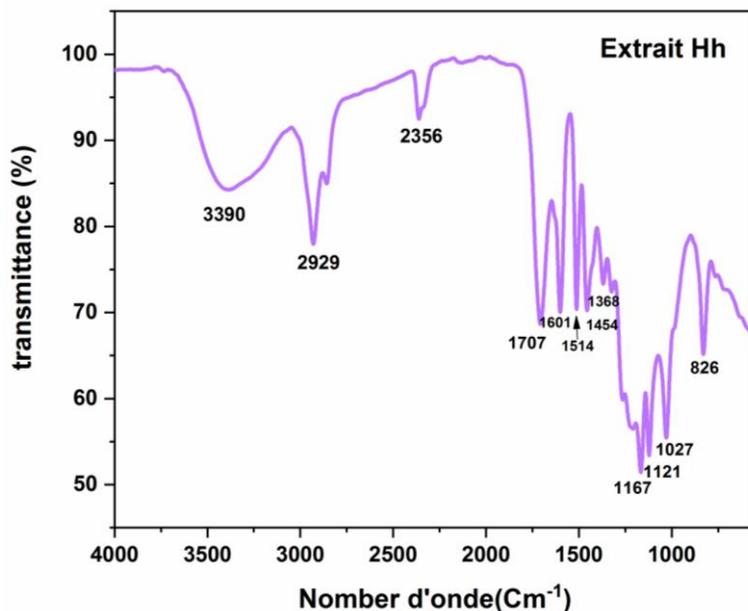


Figure V.17 : Spectre infrarouge de l'extrait aqueux de *Hh*.

La figure V.17 représente les bandes d'absorption dans IR de l'extrait de la *Halimium halimifolia* (*Hh*). L'analyse du spectre IR a montré que l'existence des bandes de vibration des liaisons OH à 3390 Cm⁻¹, des bandes de vibration C-H à 2929 Cm⁻¹. Un pic a été observé à 2356 cm⁻¹ peut être attribuée à la vibration de l'ester, La bande observée à 1707 cm⁻¹ correspondant à une bande de vibration de la liaison C = O du groupe ester.

Les figures V 15 à 17 présentent les spectres FT-IR des extraits de plantes utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Ces spectres révèlent la présence de groupes aromatiques, aldéhydiques et esters dans les extraits. Ces groupes fonctionnels sont capables de s'adsorber sur la surface métallique et de former une couche protectrice qui empêche la corrosion dans les milieux agressifs.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

V.5.Conclusion

Nous avons étudié les mécanismes d'inhibition de la corrosion du revêtement en milieu 3,5% NaCl et HCl 0,1 M par les extraits de trois plantes : *Matricaria chamomilla* (MC), *Artemisia herba alba* (AHA) et *Halimium halimifolia* (Hh). Nous avons analysé les résultats électrochimiques et thermodynamiques obtenus. Nous avons constaté que les extraits influencent les réactions cathodiques et anodiques selon leur concentration. Ils agissent donc comme des inhibiteurs mixtes. L'efficacité de l'inhibition croît avec la concentration des extraits, jusqu'à atteindre un maximum pour une concentration de 0,005g/L à 25 °C. L'extrait AHA se révèle plus performant que les extraits MC et Hh dans les deux milieux. L'adsorption des extraits sur la surface métallique est de type physique et suit différentes isothermes selon le milieu et l'extrait. En milieu 3,5% NaCl, les isothermes sont de temkin pour MC, de frumkin pour AHA et de Langmuir pour Hh. En milieu HCl 0,1 M, les isothermes sont de temkin pour MC et AHA et de frumkin pour Hh.

V.6. Références bibliographiques

- [1] H. A. Abdullah, R. A. Anae, A. A. Khadom, A. T. Abd Ali, A. H. Malik, and M. M. Kadhim, "Experimental and theoretical assessments of the chamomile flower extract as a green corrosion inhibitor for aluminum in artificial seawater," *Results Chem.*, vol. 6, no. May, p. 101035, 2023, doi: 10.1016/j.rechem.2023.101035.
- [2] M. Nasibi, D. Zaarei, G. Rashed, and E. Ghasemi, "Chamomile (*matricaria recutita*) extract as a corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 200, no. 3, pp. 367–378, 2013, doi: 10.1080/00986445.2012.709475.
- [3] X. Li, S. Deng, and H. Fu, "Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 302–309, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.09.036.
- [4] P. C. Okafor and Y. Zheng, "Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 850–859, 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.01.027.
- [5] A. Fawzy, M. Abdallah, I. A. Zaafarany, S. A. Ahmed, and I. I. Althagafi, "NU SC," *J. Mol. Liq.*, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.140.
- [6] K. Hu" snu" Gerengi, Schaefer and H. I. Sahin, "Journal of Industrial and Engineering Chemistry Corrosion-inhibiting effect of Mimosa extract on brass-MM55 corrosion," *engineering chemistry*, vol. 18, pp. 2204–2210, 2012, doi: 10.1016/j.jiec.2012.06.019.
- [7] L. Larabi and Y. Harek, "Effect of Iodide Ions on Corrosion Inhibition of Mild Steel," *Portugaliae Electrochimica Acta*, vol. 22, pp. 227–247, 2004.
- [8] Aboubakr M. Abdullah Muhsen A. M. El-Haddad, A. Bahgat Radwan, Mostafa H. Sliem, Walid M. I. Hassan, "Highly efficient eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 5 M HCl at elevated temperatures : experimental & molecular dynamics study," *Sci. Rep.*, pp. 1–15, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-40149-w.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

- [9] S. Martinez and M. Metikoš-Huković, "A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 33, no. 12, pp. 1137–1142, 2003, doi: 10.1023/B:JACH.0000003851.82985.5e.
- [10] M. Elayyachy, A. El Idrissi, and B. Hammouti, "New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 9, pp. 2470–2479, 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.09.016.
- [11] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, and M. Christov, "Frequency Dispersion of the Interfacial Impedance at Mild.PDF," pp. 2083–2089, 1996.
- [12] P. Li, J. Y. Lin, K. L. Tan, and J. Y. Lee, "Electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopic studies of the inhibition of mild steel corrosion in acids by cyclohexylamine," *Electrochim. Acta*, vol. 42, no. 4, pp. 605–615, 1997, doi: 10.1016/S0013-4686(96)00205-8.
- [13] A. Yurt, S. Ulutas, and H. Dal, "Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 2, pp. 919–925, 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.01.026.
- [14] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, and M. Christov, "AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 1, pp. 33–58, 2003, doi: 10.1016/S0010-938X(02)00072-0.
- [15] M. A. Ameer and A. M. Fekry, "Inhibition effect of newly synthesized heterocyclic organic molecules on corrosion of steel in alkaline medium containing chloride," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 20, pp. 11387–11396, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.071.
- [16] S. A. M. Refaey, F. Taha, and A. M. A. El-Malak, "Inhibition of stainless steel pitting corrosion in acidic medium by 2-mercaptobenzoxazole," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 236, no. 1–4, pp. 175–185, 2004, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.04.016.
- [17] A. C. Bastos, M. G. S. Ferreira, and A. M. Simões, "Comparative electrochemical studies

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

- of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 52, no. 4, pp. 339–350, 2005, doi: 10.1016/j.porgcoat.2004.09.009.
- [18] M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak, and M. G. S. Ferreira, “Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy,” *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 12, pp. 3368–3383, 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2005.05.040.
- [19] S. P. Harrington and T. M. Devine, “Analysis of Electrodes Displaying Frequency Dispersion in Mott-Schottky Tests,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 8, p. C381, 2008, doi: 10.1149/1.2929819.
- [20] T. Van Schaftinghen, C. Le Pen, H. Terry, and F. Hörzenberger, “Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel,” *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 17–18, pp. 2997–3004, 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.059.
- [21] D. Jero, “Analyse par spectroscopie d’impédance électrochimique de la formation d’une barrière d’amines filmantes pour l’inhibition de la corrosion des aciers au carbone” these doctorat ,université toulouse ,2023.
- [22] H. B. Ladouani, “Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène Option,”these doctorat ,université frères mentouri , 2011.
- [23] U. Eduok, E. Inam, S. A. Umoren, and I. A. Akpan, “Chemical and spectrophotometric studies of naphthol dye as an inhibitor for aluminium alloy corrosion in binary alkaline medium,” *Geosystem Eng.*, vol. 16, no. 2, pp. 146–155, 2013, doi: 10.1080/12269328.2013.803708.
- [24] U. M. Eduok and M. M. Khaled, “Corrosion protection of non-alloyed AIAI 316L concrete steel metal grade in aqueous H₂SO₄: Electroanalytical and surface analyses with Metiamide,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 68, pp. 285–290, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.06.073.
- [25] U. M. Eduok and M. Khaled, “Corrosion inhibition for low-carbon steel in 1 M H₂SO₄ solution by phenytoin: evaluation of the inhibition potency of another ‘anticorrosive drug,’”

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

- Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 9, pp. 6309–6324, 2015, doi: 10.1007/s11164-014-1741-3.
- [26] B. C. Souad and H. Ahmed, “EasyChair Preprint Adsorption and Inhibitory Effect of Artemisia Herba Alba Essential Oil on Corrosion of 304 Stainless Steel in Acid Medium,” EasyChair preprints are intended for rapid,2023.
- [27] A. B. Yamen Ouchelli1, Nacera Dahmani-Hamzaoui, Yassine Addi, Nacer Hechiche, “CHEMICAL CHARACTERIZATION OF VOLATILE EXTRACT OF ARTEMISIA HERBA-ALBA AND STUDY OF ITS ANTIOXIDANT, ANTIMICROBIAL AND ANTIFUNGAL ACTIVITIES AND ITS INHIBITIONORY EFFECT ON CORROSION OF ALUMINUM IN HYDROGEN CHLORIDE SOLUTION,”*microbiology, biotechnology and food sci*,vol.11,no.4, pp. 1–8, 2022.
- [28] X. Li, S. Deng, and H. Fu, “Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 6, pp. 1344–1355, 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.03.023.
- [29] E. S. Ferreira, C. Giacomelli, F. C. Giacomelli, and A. Spinelli, “Evaluation of the inhibitor effect of l -ascorbic acid on the corrosion of mild steel,” vol. 83, pp. 129–134, 2004, doi: 10.1016/j.matchemphys.2003.09.020.
- [30] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayat Kashani, A. Mosavizadeh, E. E. Oguzie, and M. R. Jalali, “Silybum marianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0M HCl,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 3217–3227, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.12.002.
- [31] A. Slavov, N. Yantcheva, and I. Vasileva, “Chamomile Wastes (Matricaria chamomilla): New Source of Polysaccharides,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 10, p. 2583-2594, 2019, doi: 10.1007/s12649-018-0270-5.
- [32] K. Nasr, M. Fedel, K. Essalah, F. Deflorian, and N. Souissi, “Experimental and theoretical study of Matricaria recutita chamomile extract as corrosion inhibitor for steel in neutral chloride media,” *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 65, no. 3, pp. 292–309, 2018.

Chapitre V : L'effet des inhibiteurs organiques sur le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-WC

- [33] D.-T. Houaria, "Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M," these doctorat ,université telemcene , 2019.
- [34] O. Louafi, A. Khelef, S. Zeroual, S. E. Laouini, and M. L. Tedjani, "Effect of Nickel Nitrate Concentration on the Size of Nickel Oxide Nanoparticles Bio - synthesized by Artemisia herba - alba Aqueous Leaves Extract and Improving Their Antioxidant Activities," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 32, no. 3, pp. 1116–1128, 2022, doi: 10.1007/s10904-021-02152-5.

Conclusion générale

Le but principal de cette thèse était d'élaborer des revêtements composites à matrice métallique permettant d'améliorer les propriétés mécanique, anticorrosion de la matrice de nickel pur et Ni-WC par la méthode d'électrodéposition sur des substrat de cuivre d'une part, et d'autre part, d'évaluer les propriétés inhibitrices d'un composé naturel, proposé pour utiliser comme inhibiteur de corrosion, qui n'a aucun impact négatif sur l'environnement et la santé humaine.

Le premier objectif de ce travail a été de mieux comprendre le comportement à la corrosion du substrat de cuivre en milieu 3.5% NaCl et 0.1M d'acide chlorhydrique pour ensuite évaluer les propriétés de surface, la résistance à la corrosion...etc. Le revêtement est élaboré en se basant sur des conditions expérimentales optimales fixées par une étude préliminaire.

- Revêtement Ni pur ;
- Revêtement Ni pur, synthétisé en présence SDS ;
- Revêtement Ni pur, électrodéposé en présence les deux additifs SDS et BD ;
- Revêtement Ni + 1g/l WC, électrodéposé en absence et en présence de SDS seulement et (SDS +BD) ;
- Revêtement Ni + WC, dans cette partie nous avons examiné l'influence des différentes concentrations de renfort WC de à 1 jusqu' 5g/l.

Le travail expérimental a été mené moyennant les différentes techniques analytiques : Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Spectroscopie à Energie Dispersive (EDS), Diffraction des Rayons X (DRX), la microdureté, la rugosité et l'épaisseur ainsi que, les méthodes électrochimiques stationnaires (polarisation potentiodynamique) et transitoire (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique SIE).

Les inhibiteurs utilisé sont à base de l'extrait de trois plantes : *Matricaria chamomilla* (MC), *Artemisia Herba Alba* (AHA) et *Halimium halimifolia* (Hh). Ces plantes sont connues pour leurs vertus médicinales et peuvent être une source d'inhibiteurs non toxique et respectueux de l'environnement. Ces composés contiennent différents groupes fonctionnels tels que carbonyle, amine et hydroxyle avec des atomes N, O, C et des noyaux aromatiques.

Le choix de ces composés s'est basé sur trois critères essentiels à savoir, la richesse en composants antioxydants, l'abondance dans la nature et le faible coût économique.

Nous avons étudié les propriétés des trois inhibiteurs et l'étude de l'effet de la concentration des inhibiteurs sur le taux d'inhibition de la corrosion de revêtement dans les deux milieux NaCl et HCl. Cette étude a été réalisée par les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique).

La microscopie électronique à balayage a montré que la couche de nickel est uniforme et recouvre la totalité de la surface de cuivre. L'ajout des additives organiques (SDS et BD) conduit à la diminution de la taille des grains, les pores et les joints des grains. Les revêtements composites Ni-WC électrodéposés à différentes concentrations des particules solide WC ont montré une influence énorme sur la morphologie de revêtement (forme et taille des grains). La microanalyse EDS effectuée pour les différents types de dépôts élaborés a confirmé d'une part que la matrice métallique est constituée essentiellement du nickel, et d'autre part, le taux d'incorporation des particules dispersées dans la matrice sont combinées avec la matrice et atteignent la valeur la plus élevée (41,02 % en poids) à 2 g/l de WC.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des revêtements électrodéposés de nickel (Ni), en présence de divers additifs, a révélé une structure cristalline bien définie, de nature cubique. Le dépôt de nickel pur a montré des orientations préférentielles des pics aux plans (011), (200) et (311). Lors du dépôt avec l'ajout de l'additif SDS, on a observé une diminution significative des intensités des pics. Cette diminution est probablement due à une structure plus compacte par rapport aux autres dépôts. Le taux d'incorporation de 1 g/l de carbure de tungstène (WC) a été marqué par des pics intenses aux plans WC (200) et W(110). Dans le cas du revêtement composite Ni-1g/L WC, presque aucun changement n'a été observé, à l'exception de l'intensité du pic WC en présence de BD.

On a également observé que, dans le cas du revêtement Ni-WC, les intensités des pics de nickel (Ni) diminuaient considérablement avec l'augmentation de la concentration des particules solides. En parallèle, les pics associés au carbure de tungstène (WC) augmentaient proportionnellement à la quantité de particules solides ajoutée (5 g/l) 1. Cette variation des intensités des pics reflète les interactions complexes entre les deux matériaux et peut avoir des implications importantes pour les propriétés du revêtement final.

Les mesures des propriétés mécanique (la dureté, l'épaisseur, la rugosité) présenté que la microdureté sur les différents revêtements électrodéposés ont montré que ces derniers possèdent une bonne dureté et bonne rugosité, qui augmente avec l'addition des additifs et la concentration de WC dispersées dans la matrice métallique. Ainsi, l'épaisseur

de revêtement composite à matrice métallique Ni-WC et presque double de l'épaisseur de dépôt Ni. Cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement qui a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques des revêtements.

Les tests de la corrosion réalisés pour les différents revêtements électrodéposés dans les milieux (3,5%NaCl et 0,1M HCl), par la technique de polarisation potentiodynamique ont montré que la densité de courant diminue en présence des additifs et aussi avec l'ajout des 1g/l de particule solide (WC).

L'incorporation de différentes concentrations de WC dans la matrice métallique diminue encore la densité de courant de corrosion dans les deux électrolytes. La meilleure valeur trouvée de la densité de courant de corrosion était pour une concentration de 4g/l dans le milieu 3,5%NaCl et 1g/l dans le milieu 0,1M HCl. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont montré un léger déplacement du potentiel de corrosion E_{corr} vers des valeurs négatives. Cette résistance a été attribuée à la formation des couches barrières.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration plus élevée de 0,005g/L pour les trois inhibiteurs dans les deux milieux. A partir des résultats électrochimiques des courbes de polarisation, nous avons montré que les mécanismes d'action des trois inhibiteurs agissent principalement comme des inhibiteurs mixtes avec prédominance anodiques. Les résultats ont montré que l'efficacité de l'inhibiteur organique (AHA) est le meilleur inhibiteur par rapport les deux autres. Néanmoins, une bonne efficacité de l'inhibiteur de AHA à 0,005g/L = 99,92% pour le milieu 3,5% NaCl, et 99,17% pour le milieu 0,1M HCL. Les courbes de polarisation ont montré une diminution de la densité de courants de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

Les diagrammes d'impédance électrochimiques pour l'addition des additifs (SDS, BD), différentes concentrations de WC et les différentes concentrations des trois inhibiteurs ont été étudiés. Généralement, ces diagrammes ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations d'inhibiteurs étudiés. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges à l'interface métal/électrolyte. L'amplitude des diagrammes est affectée par la variation de la concentration, en effet, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration et la résistance de transfert de charge augmente jusqu'à la concentration optimale.

Finalement, Cette étude nous a permis de reconnaître l'inhibiteur de corrosion AHA comme inhibiteur organique et non toxique, il possède les avantages d'être un bon inhibiteur grâce à son usage non dangereux et économique.

Perspectives

Afin d'améliorer les différentes propriétés des revêtements composites Ni-WC, on explore quelques perspectives futures basées sur cette étude :

1- Optimisation des revêtements composites : Poursuivez les investigations pour améliorer davantage les propriétés mécaniques et anticorrosion des revêtements Ni pur et Ni-WC. L'exploration des différentes combinaisons de matériaux, de concentrations et de méthodes de dépôt pour obtenir des performances optimales.

2- Applications industrielles : L'évaluation de la faisabilité de l'utilisation de ces revêtements dans des applications industrielles spécifiques. Par exemple, dans l'industrie automobile, aéronautique ou de l'énergie.

3- Caractérisation avancée : L'approfondissement de ces études en utilisant des techniques de caractérisation plus avancées, telles que la microscopie à force atomique (AFM) ou la spectroscopie de photoélectrons X (XPS)...etc.

4- Etude des interactions avec l'environnement : L'exploration de l'interaction de ces revêtements avec des environnements réels, tels que l'exposition à des agents corrosifs spécifiques ou des conditions de température et d'humidité variables.

5- Développement de nouveaux inhibiteurs : Poursuivre ces recherches sur les inhibiteurs à base d'extraits de plantes. L'identification d'autres composés naturels prometteurs et l'évaluation de leur efficacité dans la protection contre la corrosion.

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'élaborer des revêtements composites à matrice métallique (CMM) pour améliorer les propriétés mécaniques et anticorrosion du nickel pur et du Ni-WC, et évaluer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion naturelle. La méthode d'électrodéposition a été utilisée pour préparer les revêtements de Ni pur, Ni + additifs (SDS et BD), Ni-WC+ additifs (SDS et BD) et Ni- différents concentration WC. Les propriétés des films ont été étudiées par MEB, EDS, DRX, microdureté, rugosité, épaisseur, polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les extraits de plantes *Matricaria chamomilla*, *Artemisia Herba Alba*, *Halimium halimifolia* ont été utilisés comme inhibiteurs naturels de corrosion. Les résultats ont montré que les revêtements composites Ni-WC présentent une meilleure résistance à la corrosion que le nickel pur. L'inhibiteur AHA (extrait d'*Artemisia Herba Alba*) est le plus efficace, avec une inhibition de 99,92% dans NaCl 3,5% et 99,17% dans HCl 0,1M. Les mécanismes d'action des inhibiteurs sont de type mixte avec prédominance anodique.

Mots clés : Revêtements composites, Matrice métallique, Nickel, WC, Inhibiteur, Corrosion.

ملخص

هدف هذه الأطروحة هو تطوير طبقة مركب ذات مصفوفة معدنية (CMM) لتحسين الخصائص الميكانيكية ومقاومة التآكل، وتقييم فعالية مثبطات التآكل الطبيعية. تم استخدام طريقة الطلاء الكهربائي لتحضير الطلاءات Ni النقي، Ni + additifs (SDS et BD)، Ni-WC + additifs (SDS et BD) و Ni-WC·BD. تم دراسة خصائص الطبقات باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)، تحليل الطاقة المنتشرة (EDS)، تفرغ الأشعة السينية (DRX)، الصلادة، الخشونة، السمك، والتأرجح الكهروكيميائي البوتنشيومي، وطيفية الانتشار الكهروكيميائي (SIE). المستخلصات السائلة للنباتات *Matricaria chamomilla*، *Artemisia Herba Alba*، و *Halimium halimifolia* تم استعمالها كمثبطات طبيعية للتآكل. أظهرت النتائج أن الطلاءات المركبة Ni-WC تظهر مقاومة أفضل للتآكل من النيكل النقي. المثبط AHA (مستخلص *Artemisia Herba Alba*) هو الأكثر فعالية، حيث يبلغ معدل التثبيط 99.92% في NaCl 3.5% و 99.17% في HCl 0.1M. آليات عمل المثبطات هي من النوع المختلط مع تفوق مهبطي.

الكلمات المفتاحية: طلاءات مركبة، مصفوفة معدنية، نيكل، كربيد، مثبط، تآكل