

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 août 1955 -SKIKDA

Faculté de Technologie

Département de Pétrochimie



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie Pétrochimique

Spécialité : Génie Pétrochimique

: Thème

Influence d'un antioxydant sur les propriétés
biomédical de l'acier inoxydable

Réalisé par :

Mr. Saci Fouad

Encadré par :

Dr. Atmani DJamila

Dr. Ferkous Hana

Année Universitaire 2022/2023

Dédicace

Dieu soit loué, qui nous a guidés vers cela, et nous n'aurions pas réussi sans lui, Je dédie ce travail avec beaucoup de respect :

A ma chère mère, son soutien constant, sa tendresse, ses conseils, et surtout ses prières et ses supplications. La leçon la plus importante que j'ai apprise d'elle est la patience.

À mon cher père, qui est toujours là pour la famille, ses encouragements et son sacrifice pour que rien n'enraye la progression de mes études. La leçon la plus importante que j'ai apprise de lui était le respect.

À mes frères adorés Chamse addine, Tadj addine, Shaima, Nadjla, Maisa et Roaya représentent pour moi un énorme soutien dans toute ma vie. Et toute la grande famille.

Je présente cette réussite en particulier aux deux amis Cheriet Sami et Zakaria Khelfa, et en général aux chers et compagnons du chemin, Natour Hamza et Rameli Dhirar, et tous amis sans exception.

Puisse Allah vous donne, santé, bonheur et succès,

Remerciement

Les travaux présentés dans cette recherche ont été réalisés au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA).

A Madame Atmani DJamila, j'adresse mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et accepté la charge de m'encadrer. Je tiens également à lui exprimer ma gratitude pour les moments passés avec elle. La disponibilité de ses efforts, sa rigueur scientifique, son enthousiasme et ses précieux conseils m'ont permis de travailler dans les conditions les plus favorables. La confiance qu'elle m'a accordée m'a permis d'avancer et de mieux comprendre les différents aspects de la recherche scientifique. Avec toute ma reconnaissance et mon respect.

Je tiens également à remercier le Centre de développement des technologies avancées et tous ses employés pour l'opportunité qui m'a été donnée d'apprendre et de me développer dans le domaine de la recherche scientifique.

J'adresse tous mes remerciements et ma gratitude à Madame Ferkous Hana pour sa bonne gestion, son bon traitement, son cœur généreux et ses encouragements constants. Avec tout mon respect et mon appréciation.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de cette recherche.

Résumé

La formation de films poreux à la surface de l'acier inoxydable médical 304 a été étudiée par le procédé d'anodisation dans un électrolyte organique en présence d'acide, afin de suivre l'effet de différentes concentrations d'extraits de granules de *Nigella sativa* L (0,1 g/l 0,2 g/l 0,3 g/l) en tant qu'additifs sur la qualité des surfaces formées dans le processus d'anodisation. Des analyses structurales des surfaces avant et après le processus avec et sans additifs ont été réalisées par DRX, FTIR, AFM et MEB. Il a été démontré que l'extrait de *Nigella sativa* modifie la microstructure de surface de l'acier inoxydable, ce qui peut affecter l'épaisseur de la couche de bloc d'oxyde. Il contribue également à la formation de surfaces poreuses avec une rugosité modérée. D'autre part, des analyses électrochimiques des surfaces ont été menées en observant les courbes de potentiel libre et de polarisation. Nous avons constaté que les extraits de *Nigella sativa* L contribuent clairement à améliorer l'efficacité de l'acier inoxydable. surfaces contre la corrosion dans les milieux biologiques.

Mots clés :

l'acier inoxydable, films poreux, anodisation, *Nigella sativa* L, structurales, DRX, FTIR, AFM, MEB, électrochimiques, potentiel libre, polarisation.

Abstract

The formation of porous films on the surface of 304 medical stainless steel was studied using the anodizing process in an organic electrolyte in the presence of acid, in order to monitor the effect of different concentrations of *Nigella sativa* L granule extracts (0, 1 g/l 0.2 g/l 0.3 g/l) as additives on the quality of surfaces formed in the anodizing process. Structural analyses of surfaces before and after the process with and without additives were carried out by XRD, FTIR, AFM and SEM. *Nigella sativa* extract was shown to modify the surface microstructure of stainless steel, which can affect the thickness of the oxide block layer. It also contributes to the formation of porous surfaces with moderate roughness. In addition, electrochemical analyses of the surfaces were carried out by observing the free potential and polarization curves. We found that *Nigella sativa* L extracts clearly contribute to improving the effectiveness of stainless steel surfaces against corrosion in biological environments.

Keywords :

stainless steel, porous films, anodizing, Nigella sativa L, Structural, XRD, FTIR, AFM, BEM
electrochemical, free potential, polarization

ملخص

تمت دراسة تكوين الأغشية المسامية على سطح 304 من الفولاذ المقاوم للصدأ الطبي باستخدام عملية الأنودة في إلكتروليت عضوي في وجود الحمض ، وذلك لرصد تأثير التركيزات المختلفة لمستخلصات حبيبات حبة البركة (0.1 جم / لتر. 0.2 جم / لتر 0.3 جم / لتر) كإضافات على جودة الأسطح المتكونة في عملية الأنودة. تم إجراء التحليلات الهيكلية للأسطح قبل وبعد العملية مع وبدون إضافات بواسطة XRD و FTIR و AFM و MEB. أظهر مستخلص حبة البركة أنه يساهم في تعديل البنية المجهرية السطحية للفولاذ المقاوم للصدأ ، والتي يمكن أن تؤثر على سمك طبقة كتلة الأكسيد. كما أنه يساهم في تكوين أسطح مسامية ذات خشونة معتدلة. بالإضافة إلى ذلك ، تم إجراء التحليلات الكهروكيميائية للأسطح من خلال مراقبة منحنيات الجهد الحر والاستقطاب. وجدنا أن مستخلصات حبة البركة تساهم بوضوح في تحسين فعالية أسطح الفولاذ المقاوم للصدأ ضد التآكل في البيئات البيولوجية.

الكلمات المفتاحية :

الفولاذ المقاوم للصدأ، الأغشية المسامية، الأنودة، حبة البركة، الهيكلية، XRD، FTIR، AFM، MEB، الكهروكيميائية، الجهد الحر، الاستقطاب.

Tableaux des matières

| | |
|------------------------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
|------------------------------------|---|

Chapitre I. Généralités sur l'acier inoxydable et la corrosion

| | |
|---|----|
| Introduction | 3 |
| I.1. Notion générale sur l'acier inox | 3 |
| I.1.1. Composition et structure des aciers inoxydables..... | 3 |
| I.1.2. Désignation des aciers inoxydables | 3 |
| I.1.3. Les types de l'acier inoxydable | 4 |
| I.1.3.1. Aciers inoxydables martensitiques..... | 4 |
| I.1.3.2. Aciers inoxydables ferritiques..... | 4 |
| I.1.3.3. Aciers inoxydables austénitiques | 5 |
| I.1.3.4. Aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)..... | 5 |
| I.1.4. Rôle des éléments d'addition | 6 |
| I.1.4.1. Le chrome | 6 |
| I.1.4.2. Le carbone..... | 6 |
| I.1.4.3. Le nickel..... | 6 |
| I.1.4.4. Molybdène (Mo) | 7 |
| I.1.4.5. Autres éléments | 7 |
| I.1.5. Les diagrammes d'équilibre des aciers inoxydables | 8 |
| I.1.5.1. Système fer-chrome | 8 |
| I.1.5.2. Système fer-chrome-nickel | 9 |
| I.1.5.3. Diagramme de Shaeffler | 10 |
| I.1.6. Caractéristiques des aciers inoxydables..... | 11 |
| I.1.7. Domaine d'application des aciers inox..... | 12 |
| I.1.7.1. Utilisation de l'acier inoxydable dans le domaine biomédical | 13 |
| I.2. Notions générale sur la corrosion des aciers inoxydables..... | 14 |
| I.2.1. Facteur de corrosion | 15 |
| I.2.2. Mécanisme électrochimique de la corrosion | 15 |
| I.2.3. La corrosion des aciers inoxydables | 17 |
| I.2.4. Les Différentes formes de corrosion qui affectent les aciers inoxydables | 17 |
| I.2.4.1. Corrosion généralisée (uniforme) | 18 |
| I.2.4.2. Corrosion localisée..... | 18 |

| | |
|---|----|
| I.2.4.3. Corrosion par piqûres..... | 18 |
| I.2.4.4. La corrosion caverneuse..... | 19 |
| I.2.4.5. La corrosion intergranulaire (IGC) | 20 |
| I.2.4.6. Corrosion sous contrainte (CSC) | 21 |
| I.2.4.7. Corrosion galvanique | 22 |
| I.2.5. Protection des aciers contre la corrosion | 22 |
| I.2.5.1. Protection par Revêtements | 23 |
| I.2.5.1.1. Revêtements organiques..... | 23 |
| I.2.5.1.2. Revêtements métalliques..... | 24 |
| I.2.5.1.3. Couches de conversion..... | 24 |
| I.2.6. Techniques expérimentales pour l'étude de la corrosion | 26 |
| I.2.6.1. Potentiel de corrosion | 26 |
| I.2.6.2. Méthodes de contrôle électrochimique | 26 |
| I.2.6.2.1. Courbes potentiodynamiques | 26 |
| I.2.6.2.2. Evolution de la résistance de polarisation (R_p) | 27 |
| I.2.6.2.3. Méthode d'impédance | 27 |
| Conclusion..... | 28 |

Chapitre II. Traitement de surface de l'acier inoxydable

| | |
|---|----|
| Introduction | 29 |
| II.1. Notions générales sur l'anodisation | 29 |
| II.1.1. Principe de l'anodisation..... | 29 |
| II.1.2. Mécanisme réactionnel..... | 30 |
| II.2. Généralité sur le <i>Nigella sativa</i> | 31 |
| II.2.1. Description botanique de <i>Nigella sativa</i> L | 32 |
| II.2.2. Classification scientifique de la plante | 33 |
| II.2.3. Composition chimique | 33 |
| II.2.4. Activité antioxydante de <i>Nigella sativa</i> | 34 |
| II.2.5. Techniques d'Extraction d'huile de <i>N. sativa</i> | 35 |
| II.2.5.1. L'hydrodistillation | 35 |
| II.2.5.2. Extraction par solvants organiques (soxhlet)..... | 36 |
| II.2.5.3. La macération | 37 |
| Conclusion..... | 38 |

Chapitre III. Techniques expérimentales et de caractérisation

| | |
|---|----|
| Introduction | 39 |
| III.1. Matériaux utilisés..... | 39 |
| III.1.1. Préparation des échantillons | 39 |
| III.1.2. précédé et matériel végétal utilisé..... | 40 |
| III.1.3. Elaboration des couches anodiques | 40 |
| III.2. Techniques de caractérisation | 41 |
| III.2.1. Diffraction de Rayons X (XRD) | 42 |
| III.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) | 43 |
| III.2.3. Microscope à balayage électronique (MEB)..... | 45 |
| III.2.4. Microscope à force atomique (MFA)..... | 46 |
| III.2.5. Techniques de caractérisation électrochimique | 48 |
| III.2.5.1. Les techniques stationnaires | 48 |
| III.2.5.1.1. l'évolution du potentiel en fonction du courant (Tafel)..... | 48 |
| III.2.5.2. Montage expérimental de la caractérisation électrochimique | 50 |
| Conclusion..... | 52 |

Chapitre IV. Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| Introduction | 53 |
| IV.1. Caractérisation structurale et morphologique..... | 53 |
| IV.1.1. Analyse par La diffraction de rayon X | 53 |
| IV.1.2. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier..... | 54 |
| IV.1.3. Analyse par Le microscope à force atomique (AFM) | 57 |
| IV.1.4. Analyse par microscope électronique à balayage | 58 |
| IV.2. Caractérisation électrochimique | 60 |
| IV.2.1. suivie du potentiel libre | 60 |
| IV.2.2. les courbes de polarisation..... | 61 |
| Conclusion..... | 63 |
| Conclusion générale | 64 |
| Les Références | 67 |

Liste des figures

| Figure | Titre | Page |
|---------------------|--|-------------|
| Figure I.1 | Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome, d'après Bain et Aborn. | 8 |
| Figure I.2 | Coupes du diagramme ternaire fer-chrome-nickel. | 10 |
| Figure I.3 | Diagramme de Shaeffler pour les aciers inoxydables. | 11 |
| Figure I.4 | Mécanisme de passivation d'un acier inoxydable. | 11 |
| Figure I.5 | Corrosion métallique du fer dans une eau neutre aérée. | 16 |
| Figure I.6 | (a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme. (b) La localisation d'une des demi-réactions génère une corrosion localisée. | 18 |
| Figure I.7 | Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable austénitique Cr ₁₈ -Ni ₁₀ . | 19 |
| Figure I.8 | Corrosion caverneuse inox. | 20 |
| Figure I.9 | La corrosion intergranulaire (IGC). | 21 |
| Figure I.10 | Corrosion sous contrainte. | 21 |
| Figure. I.11 | La série galvanique des métaux. | 22 |
| Figure I.12 | Exemple du diagramme de Nyquist et de Bode. | 28 |
| Figure II.1 | Schéma de principe de la pile d'anodisation. | 30 |
| Figure II.2 | Modèle de la couche d'oxyde. | 31 |
| Figure. II.3 | Nigella sativa. | 32 |
| Figure II.4 | Classification scientifique de N. sativa. | 33 |
| Figure II.5 | Principaux constituants de la graine de Nigella sativa. | 34 |
| Figure II.6 | Technique de l'hydrodistillation. | 36 |
| Figure II.7 | Technique de Soxhlet. | 37 |
| Figure II.8 | Technique de macération. | 38 |

| | | |
|----------------------|---|----|
| Figure III.1 | Filtration de l'extrait. | 40 |
| Figure.III.2 | Dispositif expérimental. | 41 |
| Figure III.3 | Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d. | 42 |
| Figure III.4 | Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X. | 43 |
| Figure III.5 | Schéma de principe d'un spectromètre FTIR. | 44 |
| Figure III.6 | Représentation schématique du MEB. | 45 |
| Figure III.7 | Les principaux éléments d'un microscope à force atomique. | 46 |
| Figure III.8 | Montage de l'appareil de l'AFM. | 47 |
| Figure III.9 | Détermination du potentiel de corrosion par la méthode de Tafel. | 49 |
| Figure III.10 | Le dispositif expérimental utilisé. | 50 |
| Figure III.11 | La cellule électrochimique utilisé. | 51 |
| Figure IV.1 | Spectres DRX de l'acier en présence et absence d'additif. | 53 |
| Figure IV.2 | Spectres de transmission IRTF de l'extrait de nigelle sativa et de gel (électrolyte). | 55 |
| Figure IV.3 | Spectres de transmission IRTF de la surface de l'acier inoxydable avant et après l'anodisation en présence et absence d'additif. (a) non anodisé, (b) anodisé en absence d'additif, (c, d, e) avec additifs 0.1g /l, 0.2g /l et 0.3g /l successivement. | 56 |
| Figure IV.4 | Images MFA 3-D des échantillons (a) non anodisé, (b) anodisé en absence d'additif, (c, d, e) avec additifs 0.1g /l, 0.2g /l et 0.3g /l successivement. | 57 |
| Figure IV.5 | Images MEB des échantillons anodisés en absence et présence de l'additif (a) sans additifs, (b.c.d) avec additifs 0.1g /l , 0.2g /l et 0.3g /l successivement. | 59 |
| Figure IV.6 | Suivi du potentiel libre de l'acier inoxydable avant et après l'anodisation avec et sans additifs. | 61 |
| Figure IV.7 | Courbes de polarisation de l'acier inoxydable avant et après l'anodisation avec et sans additifs. | 62 |

Liste des tableaux

| Tableau | Titre | Page |
|----------------------|--|-------------|
| Tableau I.1 | Les Variétés allotropiques du fer et structures correspondantes. | 8 |
| Tableau I.2 | Principaux critères techniques, pour les principales applications. | 13 |
| Tableau I.3 | Facteurs de la corrosion. | 15 |
| Tableau III.1 | Composition chimique de l'alliage d'acier inoxydable 304. | 39 |
| Tableau III.2 | Paramètres opératoires. | 41 |
| Tableau III.3 | La composition ionique de la soluté. | 51 |
| Tableau IV.1 | Rugosité de surface de l'acier inoxydable (RMS). avant et après l'anodisation. | 58 |
| Tableau IV.2 | Données électrochimiques de la surface de l'acier inoxydable avant et après le traitement, déterminées à partir de polarisation. | 63 |

Liste de notations et abréviations

EN : Le norme Européenne.

AISI : Institut américain du fer et de l'acier (American Iron and Steel Institute).

Phase α : Les éléments de structure alphas.

Phase γ : Les éléments de structure gammagènes.

A : Masse atomique du métal exprimé en gramme/mole.

i_c : Densité de courant de corrosion en A/cm².

n : Valence du métal.

F : Faraday exprimé en Coulomb.

Rms : Rugosité de surface.

ρ : Masse volumique exprimée en g/cm³

R_p : La résistance de polarisation.

SIE : La spectroscopie d'impédance électrochimique.

E_{corr} : Le potentiel de corrosion.

i_{corr} : Densité de courant de corrosion.

v_{corr} : La vitesse instantanée de corrosion.

β_a, β_c : Les pentes de Tafel anodique et cathodique.

ECS : Electrode de calomel saturé.

MEB : Microscope électronique à balayage.

AFM : Le microscope à force atomique.

XRD : La diffraction de rayon X.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

$d(hkl)$: Distance inter réticulaire du plan cristallographique correspondant, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réfraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

ET : L'électrode de travail.

ER : L'électrode de référence.

CE : La contre-électrode.

OCP : Potentiel de circuit ouvert.

Introduction générale

Introduction générale

L'acier inoxydable, appelé "métal miracle", est utilisé dans de nombreuses applications, allant des articles ménagers quotidiens aux applications biomédicales sophistiquées. La combinaison unique de la résistance à la corrosion et de la conservation de la solidité dans une gamme de températures, de la cryogénie à la haute température, est à l'origine de l'augmentation spectaculaire de l'utilisation de l'acier inoxydable. Les découvertes de l'acier inoxydable remontent au début des années 1900 et sont toujours très demandées dans l'industrie. Les recherches ultérieures sur la composition, les propriétés structurelles et le rôle des éléments d'alliage ont conduit à la découverte de diverses catégories d'acier inoxydable adaptées à des applications spécifiques [1].

La détérioration d'un matériau à la suite d'une interaction entre l'environnement et le matériau définit un processus connu sous le nom de corrosion. Le matériau qui se corrode et l'environnement influencent tous deux le temps de réaction du processus de corrosion[2]. Les aciers inoxydables se recouvrent d'un film d'oxyde protecteur, très mince à la surface de l'alliage métallique leur conférant une bonne résistance à la corrosion. Cette couche passive mesure 1 à 3 nanomètres d'épaisseur. La couche passive est stable, mais dans certaines conditions seulement. Cependant, la stabilité et les propriétés protectrices des films d'oxydes relèvent plutôt de facteurs structuraux et cinétiques. Les éléments d'alliage comme le chrome améliorent la stabilité de ces films. Quand un choc a lieu dans un milieu particulièrement agressif, l'acier inoxydable perd localement sa passivité, et dans ce cas, devient susceptible de se corroder [3].

Les traitements et les revêtements des surfaces impliquent une modification structurale superficielle des pièces et vise soit à protéger contre la corrosion soit à leurs attribuer d'autres propriétés ; telles que l'amélioration de l'aspect, la modification de la conductibilité électrique et thermique...etc. Le traitement le plus couramment utilisé est l'anodisation. C'est un traitement de conversion de la surface du substrat. Elle s'effectue dans différents électrolyte et sous l'influence des différents facteurs. C'est dans ce contexte que notre travail s'inscrit, par la modification de la surface de l'acier inoxydable 304 dans un électrolyte organique en présence d'un extrait de plante de *Negilla Sativa L.* connu pour ses différentes propriétés.

Notre mémoire est divisé en quatre chapitre, le premier chapitre consiste à définir des généralités sur l'acier inoxydable et explique le phénomène de corrosion. Dans le deuxième chapitre on va donner un aperçu sur l'anodisation et son principe, on parlera du mécanisme mise en jeux, suivie de quelques informations sur la plate et son origine et les méthodes

d'extraction. Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation et les différentes techniques expérimentales utilisées. Le quatrième chapitre est dédié à l'ensemble des résultats obtenus suivie de leur interprétation.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats obtenus et les perspectives à entreprendre pour approfondir cette étude.

Chapitre I

Généralités sur l'acier inoxydable et la corrosion

Introduction

L'acier inoxydable, appelé "métal miracle", est utilisé dans de nombreuses applications, allant des articles ménagers quotidiens aux applications biomédicales sophistiquées. Les recherches ultérieures sur la composition, les propriétés structurelles et le rôle des éléments d'alliage ont conduit à la découverte de diverses catégories d'acier inoxydable adaptées à des applications spécifiques [1]. L'acier inoxydable est un alliage à base de fer avec une teneur significative en chrome[4]. Dans de nombreux cas au moins 12 % de chrome[5]. D'autres éléments chimiques spéciaux sont ajoutés intentionnellement tels que le nickel et le molybdène[4].

La détérioration d'un matériau à la suite d'une interaction entre l'environnement et le matériau définit un processus connu sous le nom de corrosion[2]. Les aciers inoxydables se recouvrent d'un film d'oxyde protecteur, très mince à la surface de l'alliage métallique leur conférant une bonne résistance à la corrosion. Cette couche passive mesure 1 à 3 nanomètres d'épaisseur. La couche passive est stable, mais dans certaines conditions seulement. Cependant, la stabilité et les propriétés protectrices des films d'oxydes relèvent plutôt de facteurs structuraux et cinétiques. Les éléments d'alliage comme le chrome améliorent la stabilité de ces films. Quand un choc a lieu dans un milieu particulièrement agressif, l'acier inoxydable perd localement sa passivité, et dans ce cas, devient susceptible de se corroder[3].

I.1. Notion générale sur l'acier inox

I.1.1. Composition et structure des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables ont été mis au point pour résoudre les problèmes de corrosion humide posés par les alliages ferreux. Comme les autres aciers, ce sont des alliages métalliques à base de fer (alliage : fer-carbone) à teneur en carbone variant de 0,02 à 1% (pour éviter la précipitation de carbures aux joints de grains) et qui doivent contenir au moins 10,5% de chrome et contenant éventuellement d'autres éléments d'alliage soit de type interstitiel comme le carbone ou l'azote, soit de type métallique tels que le nickel, le molybdène, le titane... etc [6].

I.1.2. Désignation des aciers inoxydables

Les normes relatives à la classification des aciers inoxydables sont variables d'un pays à l'autre. Les nuances d'aciers inoxydables sont désignées en Europe par une série de chiffres de type 1.4000 (norme EN 10088) et aux États-Unis par trois chiffres (norme AISI : American Iron

and Steel Institute). Par exemple, (1.4301 ou AISI 304) correspond à un acier inoxydable austénitique qui comprend 18 % de chrome et 10 % de nickel. En outre, la lettre L dans l'appellation américaine indique un très faible taux de carbone qui garantit une meilleure résistance à la corrosion, à l'instar de la nuance (316L ou 1.4404). Le norme Européenne indique aussi de manière plus détaillée la composition. par exemple, X5CrNi18-10 (acier très allié désigné par la lettre X, la teneur en carbone multipliée par 10, les principaux éléments suivis de leur teneur en %) [7].

I.1.3. Les types de l'acier inoxydable

Les qualités d'acier inoxydable couvrent une large gamme de compositions, ce qui permet d'obtenir une variété de microstructures et de propriétés mécaniques. Cela est clairement illustré par les compositions suivantes, qui représentent trois des qualités d'acier inoxydable les plus courantes :

- ✓ 12 % Cr 409 martensitique ;
- ✓ 17 % Cr 430 ferritique ;
- ✓ 18 % Cr 9 % Ni 304 austénitique [8].

I.1.3.1. Aciers inoxydables martensitiques

Ces alliages comprennent de 12 à 18% de chrome et des teneurs en carbone pouvant atteindre environ 1% et ils peuvent contenir jusqu'à 7% de nickel, et jusqu'à 3% de molybdène. Ils présentent des propriétés intéressantes en termes de limite d'élasticité, de résistance à la corrosion et de dureté. Ils possèdent une structure martensitique (quadratique, notée α') obtenue après trempe de la phase austénitique. Cette transformation homogène se produit avec une augmentation de volume, responsable de fortes contraintes de compression et qui tend à stabiliser de l'austénite résiduelle [9].

Ces aciers sont utilisés pour leur résistance mécanique élevée. Ils sont utilisés comme matériaux de construction, outillage à main, coutellerie [9].

I.1.3.2. Aciers inoxydables ferritiques

Dans les aciers inoxydables ferritiques, le carbone est maintenu à des niveaux faibles ($C < 0,08$ %) et la teneur en chrome peut varier de 10,50 à 30,00 %. Ils sont appelés alliages ferritiques car ils contiennent principalement des microstructures ferritiques à toutes les températures et ne peuvent pas être durcis par traitement thermique et trempe. Alors que

certaines nuances ferritiques contiennent du molybdène (jusqu'à 4,00%), seul le chrome est présent comme principal élément d'alliage métallique. Leur utilisation est généralement limitée à des sections relativement minces en raison du manque de ténacité des soudures. De plus, ils ont une résistance à haute température relativement faible. Les aciers ferritiques sont choisis pour leur résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte [10].

I.1.3.3. Aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques ont des teneurs en chrome comprises entre 12% et 30% et entre 7% et 35% en nickel. Les teneurs en carbone ont diminué au cours du temps pour atteindre 0,02%, elles sont relativement faibles pour d'autres éléments, comme le molybdène (max. 5,6%), le sélénium (max. 0,2%) et encore plus faibles en éléments dits "stabilisants" (Ti, Nb, Ta). Les teneurs en impuretés comme le soufre et le phosphore sont respectivement inférieures à 0,030% et 0,045%. Les applications de ces aciers sont nombreuses et variées dans tous les domaines où la résistance à la corrosion est une propriété importante. Cependant, dans certains cas, ces aciers ne sont pas utilisables, soit à cause de leurs propriétés mécaniques médiocres, soit en raison de leur sensibilité à certains modes particuliers de corrosion comme, par exemple, la corrosion sous contrainte [11].

Les aciers inoxydables austénitiques sont classés avec les désignations des séries AISI 200 ou 300 ; les nuances de la série 300 sont des alliages chrome-nickel, et la série 200 représente un ensemble de compositions dans lesquelles le manganèse et/ou l'azote remplacent une partie du nickel. On trouve :

- ✓ **Type 301** : fortement ductile. Durcit, en outre rapidement pendant le travail mécanique ;
- ✓ **Type 303** : version d'usinage du 304 via une addition de soufre ;
- ✓ **Type 304** : le plus commun ; l'acier inoxydable classique 18/8 ;
- ✓ **Type 316** : une addition de molybdène est allié pour empêcher la formation de corrosion spécifique [12].

I.1.3.4. Aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)

Les aciers austéno-ferritiques sont des mélanges biphasé ferrite et austénite (d'où leur nom anglais de duplex), et contiennent des teneurs en chrome, molybdène et azote relativement élevées. Ils sont obtenus par trempe depuis une structure mixte austéno-ferritique. Les principales nuances contiennent 22 à 25 % de chrome et 4 à 7 % de nickel. Les incorporations

de molybdène (3 ou 4 %) et d'azote (0,1 à 0,3 %) permettent de limiter les corrosions par piqures et par crevasses. Les aciers duplex ont une résistance à la corrosion meilleure que celle des aciers ferritiques et une haute résistance mécanique que ceux des aciers austénitiques. Ils sont utilisés dans des conditions relativement agressives tel que l'industrie chimique, pétrolière et maritime [13].

I.1.4. Rôle des éléments d'addition

I.1.4.1. Le chrome

Une teneur minimale d'environ 10,5 % est nécessaire pour former un film passif de chrome qui soit stable, suffisant pour protéger l'acier contre une corrosion atmosphérique modérée. La résistance à la corrosion augmente avec la teneur en chrome [14]. Le chrome étant alphagène, il favorise la forme ferritique, c'est-à-dire la structure cubique centrée du fer. Des teneurs en chrome élevées nécessitent des quantités accrues de nickel pour former une structure austénitique ou austéno-ferritique (duplex). Elles favorisent également la formation de phases intermétalliques [14].

Cet effet du chrome est important en raison de son incidence sur la formation et la suppression de la calamine et des colorations thermiques résultant du traitement thermique ou du soudage. Les aciers inoxydables duplex sont plus difficilement attaquables à l'acide et la suppression de la coloration thermique est plus difficile que dans le cas des aciers austénitiques [14].

I.1.4.2. Le carbone

Il favorise le fer (γ). C'est l'élément essentiel non métallique de tous les aciers. Il élargit fortement le domaine austénitique. Son effet aux basses teneurs est d'environ 30 fois celui du nickel. Pour des raisons de corrosion chimique, la teneur en C est dans la plupart des cas maintenue très basse. Il provoque la formation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ en diminuant la résistance à la corrosion intergranulaire [15].

I.1.4.3. Le nickel

Le nickel est un élément stabilisateur de l'austénite, il favorise le passage de la structure cubique centrée (ferritique) de l'acier inoxydable à la structure cubique faces centrées (austénitique). Les aciers inoxydables ferritiques contiennent peu ou pas de nickel, les aciers duplex ont une teneur faible ou moyenne de 1,5 % à 7 %, et les aciers

austénitiques de la série AISI 300 en contiennent au moins 6 %. L'addition de nickel retarde la formation des phases intermétalliques néfastes dans les aciers austénitiques. L'augmentation de la teneur en nickel modifie la microstructure d'un acier inoxydable de ferritique à duplex puis austénitique [14].

I.1.4.4. Molybdène (Mo)

Le molybdène renforce l'action du chrome en conférant à l'acier inoxydable une résistance à la corrosion par piqûres. Pour une teneur en chrome d'au moins 18 %, les additions de molybdène sont environ trois fois plus efficaces que les additions de chrome lorsqu'il s'agit de protéger l'acier de la corrosion par piqûres et de la corrosion caverneuse en milieu chlorure. Le molybdène est alphagène. Il augmente la tendance des aciers inoxydables à former des phases intermétalliques nocives. C'est pourquoi on limite habituellement sa teneur à environ 7,5 % dans les aciers austénitiques et à 4 % dans les aciers duplex [14].

I.1.4.5. Autres éléments

- ✓ le cuivre : améliorent la tenue dans la plupart des milieux corrosifs, en particulier ceux qui sont acides, mais aussi dans les solutions phosphoriques, soufrées, etc ;
- ✓ Le tungstène : améliore la tenue aux températures élevées des aciers inoxydables austénitiques ;
- ✓ Le titane : doit être utilisé à une teneur qui dépasse le quadruple de la teneur en carbone. Il évite l'altération des structures métallurgiques lors du travail à chaud, en particulier lors des travaux de soudure où il prend la place du chrome pour former un carbure de titane (TiC) évitant de ce fait la perte du caractère d'inoxidabilité dans les zones affectées par la chaleur (ZAC) ;
- ✓ Le niobium : a un point de fusion beaucoup plus élevé le niobium présente des propriétés semblables que le titane ;
- ✓ Le silicium : joue également un rôle dans la résistance à l'oxydation, notamment vis-à-vis des acides fortement oxydants (acide nitrique concentré ou acide sulfurique concentré chaud) [16].

I.1.5. Les diagrammes d'équilibre des aciers inoxydables

I.1.5.1. Système fer-chrome

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer ou plus exactement à base d'acier qui doivent contenir au moins 10,5 % de chrome et souvent d'autres éléments d'addition tels que le nickel (ou son substitut le manganèse) et dans une moindre mesure le molybdène [17].

Tableau I.1 : Les Variétés allotropiques du fer et structures correspondantes [17].

| Fer α (ferrite) | Fer γ (austénite) | Fer δ (ferrite) |
|------------------------|----------------------------------|------------------------|
| ($\theta < 910$ C) | (910 C $< \theta < 1\ 400$ C) | ($\theta > 1\ 400$ C) |
| Cubique centrée | Cubique à faces centrées | Cubique centrée |

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome (Figure.I.1) montre que l'existence de la phase γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ » ; cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique, favorise le développement du domaine α [17].

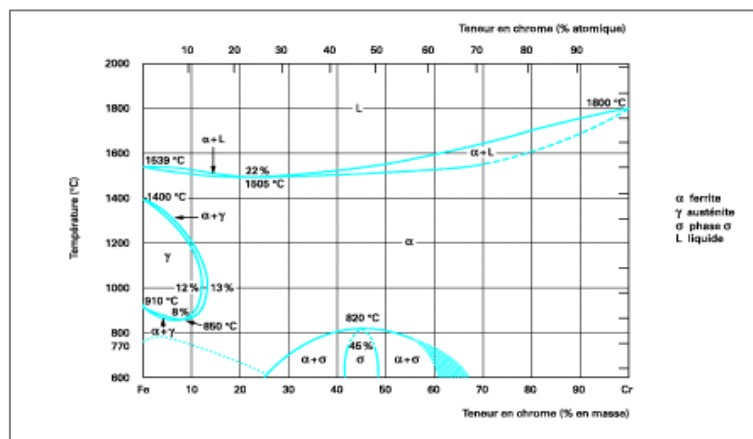


Figure I.1 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome, d'après Bain et Aborn[17].

Le détail de la boucle γ , montre que, pour des teneurs en chrome inférieures à 10,5 %, l'alliage Fe-Cr subit au chauffage une transformation et inversement au refroidissement. Pour des teneurs en chrome supérieures à 11,5 %, seul le domaine α existe. L'alliage métallique ne subit aucun changement de phase et reste donc ferritique (phase α). Entre une teneur en chrome comprise entre 10,5 et 11,5 %, les deux phases α et γ coexistent sous la forme d'une structure mixte ou biphasée $\alpha + \gamma$ [17].

L'étendue du domaine γ va être très fortement influencée par d'autres éléments d'addition. Certains auront tendance à favoriser l'existence de la phase α (structure ferritique) ; ce sont les éléments dits alphasènes. D'autres, à l'opposé, auront tendance à favoriser l'existence de la phase γ (structure austénitique), ce sont les éléments dits gammagènes parmi lesquels le carbone et l'azote. Suivant l'équilibre entre ces différents éléments, les alliages Fer-Chrome-Carbone peuvent avoir les structures suivantes :

- ✓ Martensitique : d'un alliage se situant à l'intérieur de la boucle γ . L'alliage à 13 % de chrome et 0,3 % de carbone (X30Cr13/1.4028) est représentatif de cette famille ;
- ✓ Semi-ferritique : d'un alliage se situant dans la zone biphasée ($\alpha + \gamma$). L'alliage à 17 % de chrome et 0,06 % de carbone (X6Cr17/1.4016) est le plus représentatif de cette famille ;
- ✓ Ferritique : d'un alliage se situant à droite de la boucle γ . Il peut s'agir soit d'un alliage à teneurs élevées en chrome et en molybdène du type X2CrMoTi29-4/1.4592 (29 % Cr, 4 % Mo, 0,02 % C) ou le plus souvent un alliage à 17 % de chrome du type X3CrTi17/1.4510 (17 % Cr, 0,03 % C). Stabilisé par utilisant un élément stabilisant (titane, niobium, vanadium, zirconium) qui a une plus grande affinité pour le carbone que le chrome [17].

Pour être complet, il faut noter que les alliages fer-chrome peuvent former une phase intermétallique dite phase σ qui se développe en dessous de 820 C (la figure I.1). Les alliages à très haute teneur en chrome ($\text{Cr} > 30 \%$) sont particulièrement sensibles à ce phénomène. Cependant, son domaine d'existence peut également être rencontré dans des nuances à 17 % de chrome ayant subi un long maintien en température dans l'intervalle 550 à 850 C. Cette situation est rare et elle ne peut se présenter que soit lors du refroidissement de pièces moulées présentant une très grande inertie thermique, soit lors du soudage multi passe à l'arc d'assemblages de forte section [17].

I.1.5.2. Système fer-chrome-nickel

Le nickel est élément gammagène, élargit le domaine d'existence de la phase austénitique. La figure (I.2), qui est une coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni montre le déplacement de la boucle γ vers les teneurs élevées en chrome lorsqu'on augmente la teneur en nickel [17].

L'effet gammagène du nickel est cependant beaucoup plus faible que celui du carbone. Si, par convention, l'effet gammagène du nickel est affecté d'un coefficient égal à l'unité, celui du carbone est généralement affecté d'un coefficient égal à 30 [17].

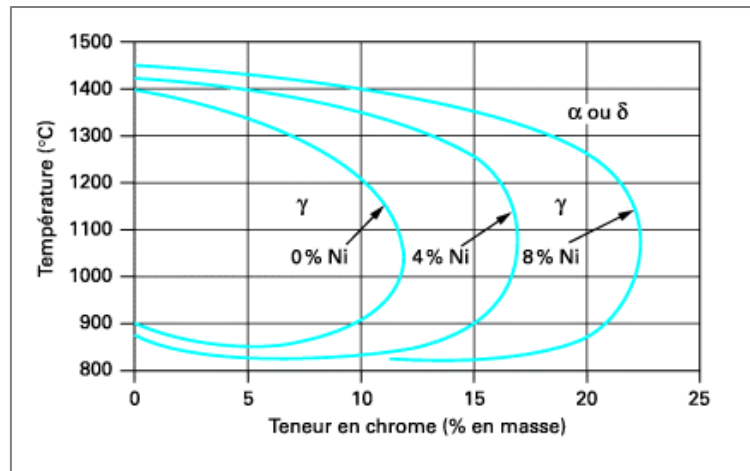


Figure I.2 : Coupes du diagramme ternaire fer-chrome-nickel [17].

Pour un alliage contenant 18 % de chrome (le plus représentatif des nuances austénitiques), que si la teneur en nickel reste inférieure à environ 2 %, la structure demeure ferritique dans tout l'intervalle de température. Au-delà d'une teneur en nickel de 2 %, on observe l'apparition d'une structure biphasée ($\alpha + \gamma$), dite austéno-ferritique. Au-delà d'environ 4 % de nickel, le domaine d'existence de l'austénite γ s'élargit depuis la température de fusion jusqu'à environ 500 C pour des teneurs en nickel de l'ordre de 8 à 10 % [17].

I.1.5.3. Diagramme de Shaeffler

La structure des aciers inoxydables dépend surtout de leur composition chimique. Les éléments chimiques principaux et caractéristiques de ces aciers sont le chrome (Alphagène) et le nickel (gammagène). Certains éléments ont la même influence sur la structure que le chrome, et d'autres la même que le nickel, avec bien entendu des importances relatives différentes, ce qui permet de définir les notions de nickel et chrome équivalents. Ces deux quantités sont obtenues par les expressions suivantes :

- ✓ $Ni_{eq} = \%Ni + 30\%C + 0,5 \%Mn$
- ✓ $Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb$

Il est possible de résumer, pour un même traitement thermique, l'influence des éléments Chimiques sur la structure par en portant en ordonnée le nickel équivalent, et en Abscisse le chrome équivalent [11].

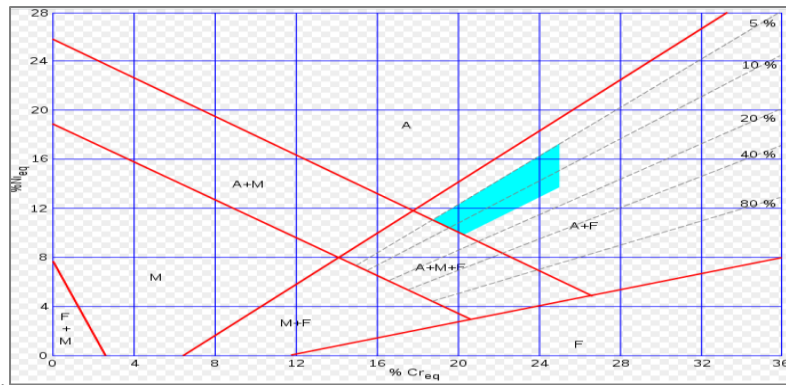


Figure I.3 : Diagramme de Shaeffler pour les aciers inoxydables

Ce diagramme montre qu'il est possible d'obtenir différentes structures en fonction de la concentration en un certain nombre d'éléments [11].

I.1.6. Caractéristiques des aciers inoxydables

L'acier inoxydable est résistant à la corrosion, cette résistance étant due à une couche protectrice d'oxyde de chrome qui se forme sur la surface de l'acier sous l'action de l'oxygène de l'air. Même en cas d'endommagement mécanique ou chimique de la surface de l'acier, la couche protectrice s'auto-cicatrise rapidement suite à l'élimination de la source d'endommagement de la surface de l'acier[8].

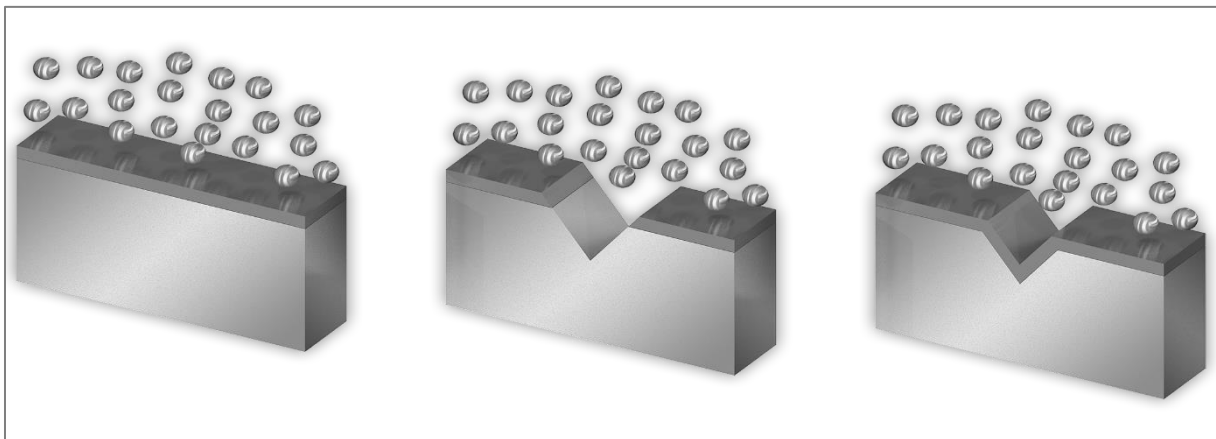


Figure I.4 : Mécanisme de passivation d'un acier inoxydable[18].

L'ajout d'éléments d'alliage introduit des variations dans la microstructure qui ont un effet marqué sur les propriétés mécaniques. Ainsi, les nuances martensitiques à 12 % de chrome sont capables de développer des niveaux élevés de résistance, mais n'offrent qu'une résistance modérée à la corrosion. En revanche, une nuance austénitique, à base de 18 % Cr et 9 % Ni, présente une faible résistance mécanique mais une résistance à la corrosion nettement plus élevée, cette dernière étant renforcée par l'ajout de molybdène. Par conséquent, dans toute la gamme des aciers inoxydables, il existe un compromis entre la résistance à la corrosion et d'autres propriétés, telles que la résistance, la formabilité et la soudabilité. En outre, il est nécessaire de faire la distinction entre les différents types de corrosion dans les aciers inoxydables [8].

I.1.7. Domaine d'application des aciers inox

Le choix d'un acier inoxydable est basé sur une série de critères dont certains sont en relation directe avec son excellente résistance à la corrosion. Cette propriété donne au matériau inoxydable une durée de vie quasi exceptionnelle dans la très grande majorité des milieux et donc des applications. A cette propriété fondamentale, on doit ajouter les caractéristiques mécaniques (résistance mécanique, ductilité, ténacité) qui couvre une très grande plage de températures, allant des températures cryogéniques jusqu'à celles dépassant 1000 C. Cette famille de propriétés fait notamment de l'acier inoxydable un matériau de structure dont le rapport élevé entre le module d'Young et la masse volumique permet à lui seul d'excellentes performances en termes d'allègement [19].

L'acier inoxydable est considéré comme le matériau de choix dans les applications « alimentaires » et « médicales ». En effet, il n'altère pas les propriétés organoleptiques des aliments et il est facile à nettoyer, à désinfecter et à stériliser.

En fonction de ces différents critères et de l'agressivité du milieu avec lequel l'acier inoxydable sera en contact et donc de la résistance à la corrosion attendue, le tableau (I.2) donne un résumé des principales situations rencontrées [19].

Tableau I.2 : Principaux critères techniques, pour les principales applications [19].

| Application | Famille de nuances | Application | Famille de nuances |
|---|--|--|--|
| Équipements pour la restauration collective, les hôpitaux, l'industrie alimentaire, l'industrie laitière, la fermentation et le stockage du vin, etc. | Austénitiques : Fe-Cr-Ni-(Mo) | Cuves d'appareils électroménagers | Austénitiques : Fe-Cr-Ni Ferritiques : Fe-Cr-(Ti) |
| | | Structures pour matériels de transport | Austénitiques : Fe-Cr-Ni-(N) Ferritiques : Fe-Cr2 |
| Ustensiles ménagers, éviers | Austénitiques : Fe-Cr-Ni | Couteaux, instruments chirurgicaux, etc. | Martensitiques : Fe-Cr-(Ni-Mo) |
| Équipements pour les industries chimiques et papetières | Austénitiques : Fe-Cr-Ni-Mo Austéno-ferritiques : Fe-Cr-Ni-Mo | Échappement automobile | Ferritiques : Fe-Cr-(Ti/Nb) |

I.1.7.1. Utilisation de l'acier inoxydable dans le domaine biomédical

Les aciers biocompatibles sont des aciers en contact avec la peau qui dépendent de leur fonction et de l'endroit d'implantation qui ne devrait pas causer d'effets indésirables tels que les allergies, inflammations et toxicités. Elles sont dues posséder une résistance mécanique suffisante pour subir les forces auxquelles ils sont soumis, et avoir une très grande résistance à la corrosion et à l'usure dans le milieu corporel hautement corrosif. Un biomatériau doit rester intact pendant son utilisation. Cette exigence sollicite évidemment une période de service minimale de 15 à 20 ans chez les patients âgés et plus de 20 ans pour les patients les plus jeunes [20].

De nombreux aciers inoxydables peuvent être utilisés à des fins médicales, dont le plus courant est l'austénitique (AISI 316L, 304L), appelé « acier chirurgical ». D'autres aciers inoxydables couramment utilisés à usage médical comprennent le 420 et le 440. Ces aciers inoxydables martensitiques ne sont pas aussi résistants à la corrosion que les aciers inoxydables austénitiques 316 et 304, mais ils ont une dureté plus élevée. L'acier inoxydable médical a atteint une grande popularité en raison de sa durabilité inégalée, de sa résistance au traitement thermique, de sa fonctionnalité chirurgicale et de sa résistance à la corrosion. Il est utilisé dans

une variété d'applications. Les aciers inoxydables médicaux les plus populaires utilisés dans la fabrication d'instruments chirurgicaux sont 304 et 316L[21].

Les aciers inoxydables austénitiques ont été les premiers matériaux employés pour faire des implants. En 1926, 18 % de la production en acier inoxydable AISI 304 a d'abord été utilisé comme matériau d'implant orthopédique et plus tard en stomatologie. Ce n'est qu'en 1952 que l'acier inoxydable AISI 316 contenant 2% de Mo a été utilisé en clinique et a progressivement remplacé l'acier inoxydable 304. Ces deux aciers ont été développés avec un faible taux de carbone afin de résoudre le problème de déchromisation aux joints de grains et améliorer la résistance à la corrosion et prévenir les risques de corrosion intergranulaire. Les films d'oxyde passifs constitués sont conducteurs. Les aciers inoxydables sont essentiellement utilisés pour les tiges fémorales ou têtes d'articulations [21].

I.2. Notion générale sur la corrosion des aciers inoxydables

La détérioration d'un matériau à la suite d'une interaction entre l'environnement et le matériau définit un processus connu sous le nom de corrosion. Il s'agit d'une réaction électrochimique entre un métal et son environnement qui se traduit généralement par une diminution du poids, d'altération de la surface et d'affaiblissement des propriétés. La corrosion est la tendance d'un métal à revenir à son état d'origine [2].

Les matériaux sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient en contact d'atmosphère humide, immergés en douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives. Plusieurs facteurs interviennent dans le processus de corrosion :

- ✓ Facteurs chimiques : Oxygène, salinité, pH, gaz carbonique,
- ✓ Physique : Vitesse des courants, températures, pression.

De ce fait les phénomènes de corrosion donnent lieu à de nombreuses recherches car les phénomènes sont complexes et souvent spécifiques.

I.2.1. Facteur de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux comme le montre le tableau suivant [22].

Tableau I.3 : Facteurs de la corrosion [22].

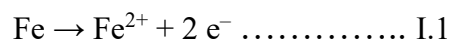
| Facteurs définissant Le mode d'attaque | Facteurs métallurgiques | Facteurs définissant les conditions d'emploi. | Facteurs dépendant du temps |
|--|---|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif. • Teneur en O_2 • PH du milieu • Addition d'inhibiteurs • Température • Pression | <ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage • Procédé d'élaboration • Impuretés • Traitements thermiques • Traitements mécaniques • Addition protectrice. | <ul style="list-style-type: none"> • État de surface • Forme des pièces • Sollicitations mécaniques • Emploi d'inhibiteurs • Procédés d'assemblage | <ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tension mécanique • Température • Modification des revêtements protecteurs |

La résistance à la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque du métal, mais plus tôt une propriété de l'interface métal/électrolyte.

I.2.2. Mécanisme électrochimique de la corrosion

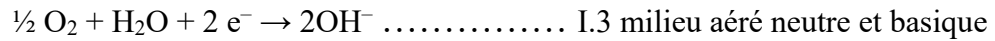
L'attaque du métal est un processus d'oxydo-réduction de type électrochimique qui voit son origine dans le caractère de conduction électrique des deux phases, une conduction électronique dans la phase métallique et une conduction ionique dans l'électrolyte. Les réactions électrochimiques permettent les transferts de charge au niveau de l'interface entre le métal (électrode) et l'électrolyte [24].

La corrosion d'un métal comme le fer est la résultante d'un processus qui peut être schématisé par l'équation suivante :



Cette équation signifie simplement que les atomes du métal (Fe) sous l'action d'un processus de corrosion se transforment en ions positifs (Fe^{2+}) qui quittent le métal pour passer dans le milieu. Il y a changement d'état de la matière lié à la réaction de dissolution du métal. Ce

changement d'état s'accompagne de la libération d'électrons ($2 e^-$ dans le cas du fer). La conservation de la neutralité du milieu impose que les électrons émis par la réaction de dissolution (I.1), soient consommés dans une deuxième réaction qui peut être par exemple :



Les équations (I.2 et I.3) sont liées à la nature du milieu avec lequel le matériau est en contact (électrolyte).

Lors d'un processus de corrosion, la surface du matériau est donc nécessairement le siège de deux réactions :

- ✓ Réaction de dissolution ou d'oxydation (réaction anodique) ;
- ✓ La réaction de décomposition du milieu : « réduction » (réaction cathodique).

Le processus de corrosion, superposition des réactions anodiques et cathodiques, s'accompagne de la circulation d'un courant électrique (circulation d'électrons dans le métal et d'ions dans l'électrolyte) entre les deux zones de l'interface [24].

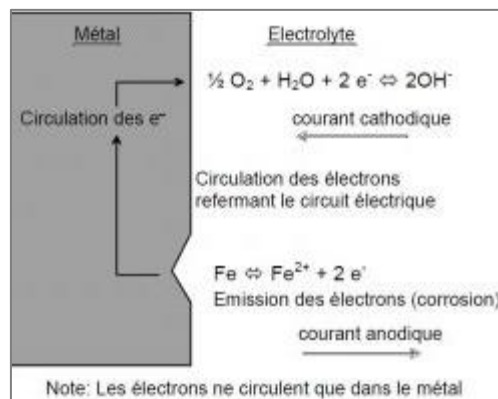


Figure I.5 : corrosion métallique du fer dans une eau neutre aérée [24].

Les électrons libérés par l'anode sont consommés par le processus cathodique. Pour ce faire, les électrons circulent dans le métal de l'anode vers la cathode dont le potentiel électrique est supérieur à celui de l'anode.

Pour qu'un processus de corrosion se déclenche, il faut donc :

- ✓ Une surface métallique comportant des zones anodiques et des zones cathodiques, donc des hétérogénéités de potentiel ;

- ✓ Un électrolyte assurant le transport des ions afin de refermer le circuit électrique pour permettre la circulation des électrons. L'électrolyte est assuré par le milieu (sol immergé, eau) [24].

I.2.4. La corrosion des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables se recouvrent d'un film d'oxyde protecteur, très mince à la surface de l'alliage métallique leur conférant une bonne résistance à la corrosion. Cette couche passive mesure 1 à 3 nanomètres d'épaisseur[3]. La bonne tenue à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques est due à la présence du chrome dans sa composition, avec une teneur au moins égale à 12%[26].

La couche passive est stable, mais dans certaines conditions seulement. Cependant, la stabilité et les propriétés protectrices des films d'oxydes relèvent plutôt de facteurs structuraux et cinétiques. Les éléments d'alliage comme le chrome améliorent la stabilité de ces films. Quand un choc a lieu dans un milieu particulièrement agressif, l'acier inoxydable perd localement sa passivité, et dans ce cas, devient susceptible à la corrosion [3].

Pour déterminer la plus ou moins grande résistance à la corrosion des aciers inoxydables, il faut connaître les caractéristiques physico-chimiques de ces couches d'oxydes. La structure et la composition de la couche passive dont la propriété essentielle est la limitation de la dissolution du métal ont fait l'objet de plusieurs travaux. Le film passif, très adhérent au substrat métallique, empêche ou limite le contact entre l'alliage et les agents agressifs présents dans l'environnement et donc les phénomènes de corrosion [5]. Néanmoins ces films passifs peuvent être rompus pour plusieurs raisons dont les principales sont un excès de l'acidité ou de la teneur en chlorure dans la solution. Dans les milieux acides, la rupture est insidieuse, elle prend la forme d'une corrosion localisée[27].

I.2.5. Les Différentes formes de corrosion qui affectent les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des matériaux utilisés dans de nombreux domaines industriels du fait de leur très grande résistance à la corrosion généralisée. Ces aciers, en contrepartie, peuvent être sensibles à la corrosion localisée, en particulier la corrosion par piqûres (CPP) et la corrosion cavernueuse (CC), avec pour conséquence un endommagement et des dégradations parfois importantes. La détection de ces types de corrosion joue donc un rôle important dans la prévention des risques tant sur le plan économique, qu'environnemental et sécuritaire [23].

I.2.5.1. Corrosion généralisée (uniforme)

Lorsque la corrosion est généralisée, les différents points de la surface du métal sont successivement cathodiques et anodiques et la perte d'épaisseur est globalement uniforme. Dans ce cas, la vitesse de corrosion peut être évaluée, par exemple, par la mesure de l'épaisseur ou de la perte du poids permettant ainsi d'estimer la durée de vie de la pièce concernée [25].

I.2.5.2. Corrosion localisée

A la différence de la corrosion généralisée, les corrosions localisées proviennent de la localisation des zones anodiques en certains endroits de l'interface, pour des raisons d'hétérogénéité dans le métal (défauts du métal) ou dans l'électrolyte. La pénétration de la corrosion est d'autant plus rapide que le rapport de la surface anodique sur la surface cathodique est faible (insuffisance de la protection par anodes sacrificielles...ect)[25].

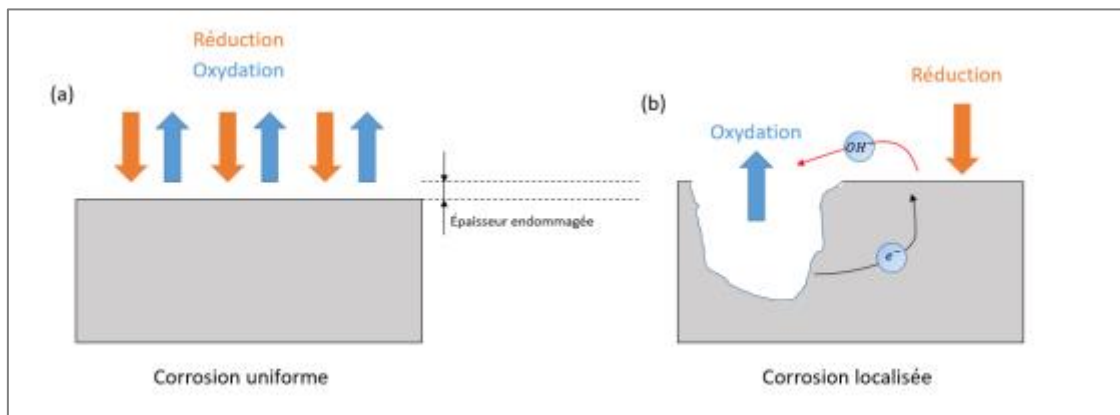


Figure I.6 : (a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme. (b) La localisation d'une des demi-réactions génère une corrosion localisée [28].

I.2.5.3. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûre correspond à un type de dégradation très fréquent et dangereux pour les métaux. Il s'agit d'une corrosion très localisée, souvent difficilement détectable jusqu'à la rupture du matériau affecté. Elle est caractérisée par la présence de trous au niveau de la surface, qui se développent directement vers l'intérieur du métal. L'origine de ces cavités est souvent liée à la mise en œuvre des matériaux (présence de rayures ou pollution) mais aussi à des simples singularités déjà présentes, comme des inclusions métalliques ou autres défauts ou impuretés. La présence de ces cavités peut favoriser, à l'intérieur, la stabilisation d'une corrosion active, liée à une surconcentration en espèces agressives. Dans ce cas, la piqûre démarre et devient rapidement un site de réaction au niveau duquel les parois du métal sont attaquées. La

propagation de la piqûre peut alors aboutir à des conséquences destructives pour le matériau [28].

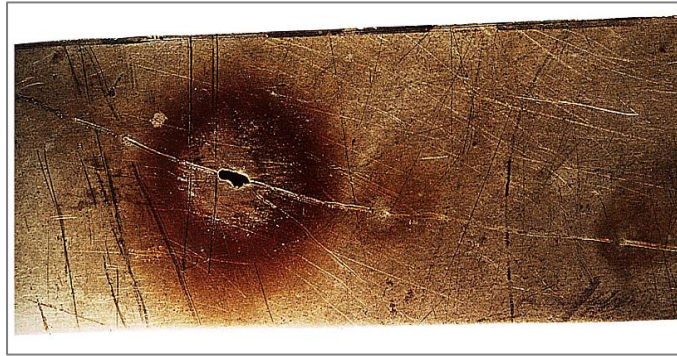


Figure I.7 : Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable austénitique Cr₁₈-Ni₁₀

I.2.5.4. La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est un phénomène de corrosion localisée qui se développe dans des interstices, des zones de recoin où un matériau métallique se trouve localement en contact avec un milieu corrosif confiné, alors que la majorité de la surface du matériau est au contact de la masse du liquide. La formation de dépôts, soit en service, soit même pendant la fabrication :

- ✓ dépôts minéraux ou organiques dans des zones de relative stagnation ;
- ✓ produits de corrosion - développements biologiques.

La corrosion caverneuse n'est pas un phénomène unique. Les cas les plus fréquents concernent les matériaux passivables (aciers inoxydables, alliages d'aluminium, parfois alliages de titane) et se produisent principalement dans des milieux aérés contenant des halogénures (généralement des chlorures). Les cas les plus connus concernent les aciers inoxydables en eau de mer naturelle (tout au moins lorsque leurs teneurs en chrome, molybdène et azote ne sont pas suffisantes). Les alliages de titane, souvent très résistants à ce type de corrosion [29].

De façon très générale, la corrosion caverneuse est due à une modification locale du milieu, ce qui, entraîne un changement des conditions électrochimiques dans la caverne. il s'ensuit l'apparition de piles de concentration et d'un couplage galvanique entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne [29].



Figure I.8 : Corrosion caverneuse inox

I.2.5.5. La corrosion intergranulaire (IGC)

Il s'agit d'un type particulier d'attaque qui se produit aux limites du grain d'un métal. On observe peu ou pas d'attaque sur le corps principal du grain. Les joints des grains des matériaux, qui est une zone limitée, agit comme une anode, et la zone plus large des grains agit comme une cathode. Il en résulte un flux d'énergie de la petite zone anodique vers la grande zone cathodique, ce qui provoque une attaque rapide pénétrant profondément dans le métal. La région du joint de grain est une zone de décalage cristallographique entre les structures ordonnées des grains adjacents. Pour cette raison, elle est légèrement plus active chimiquement que la zone des grains. Dans certaines conditions, les joints de grains restent très réactifs, et dans des conditions corrosives, l'attaque le long des joints de grains entraîne des interférences entre les grains. Dans des conditions corrosives, l'attaque le long des joints de grains entraîne une corrosion intergranulaire (IGC) [30].

Les facteurs suivants contribuent à l'augmentation de la réactivité des zones de joints de grains :

- ✓ Ségrégation d'éléments ou de composés spécifiques, comme dans les alliages d'aluminium ou les alliages nickel-chrome ;
- ✓ Enrichissement de l'un des éléments d'alliage au niveau du joint de grain ;
- ✓ Appauvrissement de l'élément résistant à la corrosion au niveau du joint de grain, comme dans les aciers inoxydables.

Tous les facteurs qui conduisent à la corrosion intergranulaire sont le résultat de l'exposition thermique des métaux, par exemple lors du soudage, de la détente et d'autres traitements thermiques [30].

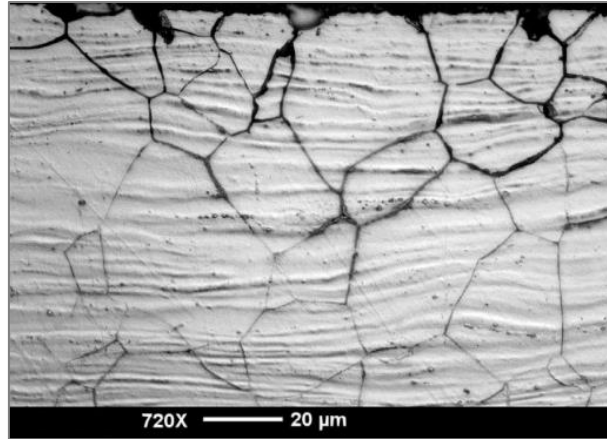


Figure I.9 : La corrosion intergranulaire (IGC)

I.2.5.6. Corrosion sous contrainte (CSC)

Ou trans granulaire, la vitesse de propagation peut varier considérablement et est affectée par les niveaux de contrainte. CSC est définie comme la rupture tardive des alliages par fissuration lorsqu'ils sont exposés à certains environnements en présence d'une contrainte de traction statique.

CSC se produit aux points de contrainte. En général, le métal ou l'alliage est exempt de corrosion sur la majeure partie de sa surface, mais de fines fissures pénètrent à travers la surface aux points de contrainte. En fonction du système d'alliage et de la combinaison de corrosifs, la fissuration peut être intergranulaire la température et la concentration du corrosif. Ce type d'attaque se produit dans certains milieux. Tous les métaux sont potentiellement sujets à la CSC.

Les conditions nécessaires pour la corrosion sous contrainte sont les suivantes :

- ✓ Un environnement approprié ;
- ✓ Contrainte de traction ;
- ✓ Métal sensible ;
- ✓ Température et pH appropriés [30].



Figure I.10 : Corrosion sous contrainte

I.2.5.7. Corrosion galvanique

Le phénomène de corrosion galvanique (appelé aussi corrosion bimétallique) résulte du contact direct de deux métaux (ou alliages) différents dans un environnement corrosif conducteur, l'électrolyte. Chaque métal (ou alliage) a un potentiel de réduction, qui définit sa capacité à être plus ou moins oxydé dans un environnement corrosif donné : la liste des différents potentiels des métaux est dénommée "série galvanique". Elle va de l'élément le plus noble (qui a le potentiel d'oxydoréduction le plus élevé et ne s'oxyde pas) au moins noble (qui peut s'oxyder facilement) [28].

Dans le cas d'une corrosion galvanique entre deux métaux, on observe que le métal le moins noble est oxydé ("consommé" par l'oxydation), tandis que l'autre présente une corrosion très faible voire nulle. L'intensité et la vitesse de corrosion dépendent de la différence de potentiel d'oxydoréduction entre les deux métaux, de la conduction électrique de l'électrolyte et enfin du rapport entre la surface anodique et la surface cathodique (plus ce rapport est faible, plus rapide sera la corrosion) [28].



Figure I.11 : La série galvanique des métaux

I.2.6. Protection des aciers contre la corrosion

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ses effets en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est la plupart du temps impossible de modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion pourra être faite. Il est en général plus facile d'agir sur la nature du métal, par exemple

en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans le milieu considère. Cependant, dans les problèmes de protection contre la corrosion, le facteur économique ne peut être ignoré. L'utilisation de métaux nobles ou d'alliages constitue toujours une solution onéreuse. Une première méthode de protection très souvent utilisée consiste à construire les installations en alliage à bas prix et à les recouvrir d'un revêtement mince qui les isole du réactif corrosif. La seconde méthode consiste à modifier le processus électrochimique de corrosion en portant le métal à protéger à un potentiel pour lequel l'intensité du courant anodique est très faible ou nulle. C'est la protection électrochimique [22].

I.2.6.1. Protection par Revêtements

Les revêtements sont des couches protectrices utilisées pour protéger la surface du métal, il existe différents types de revêtements.

I.2.6.1.1. Revêtements organiques

Il s'agit principalement des peintures et matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités telles que l'imperméabilité à l'eau et aux gaz, la grande adhérence, la stabilité chimique, l'élasticité élevée et la bonne résistance à l'usure. Ils se divisent en trois familles :

- ✓ **Revêtements en bitume** : Utilisés pour protéger les structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5mm). La plasticité réduit considérablement les risques des endommagements mécaniques ;
- ✓ **Revêtements polymériques** : Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre le milieu agressif :
 - Les thermo plastes (PVC, propylène, etc.) ;
 - Les caoutchoucs (naturels ou synthétiques) ;
 - Les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.).

L'efficacité de la protection polymériques dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et dans l'absence des défauts. Leur épaisseur est de l'ordre de 100 à 500 μ m, mais elle varie selon les cas [31] ;

- ✓ **Peintures et les vernis** : L'importance économique des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plupart des métaux sont protégés par des peintures. Il est nécessaire d'appliquer deux ou plusieurs couches.

Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme primaires anticorrosion. Ils sont distingués par des couches très minces ($<100\mu\text{m}$) [31].

I.2.6.1.2. Revêtements métalliques

Tous les revêtements métalliques préparés sont poreux à un certain degré. En outre, les revêtements ont tendance à être détruits au cours du transport ou de l'utilisation. L'évaluation de la qualité d'un revêtement est conditionnée par l'action galvanique en présence d'un défaut (rayure ou porosité).

Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques :

- ✓ Les revêtements nobles dits aussi cathodiques par rapport au substrat : (par exemple les revêtements au Ni, Ag, Cu, Pb ou Cr sur l'acier) ;
- ✓ Les revêtements sacrificiels dits aussi anodiques ou consommables, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) [31].

I.2.6.1.3. Couches de conversion

Le terme " couche de conversion " est utilisé pour décrire les revêtements dans lesquels le métal du substrat fournit des ions qui deviennent partie intégrante de la couche protectrice.

Les couches de conversion sont utilisées pour diverses raisons, dont les suivantes :

- ✓ Améliorer l'adhérence des couches organiques ;
- ✓ Pour obtenir des couches barrières électriquement isolantes ;
- ✓ Obtenir une surface uniforme et exempte de graisse ;

Les couches de conversion appartenant à ce groupe sont les couches de phosphate, de chromate et les couches anodiques. Ces couches sont composées de produits de corrosion qui ont été formés artificiellement par des réactions chimiques ou électrochimiques dans des solutions sélectionnées [32].

a) Phosphatation

Lorsqu'une surface métallique est traitée avec une solution d'acide phosphorique faible, de phosphate de fer, de zinc ou de manganèse, les couches de phosphate se forment. Ces couches de phosphate sont appliquées au fer et à l'acier, au zinc, à l'aluminium et à leurs alliages.

Les films de phosphate sont formés par la dissolution du métal de base et la précipitation de films de phosphate. La surface métallique doit être exempte de graisses, d'huiles et d'autres matières carbonées avant l'immersion dans la solution de phosphatation ou avant l'application

par pulvérisation. Les bains fonctionnant à différentes températures dans des milieux acide [32]. Le film de phosphate est constitué de :

- ✓ phosphophyllite ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ;
- ✓ d'hopéite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Les phosphates ont une solubilité plus faible à un pH compris entre 6 et 8. Ils sont stables dans les environnements neutres. Le film de phosphate n'est pas uniforme, du fait que les ions phosphates favorisent les sites cathodiques. Par conséquent, les films obtenus avec les phosphates sont de mauvaise qualité, en comparaison avec les films d'oxydes anodique et de chromate [32].

b) Chromatisation

Les couches de conversion au chromate sont formées sur l'aluminium et ses alliages, le magnésium, le zinc et le cadmium. Ces couches offrent une bonne protection contre la corrosion et améliorent l'adhérence des couches organiques. Un revêtement de chromate est composé d'une couche continue de composés de chrome insolubles et de composés de chrome hexavalent solubles. La structure du revêtement fournit une barrière secondaire, une action inhibitrice et une bonne adhérence [32].

Les revêtements de chromate offrent une résistance à la corrosion basée sur les trois propriétés suivantes :

- ✓ L'oxyde de Cr (III), formé par la réduction de l'oxyde de Cr (IV), est peu soluble dans les milieux aqueux et constitue donc une couche barrière ;
- ✓ Le Cr (VI) sera inclus dans le revêtement de conversion et sera réduit en Cr (III) pour passiver la surface lorsqu'elle est endommagée, empêchant ainsi le développement d'hydrogène gazeux ;
- ✓ Le taux de réactions cathodiques à l'oxygène est fortement réduit [32].

c) Anodisation

L'anodisation est un processus électrochimique basé sur un traitement anodique des métaux et de leurs alliages afin de former un film d'oxydes adhérent sur et avec le substrat.

Selon les conditions de l'anodisation, les caractéristiques obtenues sont :

- ✓ La résistance à la corrosion ;
- ✓ La possibilité de coloration ;
- ✓ La dureté et la résistance à l'usure.

Cette technique n'exige pas de produit chimiques toxique ou des métaux lourds , ce qui constitue un avantage à d'autres techniques[33].

I.2.7. Techniques expérimentales pour l'étude de la corrosion

La complexité des processus de corrosion nécessite l'exploitation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer la vitesse et la nature des mécanismes d'attaque.

I.2.7.1. Potentiel de corrosion

Suite aux phénomènes d'échanges interfaciaux, le potentiel de corrosion d'un matériau plongé dans une solution donnée, subi en générale des variations avant d'atteindre une valeur stable. Le suivi du potentiel en fonction du temps a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive,...) et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire indispensable pour le tracés des courbes potentiodynamiques et les spectres d'impédances. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence[34].

I.2.7.2. Méthodes de contrôle électrochimique

Cette technique se résume surtout dans les tracés des courbes de polarisation et la détermination de la résistance de polarisation. Cette technique complète la mesure du potentiel d'abondant et la perte de masse.

I.2.7.2.1. Courbes potentiodynamiques

Une courbe potentiodynamiques décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Leur connaissance permet de prévoir un certain nombre de réactions électrochimiques, en particulier l'attaque des métaux (corrosion), et leur passivation[35].

Le principe consiste à imposer à l'échantillon étudié une tension choisie par rapport à une électrode de référence et à mesurer la densité de courant traversant l'électrode de travail. La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant $\log(I)$ exprimé en A/cm², en fonction du potentiel E, exprimé en Mv/ECS[35].

L'extraction de la valeur de la densité de courant permet de calculer la vitesse de corrosion donnée par la relation :

$$V = \frac{A \cdot i_c}{n \cdot F \cdot \rho} \dots\dots\dots I.4$$

A : Masse atomique du métal exprimé en gramme/mole

i_c : Densité de courant de corrosion en A/cm²

n : Valence du métal

F : Faraday exprimé en Coulomb (F= 96500 Cb)

ρ : Masse volumique exprimée en g/cm³

Mais cette détermination n'est théoriquement applicable que dans le cas de corrosion uniforme ou de corrosion galvanique[35].

I.2.7.2.2. Evolution de la résistance de polarisation (R_p)

La mesure de la résistance de polarisation R_p est une technique peu, voire non « perturbatrice » de l'interface métal/milieu. Elle permet donc un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon.

La résistance de polarisation est égale à l'inverse de la pente à la courbe de polarisation $i = f(E)$, au voisinage du potentiel de corrosion E_{cor} .

$$R_p = \frac{(dU)}{di} \dots\dots\dots I.5$$

Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit à déterminer la résistance de polarisation d'une électrode.

Pour une variation du potentiel donné, plus l'intensité varie et plus la R_p est faible. Ainsi à une faible résistance de polarisation correspond une forte vitesse de corrosion et inversement[33].

I.2.7.2.3. Méthode d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal solution. Les tracés des diagrammes d'impédance mettent en évidence les phénomènes élémentaires susceptibles de se produire sur la surface étudiée. Ces derniers sont représentés par des circuits électriques équivalents. Elle utilise des signaux de faibles amplitudes qui ne perturbent pas les propriétés des électrodes. L'impédance du système est mesurée en fonction de la fréquence du signal appliquée et sa valeur est reportée dans le plan complexe pour chaque fréquence[33].

Le diagramme de Nyquist obtenu comprend un (ou plusieurs) demi-cercle(s) dont l'écart à l'origine indique la résistance de l'électrolyte et l'amplitude indique la résistance du transfert de charge de l'électrode Figure I.12.

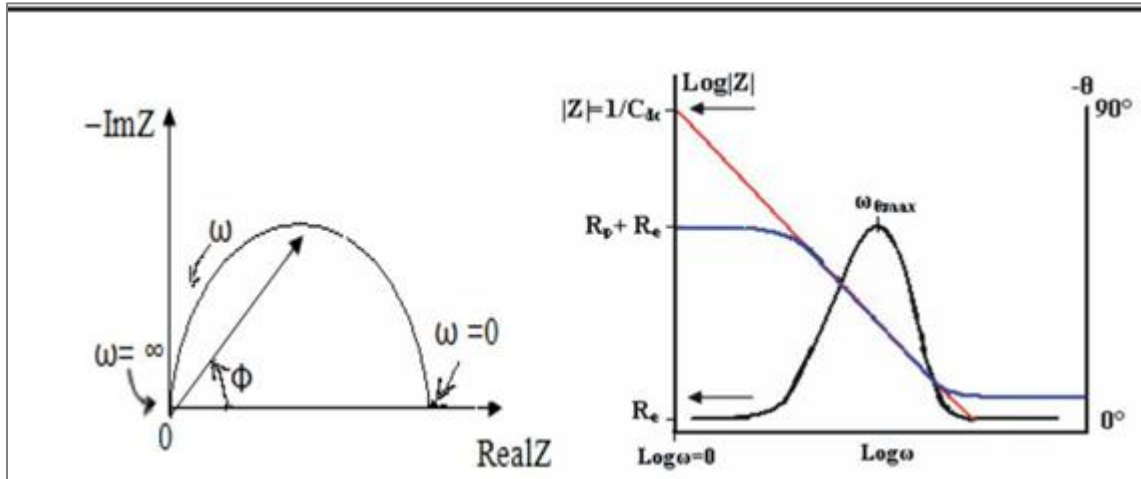


Figure I.12 : Exemple du diagramme de Nyquist et de Bode[33].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur l'acier inoxydable, les différentes nuances et de leurs domaine d'application. Nous avons abordé également le phénomène de corrosion lié aux aciers inoxydables, ainsi que les moyens de protections adopté.

Chapitre II

Traitement de surface de l'acier inoxydable

Introduction

Les traitements et les revêtements des surfaces impliquent une modification structurale superficielle des pièces et vise soit à protéger contre la corrosion soit à leurs attribuer d'autres propriétés ; telles que l'amélioration de l'aspect, la modification de la conductibilité électrique et thermique...etc. Le traitement le plus couramment utilisé est l'anodisation. C'est un traitement de conversion de la surface du substrat. Elle s'effectue dans différents électrolytes et sous l'influence des différents facteurs.

Dans ce chapitre, on va donner un aperçu sur le principe de l'anodisation et le mécanisme mise en jeu. On abordera par la suite les paramètres influençant les électrolytes, en particulier la modification du milieu par l'ajout des molécules organiques comme l'utilisation des extraits végétaux.

II.1. Notions générales sur l'anodisation

L'anodisation est un procédé électrolytique utilisé pour développer une couche passive sur la surface métallique de l'anode. Les métaux, qui peuvent être anodisés, sont capables de former un film d'oxyde mince dans un environnement ambiant riche en oxygène. La couche dense et uniforme d'oxyde anodisé inhibe la conductivité ionique, ils peuvent donc être considérés comme des oxydes barrières pour protéger efficacement le métal contre toute corrosion ultérieure[36]. Ce film d'oxyde artificiel se forme sur le métal lorsqu'un courant à une tension suffisante circule à travers un électrolyte dans lequel un métal est l'anode et un matériau approprié est la cathode[37].

II.1.1. Principe de l'anodisation

Pendant l'anodisation, le métal cible est connecté à la borne positive d'un bloc d'alimentation (anode) et une plaque en platine ou un métal très stable à la borne négative. Sous l'effet du stimulus appliqué, le métal est oxydé. Il génère des cations métalliques qui migrent vers l'extérieur jusqu'à l'interface métal/électrolyte et qui réagissent avec les anions (par exemple, O_2^- , OH^-) provenant de l'électrolyte figure (II.1) [38].

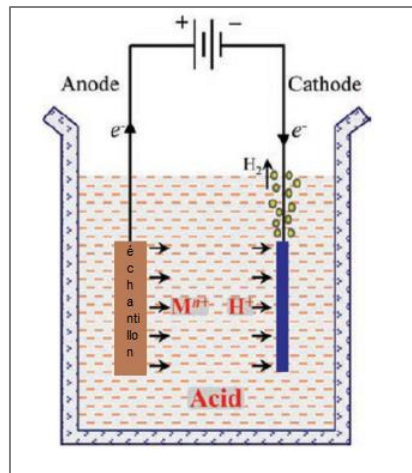
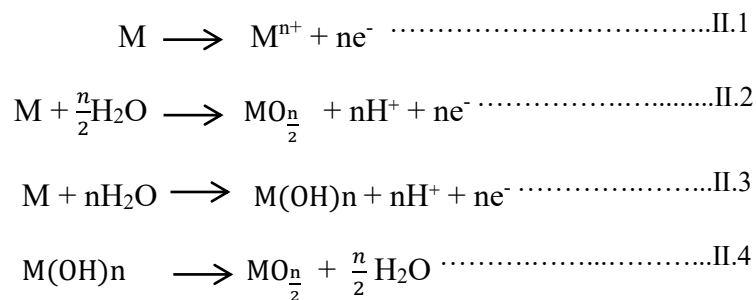


Figure II.1. Schéma de principe de la pile d'anodisation [39].

Parallèlement, la migration de ces ions se poursuit à travers l'oxyde développé, ce qui permet la croissance de la couche anodique à l'interface métal/oxyde et oxyde/électrolyte. Leurs structures et leurs propriétés chimiques dépendent de plusieurs facteurs, à savoir la composition de l'électrolyte, la tension appliquée (potentiel ou densité de courant) et le temps d'anodisation [38].

II.1.2. Mécanisme réactionnel

Le principe de la formation de la couche d'oxyde est basé sur un transfert de charges à l'interface métal- électrolyte. Lors de l'anodisation du métal M, le processus d'oxydation se produisant à l'anode peut être représenté par les équations suivantes[40] :



Généralement le mécanisme d'évolution du film passif ou de la couche d'oxyde dépend de la nature du film ou de la compétition entre la dissolution et la formation. Ce qui permet d'obtenir des couches d'oxyde poreuses et des couches barrières. La couche interne, en contact direct avec le substrat métallique, est formée d'oxydes de type (Fe, Cr)₂O₃ (barrières) et la

couche externe (poreuse) est essentiellement constituée par des hydroxydes de type $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [41].

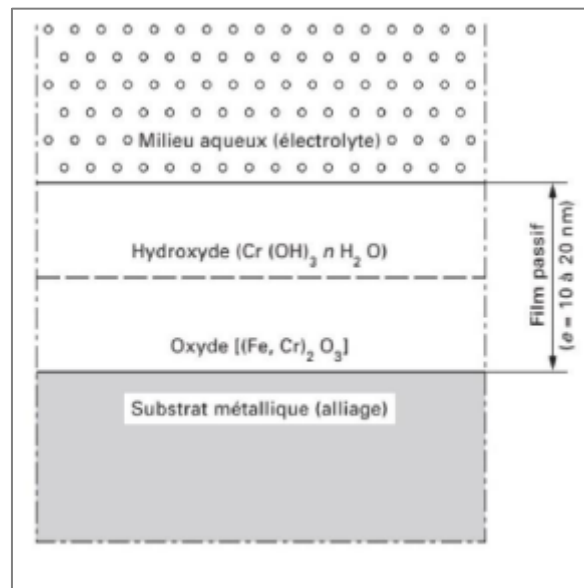


Figure II.2 : Modèle de la couche d'oxyde[41].

Les oxydes barrières obtenus par le processus d'anodisation sont en mesure d'entraver la conduction des électrons, ce qui renforce le caractère résistif et l'épaisseur relativement uniforme, en plus d'être compacts, denses et minces[41].

II.2. Généralité sur le *Nigella sativa*

La nigelle cultivée (*Nigella sativa* L.) est une plante annuelle de la famille des Renonculacées originaire du sud-ouest de l'Asie[42]. La graine noire ou cumin noir (anglais), Habbatul Barakah (arabe), Tikur azmud (amharique), a longtemps été utilisé dans le remède traditionnel dans les pays arabes, en Extrême-Orient, en Europe et en Afrique. *Nigella sativa* a été largement utilisé comme épice et agent aromatisant dans diverses préparations alimentaires, cette plante précieuse peut être explorée comme une médecine populaire efficace avec de multiples actions pharmacologiques[43].

Différents extraits et autres constituants actifs issus de la graine, notamment l'huile essentielle et la thymoquinone, sont responsables de diverses propriétés pharmacologiques, particulièrement des activités anti-oxydante. Les graines se caractérisent par une faible toxicité. Bien que toutes ces potentialités ne se soient pas encore concrétisées, de nombreux travaux soutiennent l'utilisation possible de *N. sativa* en thérapeutique[44].

II.2.1. Description botanique de *Nigella sativa* L

Nigella sativa est une plante herbacée, à tige dressée qui peut atteindre 60 cm de hauteur. Les différentes parties de la plante sont décrites dans ce qui suit :

- ✓ Ses feuilles basales et caulinaires sont multifides, c'est-à-dire finement divisées en petites lanières courtes ressemblant à des pattes d'araignée ;
- ✓ Les fleurs sont délicates, et souvent de couleur bleu pâle et blanc, avec cinq à huit pétales, suivant les variétés ;
- ✓ La fleur dans sa forme sauvage est solitaire, généralement terminale et sans involucre. Elle se compose de[45] :
 - 5 sépales persistants, libres et pétaloïdes, blanchâtres à bleu pâle, se rétrécissant brusquement en un onglet allongé ;
 - 5 à 8 pétales libres, beaucoup plus petits que les sépales et beaucoup moins apparents, chacun de la forme d'un cornet bilabié caractéristique, nectarifères, portant à leur sommet deux petits renflements arrondis jaune verdâtre ;
 - un ovaire supère formé de 5 carpelles soudés entre eux jusqu'à la base des styles, persistants Elle fleurit en juin-juillet[45].

Les graines sont des grandes capsules gonflées composée de 5 follicules réunis sur toute leur longueur, chacun contenant de nombreuses graines. Les graines triangulaires, deviennent noires pendant le mûrissement. Elles mesurent de 2,5 à 3 mm et présentent 3 angles avec une face supérieure finement granuleuse, ressemblant un peu aux graines de la nigelle des champs [46].



Figure II.3 : *Nigella sativa*

II.2.2. Classification scientifique de la plante

La place de *N. sativa* dans la systématique des plantes est représentée sur la figure.2. [47] :

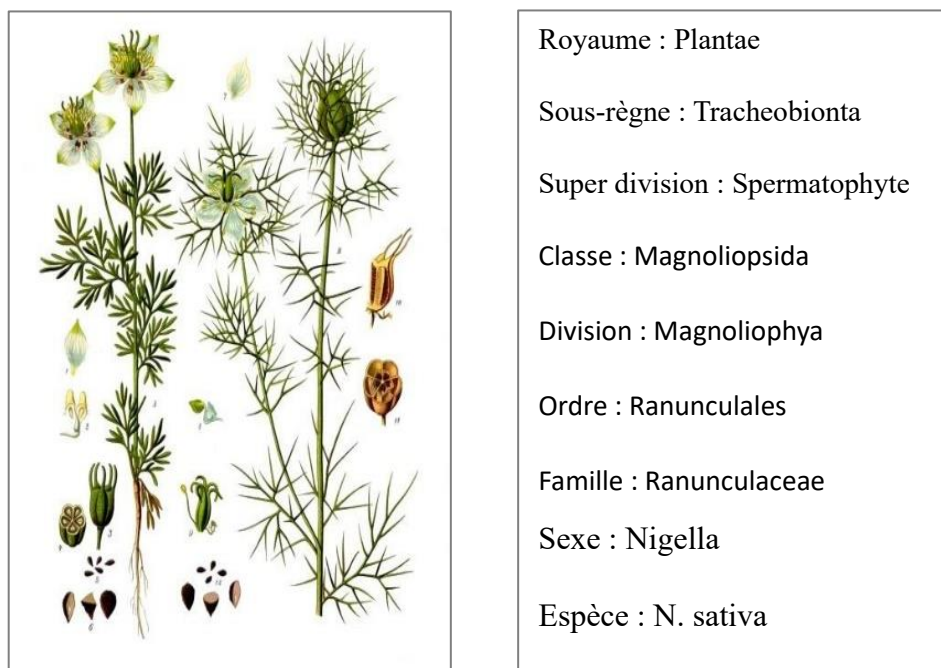


Figure II.4 : Classification scientifique de *N. sativa*[47].

II.2.3. Composition chimique

Les graines de nigelle cultivée contiennent des lipides, protéines, acides aminés, glucides, et des métabolites secondaires en quantité bien moins grande de terpénoïdes, polyphénols, alcaloïdes, acides organiques, tanins, des saponines, mucilage, des fibres et des vitamines [48].

Les graines de cumin noir comportent une forte teneur en huile grasse (31 %), constituée d'ester du glycérol des acides linoléique, oléique et palmitique. Avec en outre, des phospholipides, glycolipides, tocophérols, stérols et surtout les dérivés phénoliques actifs que sont la thymoquinone, la thymohydroquinone et le thymol [49].

La composition en huiles essentielles (0.5–1.6%), rapportée dans diverses études représentait une quarantaine de composés différents, parmi les constituants abondants identifiés sont le trans-anéthole, le p-cymène limonène, la carvone, le α -thuyène, la thymoquinone (TQ),

la thymoquinone (THQ), la dithymoquinone, le carvacrol et le β -pinène avec diverses concentrations[43].

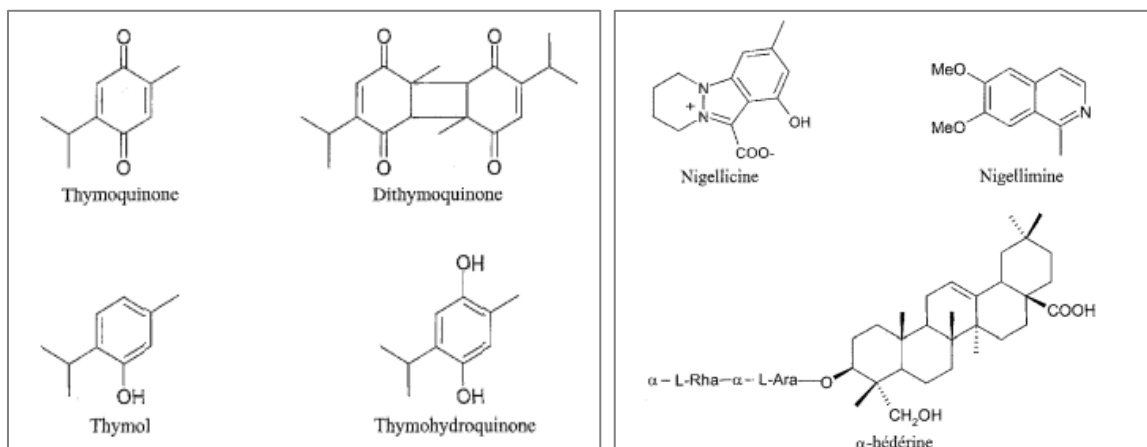


Figure II.5 : Principaux constituants de la graine de *Nigella sativa*[44].

II.2.4. Activité antioxydante de *Nigella sativa*

Il existe des antioxydants efficaces qui maintiennent une perméabilité et une composition cellulaire normales, comme la vitamine E et l'ubiquinol. Le système antioxydant comprend à la fois des antioxydants enzymatiques et non enzymatiques. De nombreuses études montrent un large éventail d'activités biologiques de *N. sativa*, En fait, la *N. sativa* est capable d'inhiber les radicaux libres et de réduire de manière significative le stress oxydatif[50, 51].

L'activité antioxydante de la *Nigella sativa* L est davantage attribuée aux flavonoïdes et aux polyphénols. Les graines de *N. sativa* contiennent plus de 30 % d'huile fixe et de 0,4 à 0,45 % d'huile volatile.

Les chercheurs ont pu identifier quatre composés principaux : la thymoquinone, la dithymoquinone, la thymohydroquinone et le thymol, dans l'huile de graine de *N. sativa*. La thymoquinone est considérée comme un puissant agent antioxydant, anticancéreux et antimutagène. Un autre composé isolé à partir des graines de *N. sativa* est l'alpha-hédérine qui aurait une puissante activité anticancéreuse in vivo. Il a été démontré qu'une grande partie de l'activité biologique de *N. sativa* était due à la thymoquinone, qui est désormais considérée comme le composant actif de son huile essentielle. Les effets médicaux bénéfiques des thymoquinones sont attribués à leur capacité à piéger les radicaux libres (antioxydants). En effet, elle agit comme un piègeur unique de superoxydes, de radicaux hydroxyles et d'oxygène moléculaire. Ses puissantes propriétés antioxydantes pourraient être liées aux propriétés redox de la structure quinone de ses molécules et au fait qu'elle traverse les barrières morphologiques

sans restriction. C'est pourquoi *Nigella sativa* est une source traditionnelle et naturelle d'antioxydants[50, 51].

II.2.5. Techniques d'Extraction d'huile de *N. sativa*

L'efficacité d'extraction de toute méthode conventionnelle dépend principalement du choix des solvants. La polarité du composé ciblé est le facteur le plus important pour le choix du solvant. L'affinité moléculaire entre le solvant et le soluté, le transfert de masse, l'utilisation de cosolvants, la sécurité environnementale, la toxicité pour l'homme et la faisabilité financière devraient également être pris en compte dans le choix du solvant pour l'extraction du composé bioactif[53].

II.2.5.1. L'hydrodistillation

L'hydrodistillation est une méthode traditionnelle d'extraction des composés bioactifs et des huiles essentielles des plantes. Les solvants organiques ne sont pas impliqués et il peut être effectué avant la déshydratation des matières végétales. Il existe trois types d'hydrodistillation : la distillation à l'eau, la distillation à l'eau et à la vapeur et la distillation directe à la vapeur[52].

Dans l'hydrodistillation, tout d'abord, les matières végétales sont emballées dans un compartiment d'alambic ; Deuxièmement, de l'eau est ajoutée en quantité suffisante, puis portée à ébullition. Alternativement, de la vapeur directe est injectée dans l'échantillon de la plante. L'eau chaude et la vapeur sont les principaux facteurs influents pour libérer les composés bioactifs des tissus végétaux. Le refroidissement indirect par eau condense le mélange de vapeur d'eau et d'huile. Le mélange condensé s'écoule du condenseur vers un séparateur, où l'huile et les composés bioactifs se séparent automatiquement de l'eau. L'hydrodistillation implique trois processus physico-chimiques principaux ; Hydrodiffusion, hydrolyse et décomposition par la chaleur. À une température d'extraction élevée, certains composants volatils peuvent être perdus. Cet inconvénient limite son utilisation pour l'extraction de composés thermolabiles[52].



Figure II.6 : Technique de l'hydrodistillation.

II.2.5.2. Extraction par solvants organiques (soxhlet)

L'extracteur Soxhlet a été inventé par le scientifique allemand Franz Ritter von Soxhlet en 1879. Au début, il a été utilisé pour l'extraction des lipides, mais plus tard, a été utilisé pour une variété de produits. De nombreuses procédures expérimentales utilisent le Soxhlet pour extraire des composés bioactifs précieux d'un large éventail de substances naturelles. Il s'agit de l'extraction continue d'un composant actif d'un mélange solide. Les vapeurs de solvant bouillant remontent par le plus gros bras latéral. Les gouttelettes condensées de solvant tombent dans la coupelle poreuse, dissolvant le composant souhaité d'un mélange solide. Lorsque le petit bras latéral se remplit au point de déborder, un mouvement de siphonnage se produit. Le solvant contenant des composants dissous est canalisé dans la chaudière en dessous. Le solvant résiduel s'écoule hors de la coupelle poreuse lorsque de nouvelles gouttes de solvant tombent dans la cupule poreuse et que le cycle recommence[53].

Il sert de référence pour comparer l'efficacité de nouvelles procédures d'extraction. Les principaux avantages du SE comprennent sa simplicité, son applicabilité à haute température, ce qui augmente la cinétique du processus, ses faibles coûts de démarrage, aucun filtrage n'est nécessaire et la présence constante de solvant et d'échantillon tout au long de l'extraction. Le déplacement de l'équilibre de transfert en mettant à plusieurs reprises du solvant frais en contact avec la matrice solide. Maintien d'une température d'extraction relativement élevée avec la chaleur du ballon de distillation. Aucune filtration de l'extrait n'est requise. L'un des principaux problèmes associés à la méthode Soxhlet est qu'ils sont limités en raison de leur faible efficacité d'extraction, de leur procédure de prise de temps et de l'implication de nombreux solvants. Les solvants provoquent l'évaporation et la décomposition des composés cibles ainsi qu'une augmentation de la cinétique d'extraction, ce qui fait bouillir les substances à des températures plus élevées, ce qui entraîne la perte de composés thermolabiles. L'agitation n'est pas possible

dans l'appareil Soxhlet. La possibilité de décomposition thermique des composés cibles ne peut être ignorée car l'extraction se produit généralement au point d'ébullition du solvant pendant une longue période[53].



Figure II.7 : Technique de Soxhlet.

II.2.5.3. La macération

La macération a été utilisée dans la préparation maison de tonique depuis longtemps. Il est devenu un moyen populaire et peu coûteux d'obtenir des huiles essentielles et des composés bioactifs. Pour l'extraction à petite échelle, la macération se compose généralement de plusieurs étapes. Tout d'abord, le broyage des matières végétales en petites particules est utilisé pour augmenter la surface afin de bien mélanger avec le solvant. Deuxièmement, dans le processus de macération, un solvant approprié appelé menstruum est ajouté dans un récipient fermé. Troisièmement, le liquide est filtré, mais le marc qui est le résidu solide de ce processus d'extraction est pressé pour récupérer une grande quantité de solutions occluses. Le liquide filtré obtenu et le liquide pressé sont mélangés et séparés des impuretés par filtration. Des secousses occasionnelles lors de la macération facilitent l'extraction de deux manières :

- ✓ Augmenter la diffusion ;
- ✓ Retirer la solution concentrée de la surface de l'échantillon pour apporter un nouveau solvant au menstrum afin d'obtenir un meilleur rendement d'extraction[52].

Il s'agit d'une méthode d'extraction très simple. Cette approche est recommandée pour extraire les produits chimiques thermolabiles, malgré le temps de traitement considérable[53].

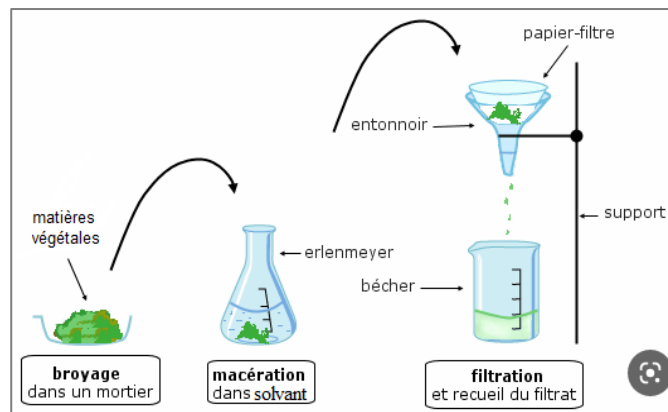


Figure II.8 : Technique de macération.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté du processus d'anodisation de surface en termes généraux. Nous avons également discuté sur la plante de nigelle sativa en général et sur les méthodes d'extraction de ses huiles, que nous utiliserons dans le processus d'anodisation comme addition à la solution utilisée.

Chapitre III

Techniques expérimentales et de caractérisation

Introduction

Ce chapitre vise à présenter les méthodes de réalisation et de caractérisation électrochimique et microstructurale utilisées pour étudier l'effet de l'extrait de *Nigella sativa* sur le processus d'anodisation de l'acier inoxydable. Nous exposerons les techniques expérimentales et de caractérisation utilisées dans ce travail. Nous aborderons le principe de fonctionnement et le mode opératoire de chaque appareillage ainsi que les paramètres d'expérience.

III.1. Matériaux utilisés

Le matériau utilisé est un alliage d'acier inoxydable de la série 304. Ce choix a été motivé par son utilisation dans différents secteurs à savoir alimentaire, bâtiment, ménagère...etc. Les échantillons à anodiser se présentent sous forme de plaques rectangulaire d'épaisseur 1 mm et de surface (15× 60) mm². La composition chimique de l'alliage est donnée par Tableau I.

Tableau III.1 : Composition chimique de l'alliage d'acier inoxydable 304.

| Elément | C | Cr | Ni | Mn | Si | P | S |
|-----------------|------|-------------|------------|-----|------|-------|-------|
| Composition (%) | 0.08 | 18.0 - 20.0 | 8.0 - 10.5 | 2.0 | 0.75 | 0.045 | 0.030 |

III.1.1. Préparation des échantillons

L'anodisation doit être effectuée sur une surface exempte de graisses, d'oxydes ou d'inclusion provenant des opérations précédentes. Les traitements de surface avant anodisation ont une importance capitale sur le résultat final. Ces traitements se résument en un dégraissage et décapage.

- a) **Dégraissage :** On a procédé à l'immersion de l'échantillon dans un bain de dégraissage, la composition du bain est l'acétone et cela pendant 2 min afin d'enlever toute salissure se trouvant en surface, cette opération est directement suivie d'un rinçage à l'eau courante puis à l'eau distillée afin d'éliminer toute trace de réactifs restants.
- b) **Décapage :** Il a été procédé à l'immersion de l'échantillon dans un bain de décapage où la composition du bain est le Soude caustique (NaOH) 100 g/l, à la Température ambiante pendant 3 min. Cette opération est directement suivie d'un rinçage à l'eau courante puis à l'eau distillée.

III.1.2. Précédé et matériel végétal utilisé

Les graines utilisées dans cette étude sont de source commerciale. Avant l'extraction, les graines ont été broyées à l'aide d'un broyeur électrique.

Pour la préparation de l'extrait ont procédé par la technique de macération dans l'eau distillée. Dans un erlenmeyer, on mélange 2 g de la poudre de la plante avec un volume de 200 ml de solvant (eau). On laisse le mélange à température ambiante pendant 7 jours à l'abri de la lumière, puis on le filtre. Le filtrat obtenu est conservé à basse à température à l'abri de la lumière.



Figure III.1 : Filtration de l'extrait

III.1.3. Elaboration des couches anodiques

Le traitement d'anodisation des échantillons de l'acier inoxydable 304 utilisé à nécessiter l'emploi d'un montage expérimental réalisé au laboratoire de Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) Comme le montre la figure (III.2), qui est constitué des éléments suivants :

- ✓ Un générateur à courant continu, on a travaillé avec une densité de courant de 3V ;
- ✓ Une cathode en acier inoxydable 304 qui a une forme rectangulaire qui donne une bonne distribution de courant ;
- ✓ Un chronomètre pour indiquer la durée d'anodisation ;
- ✓ Un agitateur magnétique qui assure l'homogénéité du milieu ;
- ✓ L'électrolyte utilisé est liquide de refroidissement (éthylène glycol + eau) et de l'acide sulfurique, additionné et non additionné d'un extrait de plante de *Nigella sativa* L ;
- ✓ Un statif qui sert de support pour maintenir l'échantillon.

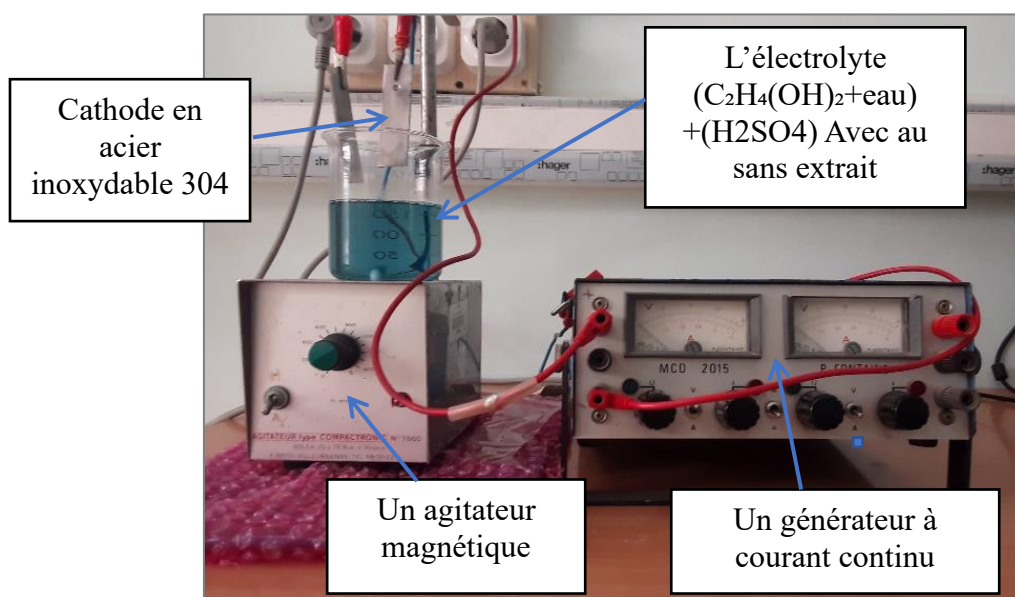


Figure III.2 : Dispositif expérimental

Les paramètres du Protocol opératoire sont résumés dans le tableau III.1

Tableau III.2 : Paramètres opératoires

| Produits | Tension (Volts) | Température (°C) | Temps (min) | Concentration | | |
|--------------------------------|-----------------|------------------|-------------|-----------------|----------|----------|
| Ethylène/eau (60/40) | 3 | 25 | 10 | 80 ml en volume | | |
| H ₂ SO ₄ | 3 | 25 | 10 | 4 ml en volume | | |
| Additif | 3 | 25 | 10 | 0.1(g/l) | 0.2(g/l) | 0.3(g/l) |

III.2. Techniques de caractérisation

La caractérisation structurale et morphologique de la surface a été réalisée par spectroscopie à rayons X (XRD), Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Afin de comprendre le phénomène de corrosion et le comportement électrochimique des surfaces. Les méthodes de caractérisation électrochimique utilisées sont Le Suivi du Potentiel Libre en Fonction du Temps et l'évolution du potentiel en fonction du courant (Tafel). Cette partie du travail décrit les techniques utilisées et leur principe de fonctionnement.

III.2.1. Diffraction de Rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisés sur un diffractomètre de marque D8 ADVENCE, en Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA).

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d(hkl) \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \dots \dots \dots \text{III.1}$$

Où :

$d(hkl)$: Distance inter réticulaire du plan cristallographique correspondant, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) .

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié,

n : Ordre de la réflexion,

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

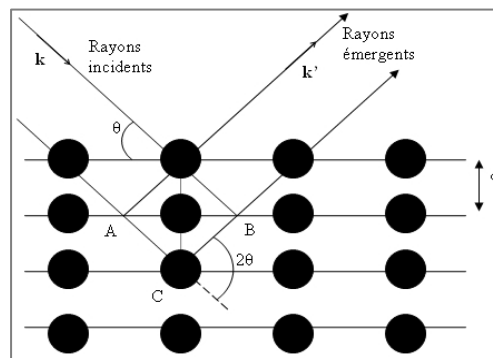


Figure III.3 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires, espacés d'une distance d [54].

L'ensemble des diagrammes de diffraction a été réalisé sur un Bruker diffractomètre Si (D8 modèle Advance). Ce diffractomètre est caractérisé par : les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ -rayonnement, ayant une longueur d'onde de $1,541838 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de $V= 40 \text{ kV}$ et un courant de $I= 40 \text{ mA}$ [54].

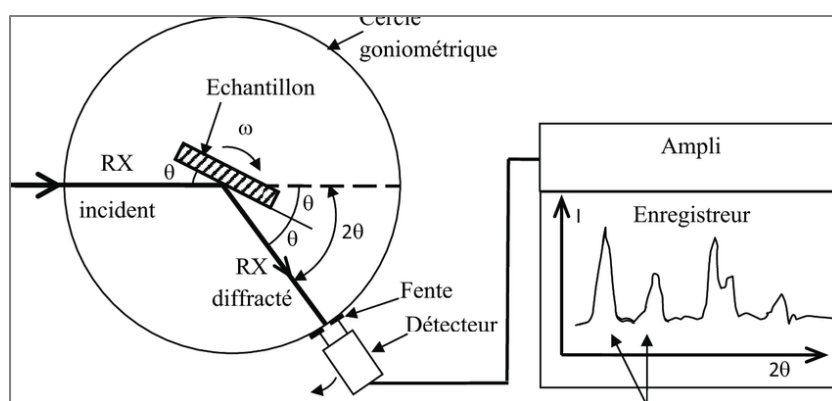


Figure III.4 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

III.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge appelé en anglais FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy), est une technique de mesure basé sur l'analyse d'un rayonnement infrarouge à travers l'échantillon. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer une topographie des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'appareil émet un rayonnement sur une plage de longueur d'onde (infrarouge). Le domaine infrarouge traité par l'instrument de mesure est de (25 à 2,5 micromètres) ou encore en longueur d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} . Quand la longueur d'onde (énergie des photons) avoisine l'énergie de vibration ou d'absorption des molécules présentent dans l'échantillon, une partie du rayonnement lumineux est absorbée. Sur le capteur, analyseur d'intensité lumineuse apparaissent des pics représentant des baisses d'intensité. Chaque fonction chimique est sensible à différente longueur d'onde. Toutes les vibrations ne donnent pas forcément lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie et de la symétrie des molécules. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Le fait qu'une molécule se trouve dans une disposition géométrique ou une autre, cela lui confère différentes possibilités de mouvement et donc d'absorption (bending: l'un monte l'autre descend; stretching: les deux particules montent et descendent en même temps; rocking: rapprochement angulaire des deux particules) [55].

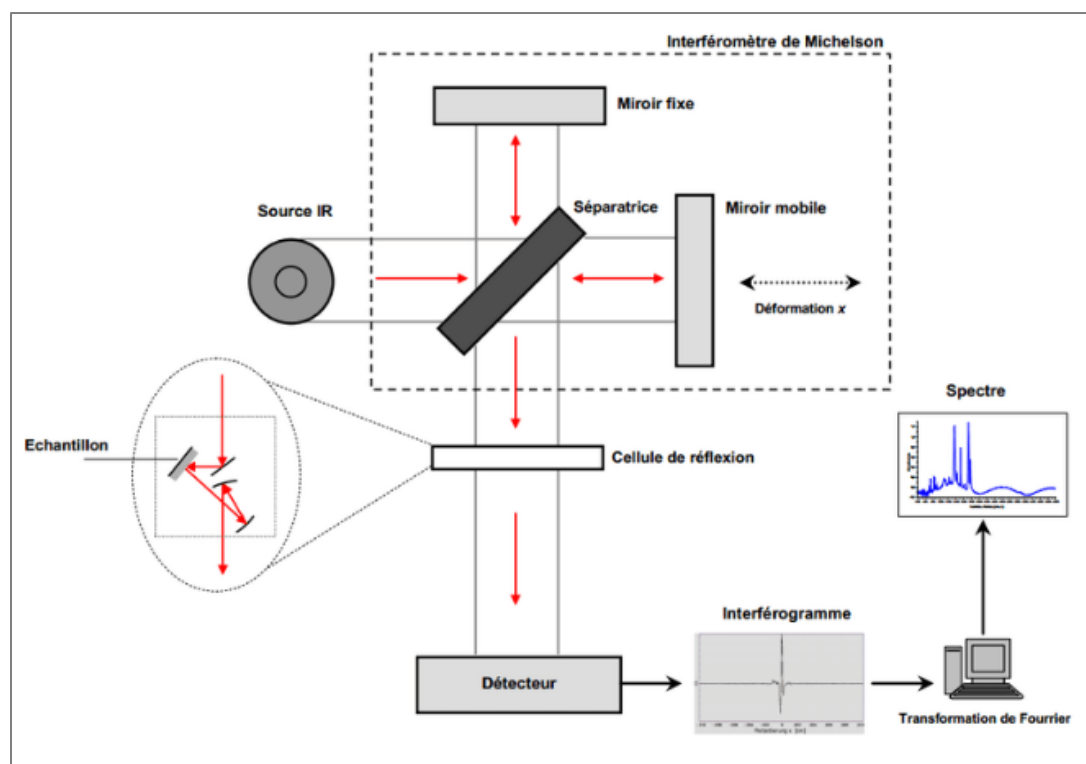


Figure III.5 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR[56].

Le faisceau infrarouge provenant de la source IR est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde à une fréquence différente. Le faisceau arrive sur la séparatrice qui le divise en deux. Une partie est dirigée vers le miroir fixe (miroir fixé) et le reste passe à travers la séparatrice vers le miroir mobile (miroir mobile). Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences constructives ou destructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile[55].

Le faisceau modulé est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur qui le transforme en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, signature de l'intensité en fonction de la position du miroir (somme de toutes les fréquences du faisceau). Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée Transformée de Fourier (TF) [55].

Le FTIR permet d'obtenir le spectre de l'échantillon à analyser. Connaissant l'identité spectrale des liaisons chimiques (cétone, cycle aromatique...) on est capable de déterminer les liaisons chimiques présentes à la surface de l'échantillon étudié. En effet, chaque type de liaison existe à une certaine longueur d'onde, il suffira de lire le spectre et ainsi identifier les liaisons existantes[55]. Nous avons réalisé cette étude à l'académie militaire de Cherchell.

III.2.3. Microscope à balayage électronique (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil de caractérisation très utilisé pour observer la morphologie des structures (films, nanoparticules) et de distinguer les détails de l'ordre du nanomètre, grâce à la profondeur du champ appliqué[57].

Le faisceau électronique balaye la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Les électrons secondaires produits sont collectés par un détecteur qui les convertit en un signal. Celui-ci sert d'amplificateur pour moduler la brillance d'un tube cathodique qui balaye également de façon synchrone avec le faisceau d'électrons. Une correspondance s'établit entre la brillance d'un élément d'image sur l'écran du tube cathodique et le nombre d'électrons secondaires émis par un point de l'échantillon. Le rapport entre la surface balayée sur le moniteur et la surface balayée sur l'échantillon constitue le grandissement ou grossissement (en anglais, magnification) [57].

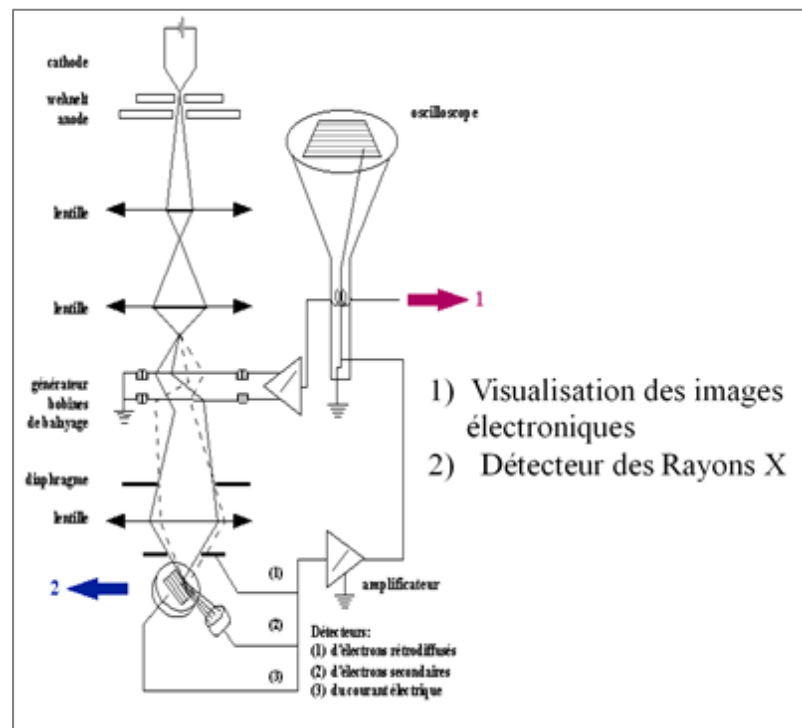


Figure III.6 : Représentation schématique du MEB[57].

L'interaction entre le faisceau et l'échantillon génère des rayons X et arrache des électrons de différents types dont des électrons secondaires de faible énergie, rétrodiffusion d'électron du faisceau incident. L'ensemble des rayonnements permettent de fabriquer des images. Plusieurs facteurs influencent l'intensité de ce signal dont la topographie et la nature de l'échantillon au point d'impact[57]. Nous avons réalisé cette étude à l'académie militaire de Cherchell.

III.2.4. Microscope à force atomique (MFA)

Le système de microscope à force atomique (MFA) est devenu un outil utile pour des mesures directes des forces intermoléculaires avec caractérisation de la résolution atomique qui peuvent être utilisées dans un large éventail d'applications telles que l'électronique, semi-conducteurs, matériaux et fabrication, polymères, biologie et biomatériaux[58].

Le fonctionnement est basé sur la détection des forces qui s'exercent entre la pointe de l'MFA intégrée à un levier et la surface de l'échantillon par un mécanisme de rétroaction qui permettent aux scanners piézo-électrique (PZT) de maintenir la pointe à une force constante, ou à une hauteur constante au-dessus de la surface l'échantillon. Les forces entre la pointe et l'échantillon sont mesurées pendant le balayage, en surveillant la déviation du cantilever [59]. MFA détecte les variations en déflexion du levier à l'aide d'un dispositif optique composé d'une diode, un laser et d'un photodétecteur. Une représentation schématique de la configuration de base de l'MFA est présentée sur la figure (III.7).

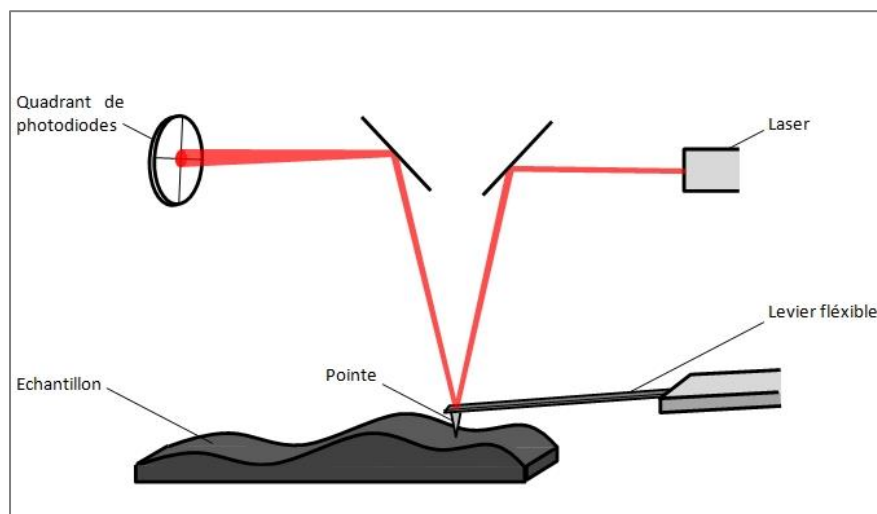


Figure III.7 : Les principaux éléments d'un microscope à force atomique[59]

De nombreuses variantes de la configuration AFM de base ont été développées au cours des années. L'utilisation appropriée de ces variations de mesure polyvalentes permet d'étudier et de comprendre les processus, même au niveau fondamental, à savoir au niveau moléculaire. Compte tenu de la diversité des échantillons, plusieurs modes ont été développés et adaptés pour répondre à la demande de recherches spécifiques sur le terrain : Le mode contact, le mode non-contact, et enfin le mode contact intermittent (dit tapping) [58].

Le mode contact utilise des forces répulsives. La pointe appuie légèrement sur la surface, elle est donc repoussée en raison du principe de Pauli et le levier est dévié. L'appareil mesure alors la déviation, ce qui donne accès à la hauteur de l'échantillon et permet d'effectuer le retour d'information[58].

Le microscope à force atomique utilisé dans notre étude est le (MFP-3D Oxford Instruments Asylum Research), le mode utilisé est le mode contact utilise des forces répulsives, la pointe AFM utilisée est un modèle en silicium (AC240TS-R3). Nous avons réalisé cette étude au Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN) Faculté des Sciences Université Ferhat Abbas Sétif 1.

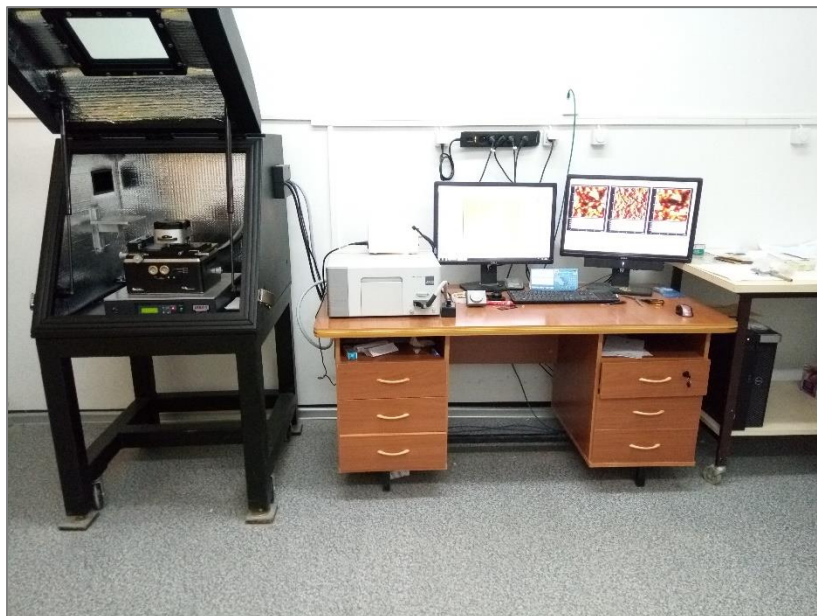


Figure III.8 : Montage de l'appareil de l'AFM.

III.2.5. Techniques de caractérisation électrochimique

Les méthodes électrochimiques s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène de corrosion et le comportement électrochimique des métaux.

Les techniques électrochimiques constituent une catégorie de techniques efficaces pour l'étude des mécanismes de corrosion. Différentes méthodes de caractérisation électrochimiques peuvent être employées ; Elles sont subdivisées en deux grandes familles : Les techniques stationnaires et les techniques non-stationnaires.

III.2.5.1. Les techniques stationnaires

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation, d'une part il donne une idée sur le comportement d'un matériau en contact avec le milieu corrosif et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et pour les mesures d'impédance, C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence[60].

La répartition des charges électriques sur la surface d'un métal plongé dans un électrolyte crée une différence de potentiel entre la surface du métal et la solution. C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique et des paramètres du milieu corrosif. On peut accéder à sa valeur en suivant l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps $E = f(t)$ [60].

III.2.5.1.1. L'évolution du potentiel en fonction du courant (Tafel)

L'évolution du potentiel en fonction du courant de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique[61].

Pour déterminer une courbe de polarisation, on applique à l'aide d'un potentiostat une différence de potentiel entre électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) et mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et la contre-électrode (CE). Le potentiostat est programmé pour balayer automatiquement le potentiel à une vitesse choisie[61].

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact avec un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (V_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel anodique et cathodique (β_a et β_c) et la résistance de polarisation (R_p) du métal. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple[61].

Le principe de l'évolution du potentiel libre en fonction du courant repose sur une cinétique d'activation des réactions d'oxydation et de réduction impliquées dans le processus de corrosion. Dans ce cas, la relation courant-tension de Butler-Volmer est appliquée[62].

$$i = i_{corr} \left[\exp \frac{\alpha_1 n_1 F \pi}{RT} - \exp \frac{\beta_2 n_2 F \pi}{RT} \right] \dots \dots \dots \text{III.2}$$

Où :

i : est la densité de courant.

i_{corr} : densité de courant de corrosion.

α_1 et β_2 : les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique.

π : Polarisation de l'électrode ($E - E_{corr}$).

La courbe de polarisation $i = f(E)$ présente pour des potentiels éloignés du potentiel de corrosion domaine anodique ou domaine cathodique ; ($|\pi| \gg 100 \text{ mV}$), une portion linéaire dite droite de Tafel dont les pentes sont proportionnelles au transfert α_1 et β_1 . L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique au potentiel de corrosion, donne le courant de corrosion, tel schématisé sur la figure III.9[62].

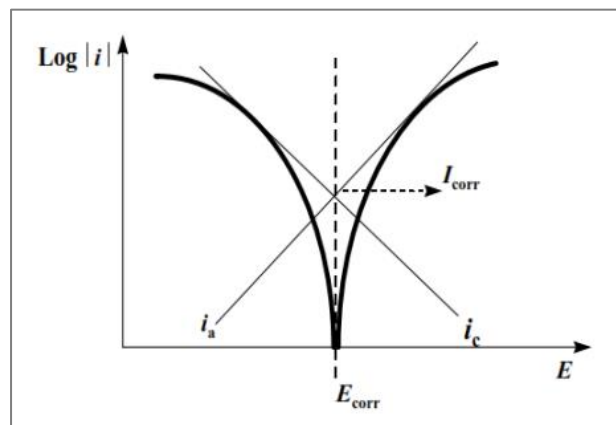


Figure III.9 : Détermination du potentiel de corrosion par la méthode de Tafel.

III.2.5.2. Montage expérimental de la caractérisation électrochimique

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage capable de contrôler et mesurer les potentiels et/ou les courants électriques sur une interface électrochimique. On utilise une cellule électrochimique à trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence et contre électrode (ou électrode auxiliaire)

Le dispositif expérimental montré sur les figures ci-dessous est utilisé pour les essais et est composé de :

- ✓ Appareil VERSASTUDIO : Ce montage spécifique a été mis en place pour l'étude des différents types de métaux (la figure III.10), ils fonctionnent en potentiostat et piloté par un micro-ordinateur qui permet l'acquisition et le traitement des données et lié avec la cellule électrochimique.



Figure III.10 : Le dispositif expérimental utilisé.

- ✓ Cellule électrochimique : Dans notre étude, nous avons utilisé une cellule électrolytique classique à trois électrodes, Electrode de travail (électrode étudiée) La surface d'électrode utilisée pour les expériences est de 1 cm^2 . Electrode de référence au calomel saturé. L'électrode auxiliaire ou contre-électrode (mesure du courant) une électrode de graphite, la figure (III.11).

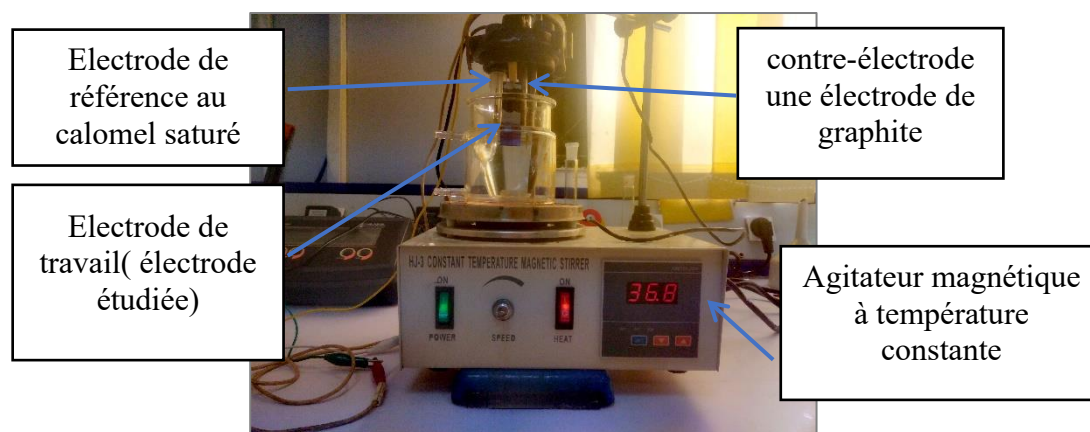


Figure III.11 : La cellule électrochimique utilisé

- ✓ L'électrolyte : L'électrolyte utilisé est un soluté de réhydratation utilisée dans la Domène biomédical, La composition ionique du soluté est donnée par Tableau (III.3)

Tableau III.3 : La composition ionique du soluté

| Elément | Composition |
|---------------------|-------------|
| Glucose monohydraté | 55g |
| Sodium chlorure | 3g |
| Potassium chlorure | 2g |
| Calcium gluconate | 1g |
| Magnésium chlorure | 1g |
| Eau désinfecté | 1l |

Afin d'étudier l'effet de la corrosion et la caractérisation du comportement électrochimique de nos matériaux ont été réalisées par les méthodes électrochimiques stationnaires (potentiel de circuit ouvert (OCP), et l'évolution du potentiel libre en fonction du courant (Tafel)).

Les courbes de l'évolution du potentiel en fonction du courant sont tracées pour un domaine de potentiel de 250 (mV/ECS) à -250 (mV/ECS) avec une vitesse de balayage de 1 mV/S. Tous les tests ont été effectués à la température de (37°C), après 40 minutes d'immersion au potentiel d'abandon. Les essais ont été réalisés au niveau de laboratoire de Centre de recherche en technologie industrielle (CRTI).

Conclusion

Nous venons de voir les différents matériaux et techniques expérimentales utilisés dans ce travail pour étudier l'effet de l'extrait de *Nigella sativa* sur le processus d'anodisation des surfaces en acier inoxydable biomédical. Le chapitre suivant traite de l'analyse des résultats et de la détermination de l'état de surface des échantillons.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre sera donc consacré à l'interprétation des résultats obtenus lors de l'anodisation de l'acier inoxydable 304 dans un électrolyte organique en présence d'un acide et de suivre l'influence des différentes concentrations des extraits des grains de *Nigella sativa* L. comme additifs sur la qualité de dépôt dans le processus d'anodisation à des paramètres bien définis, (pH, température, densité de courant appliquée et agitation, concentration de l'additifs...).

IV.1 Caractérisation structurale et morphologique

IV.1.1 Analyse par La diffraction de rayon X

Afin d'identifier les phases présentes dans les dépôts et de déterminer leurs structures cristallines ainsi que leurs natures, les échantillons ont été analysés par La diffraction de rayon X. La figure (IV.1) montre les diffractogrammes obtenus pour les dépôts effectués respectivement en présence et absence de l'extrait.

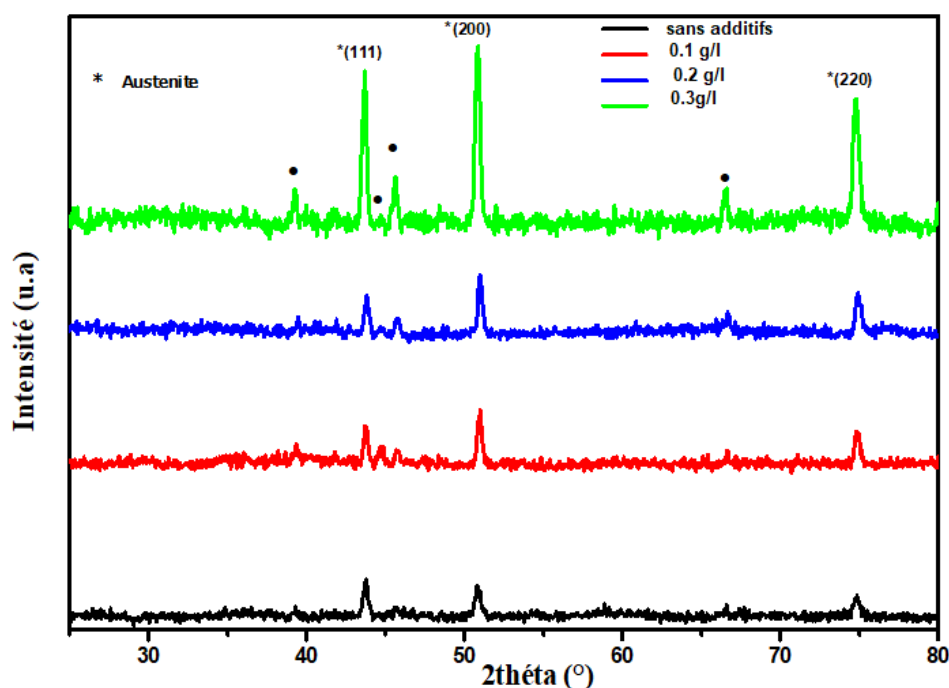


Figure IV.1 : Spectres DRX de l'acier en présence et absence d'additif.

Les diffractogrammes révèlent des pics caractéristiques d'un film cristallin. En effet, la position des pics située à $2\theta = 43,6^\circ$, $50,9^\circ$ et $74,6^\circ$ correspond respectivement aux plans réticulaires (111), (200) et (220) caractéristiques de la structure austénitique de l'acier inoxydable, conformément à la fiche PDF 00-003-1209. Les pics à $2\theta = 66,7^\circ$, $39,3^\circ$ et $45,8^\circ$

sont attribués aux plans (224), (202) et (220) respectivement aux phases (NiCr₂O₄) [ASTM 23-1272 – 1994, ASTM 23-297 -1994.] et (NiCr₂O₄+ FeNi+FeC) [ASTM 23-298 -19].

L'analyse des diffractogrammes de l'ensemble des échantillons traités a montré que le plan (200) représentant la phase austénitique est le plan préférentiel, et son intensité semble être plus importante pour les échantillons élaborés en présence d'une concentration importante en d'additif. D'après les résultats l'extraite de la plante *Nigella sativa* L a influencé, probablement sur l'épaisseur de la couche de l'oxyde en formant un film protecteur évitant la dissolution de l'acier dans le milieu sous le champ électrique appliquée.

IV.1.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Une analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a été réalisée sur les matériaux (extrait de *N. sativa*, gel (électrolyte) et l'échantillons de l'acier inoxydable avant et après l'anodisation). Les spectres de transmission IRTF obtenus sont regroupés sur la figure (IV.2) et la figure (IV.3).

Les courbes FTIR de l'extrait de nigelle sativa et du gel (électrolyte) sont très similaires, avec des pics correspondant à des fonctions hydroxyle attribués à la vibration libre d'étirement O-H à environ 3300 cm⁻¹, reflétant la nature hydrophile des huiles dans l'extrait. Il convient également de noter la bande d'intensité moyenne à 1637 cm⁻¹, attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=C du groupe alcène. La différence entre les deux spectres se situe dans l'intervalle 1500-950 cm⁻¹, dans lequel la courbe du gel contient des pics de faible intensité à 1036 cm⁻¹ et 1081 cm⁻¹, appartenant probablement à diverses élongations S-O-C. Une autre bande de faible intensité à 1461 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-C d'un alcane. On peut aussi remarquer la présence d'une autre bande à 2921 cm⁻¹ Associée à la vibration d'élongation C-H.

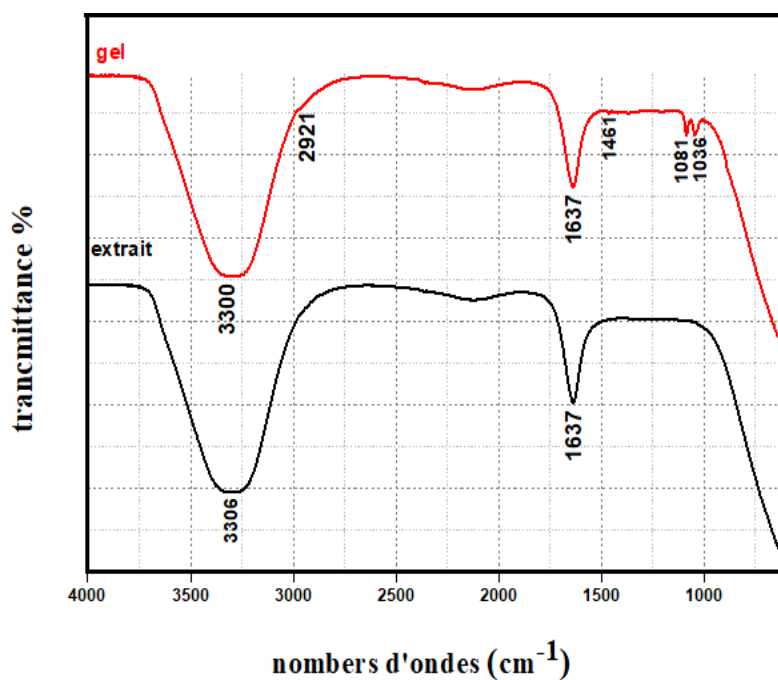


Figure IV.2 : Spectres de transmission IRTF de l'extrait de nigelle sativa et de gel (électrolyte).

Figure (IV.3) montre le spectre d'absorption IRTF de la surface de l'acier inoxydable avant et après le traitement sans et avec l'additifs. L'analyse du spectre d'absorption IRTF pour tous les Spectres dans la figure (IV.3) conduit à l'assignement suivant les bandes :

- ✓ Deux bandes faibles à moyenne intensité à 2973 cm⁻¹ et 2362 cm⁻¹, attribuées à la vibration caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C-H.
- ✓ Une bande de faible intensité à 1384 cm⁻¹, qui est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-C.
- ✓ Une bande de moyenne intensité à 1047 cm⁻¹, qui est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O-C.

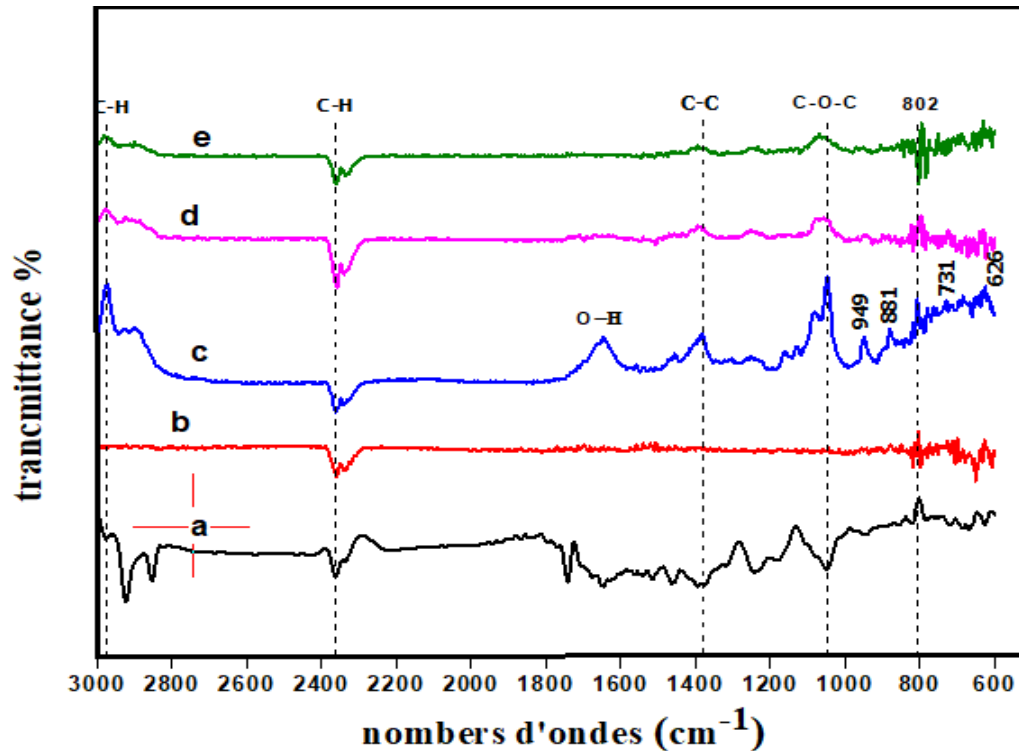


Figure IV.3 : Spectres de transmission IRTF de la surface de l'acier inoxydable avant et après l'anodisation en présence et absence d'additif. (a) non anodisé, (b) anodisé en absence d'additif, (c, d, e) avec additifs 0.1g /l, 0.2g /l et 0.3g /l successivement.

Les spectres d'absorption IRTF montrent la disparition de la plupart des bandes de la surface de l'acier inoxydable après le processus d'anodisation sans additif figure (IV.3.b). On remarque également l'apparition de nouvelles bandes sur le spectre d'absorption après le processus d'anodisation avec les additifs figure (IV.3, c,d,e), dont la bande à 1644 cm^{-1} , qui est le nombre d'onde attribué aux vibrations d'élongation du groupe O - H. les bandes d'absorption des surfaces anodisé avec des additifs compris que Les vibrations entre 600 et 950 cm^{-1} , proviennent de la couche d'oxydation à la surface de l'acier inoxydable. Ces pics peuvent être attribués au métal et l'oxygène (par exemple, Cr-O, Ni-O et Fe-O) [63]. On peut le dire que les bandes de vibration à 949 et 881 cm^{-1} sont liées au nickel-chrome-oxygène (NiCrO_4) [64]. Tandis que les bandes de vibration aux nombres d'onde 626 et 731 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement du fer-nickel-oxygène (NiFe_2O_4) [65]. Selon les résultats, nous pouvons confirmer les résultats de la diffraction de rayon X, selon lesquels le processus d'anodisation avec les additifs forme une couche d'oxyde protectrice composée les oxydes de chrome, de nickel et de fer.

IV.1.3 Analyse par Le microscope à force atomique (AFM)

La figure (IV.4) montre les images MFA (Microscope à Force Atomique) des échantillons d'acier inoxydable anodisé en absence et présence d'un extrait végétal (*Nigella sativa* L.) à différente concentration avant et après l'anodisation.

Les images montrent une surface complètement lisse avant traitement d'anodisation (figure IV .4a). Le tableau (IV.1) montre les valeurs des rugosités R_{MS} pour tous les échantillons anodisés avec et sans additif.

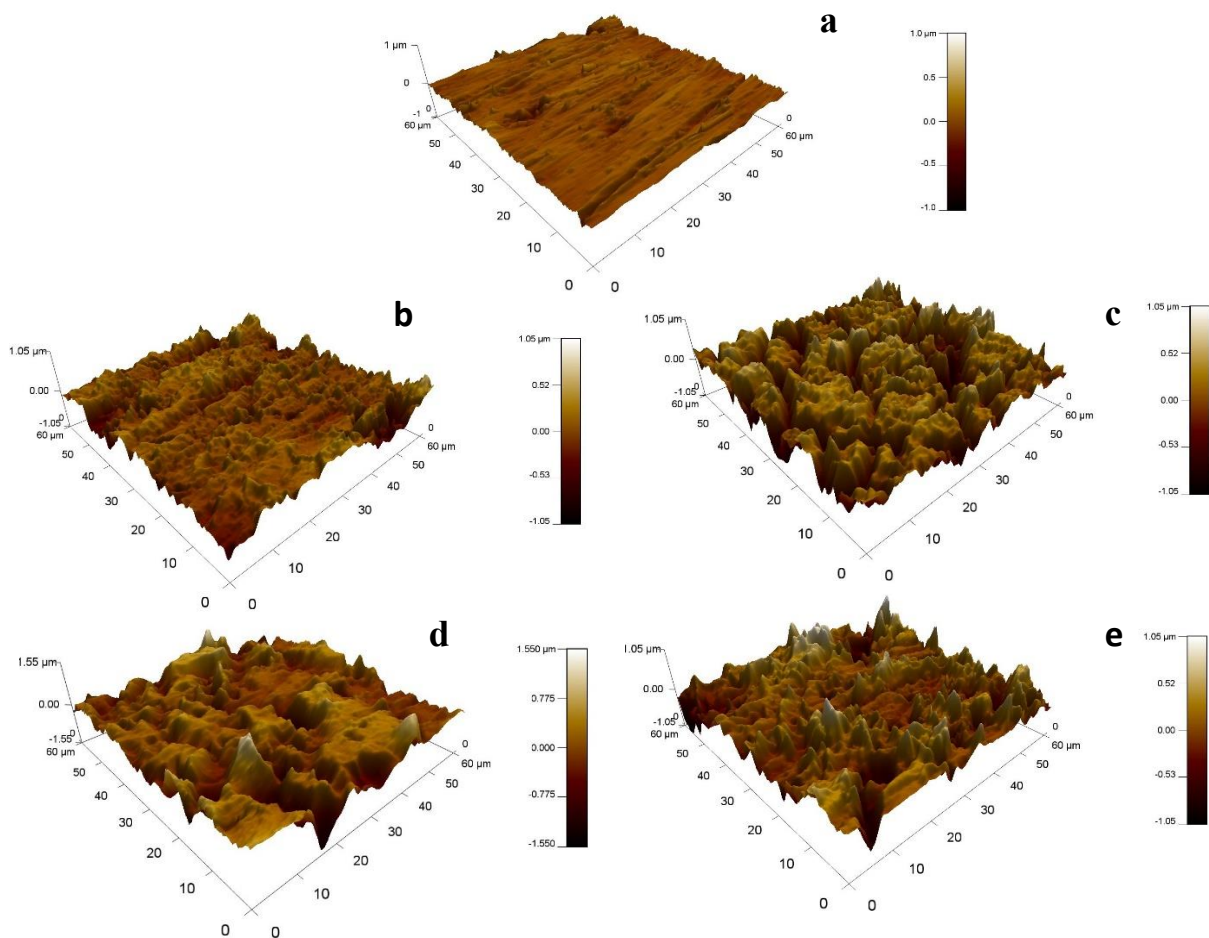


Figure IV.4 : Images MFA 3-D des échantillons (a) non anodisé, (b) anodisé en absence d'additif, (c, d, e) avec additifs 0.1g /l, 0.2g /l et 0.3g /l successivement.

Les échantillons anodisés en présence de l'additif présentent des valeurs de rugosité plus importante par rapport aux échantillons anodisés et non anodisé en absence d'additif. L'augmentation de la concentration de l'additif (extrait des graines de *Nigella sativa*) dans l'électrolyte d'anodisation à (0.3 g/l) diminue la valeur de R_{MS} , ce qui indique une réduction de

l'attaque de l'oxyde. Les valeurs Rms des différentes surfaces sont indiquées dans le tableau (IV.1).

Tableau IV.1 : Rugosité de surface de l'acier inoxydable (RMS).
avant et après l'anodisation.

| Échantillon | RMS (nm) |
|---|-----------------|
| Echantillon (a) Avant traitement | 60.017 |
| Echantillon (b) Après traitement sans additif | 151.143 |
| Echantillon (c) En présence d'additif (0.1 g /l) | 296.043 |
| Echantillon (d) En présence d'additif (0.2 g /l) | 279.345 |
| Echantillon (e) En présence d'additif (0.3 g /l) | 255.766 |

D'après les domaines d'application, ces valeurs obtenues après ce traitement d'anodisation peuvent répondre aux besoins, en particulier en biomédical où les surfaces rugueuses améliorent l'adhésion des cellules ou des bactéries. Dans le bâtiment ces surfaces sont idéales pour la coloration des aciers inoxydables par des produits organiques.

IV.1.4 Analyse par microscope électronique à balayage

L'observation au microscope électronique à balayage des substrats non anodisé et anodisé en présence et absence d'additif sont illustrés sur la figure (IV.3).

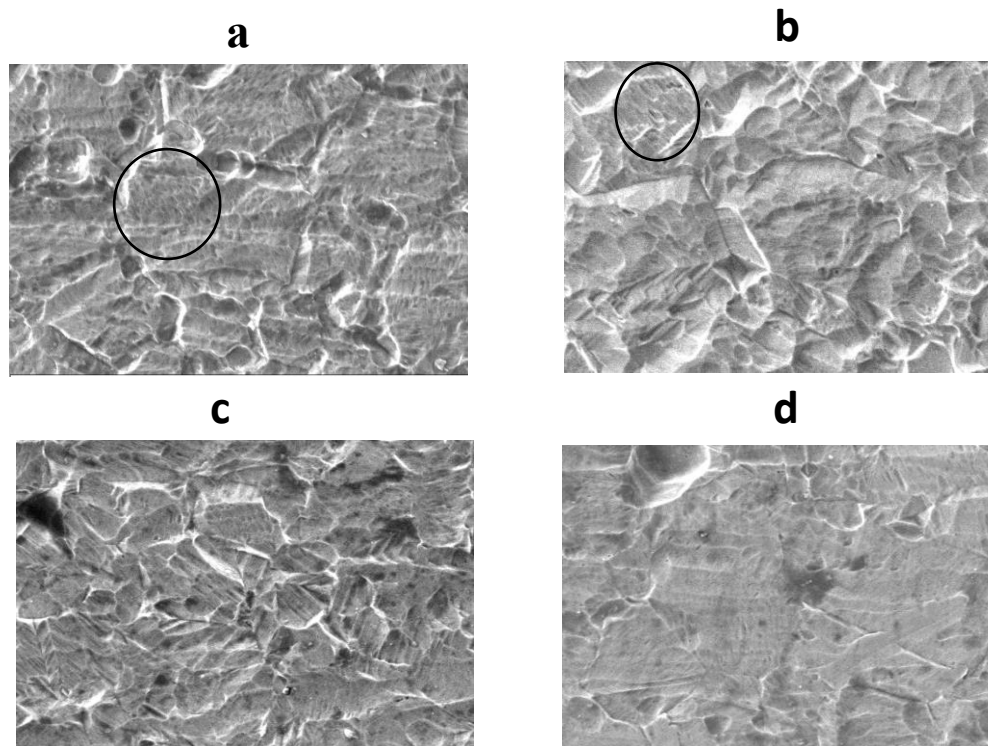


Figure IV.5 : Images MEB des échantillons anodisés en absence et présence de l'additif (a) sans additifs, (b.c.d) avec additifs 0.1g /l , 0.2g /l et 0.3g /l successivement.

Dans la morphologie, l'échantillon (a) montre une présence importante de pores formés par la dissolution intense de l'oxyde dans l'électrolyte. De même l'échantillon (b) présente une surface poreuse, mais avec une dissolution d'oxyde moindre par rapport à l'échantillon (a). Des études lors de l'anodisation de l'acier inoxydable et du magnésium dans un électrolyte contenant un produit organique, ont montré une amélioration du revêtement, sans pores ni microfissures. Par comparaison avec nos échantillons anodisés en présence de l'extrait des graines de *Negilla sativa* L. la porosité a diminué mais la couche se présente sous une forme de feuillé avec quelque pores[66].

L'ajout de produit organique à l'électrolyte a diminué sa conductivité électrique, ce qui augmente le transitoire de potentiel pendant le processus d'anodisation. La diminution de la conductivité de l'électrolyte a favorisé une diminution de la dissolution de l'oxyde formé, permettant son dépôt sur le substrat métallique, formant une couche d'oxyde poreuse[67]. Les échantillons (c, d) présentent moins de porosité. Ce résultat prouve que l'addition d'un produit organique avec une concentration élevée augmente la stabilité du traitement ; donc la taille des piqûres. En conséquence on obtient une surface moins poreuse et homogène.

IV.2 Caractérisation électrochimique

Une étude électrochimique a été réalisée en reposant sur les méthodes électrochimiques décrites au chapitre III. Les résultats de cette étude ont permis de préciser le comportement électrochimique des surfaces de l'acier inoxydable avant et après le traitement d'anodisation avec et sans additifs, lors de l'oxydation dans un électrolyte (un soluté de réhydratation utilisé dans la Domène biomédical).

IV.2.1 suivie du potentiel libre

La figure (IV.6) montre les courbes de Suivi du potentiel libre de l'acier inoxydable anodisé en présence et absence d'additif avant et après l'anodisation. D'après la courbe de l'acier inoxydable avant traitement, on constate que le potentiel de corrosion n'atteint pas immédiatement une valeur stationnaire, se stabilisant à 0,02 V/ECS après 25 min d'immersion. Avant la stabilisation du potentiel de corrosion, nous avons d'abord observé une diminution relativement marquée du potentiel pendant les premières minutes d'immersion, suivie d'une augmentation du potentiel jusqu'à sa stabilisation. Quant à la surface après anodisation sans additif, la courbe est caractérisée par une diminution rapide du potentiel de corrosion vers des valeurs fortement cathodiques, le potentiel devient de moins en moins noble, voire plus négatif, stabilisation du potentiel à une valeur de -0,148 V/ECS, il y a une attaque provoquant la dissolution du métal.

D'autre part, les surfaces d'acier inoxydable après le processus d'anodisation avec des additifs montrent un comportement différent, car le potentiel augmente et augmente jusqu'à ce qu'il se stabilise, et cela apparaît clairement pour 0.1g/l comme additif, où la stabilisation du potentiel à une valeur de 0,25 V/ECS, et dans une moindre mesure à 0.2g/l et 0.3g/l comme additifs, où la stabilisation du potentiel à une valeur de 0,14 ; 0,16 V/ECS successivement.

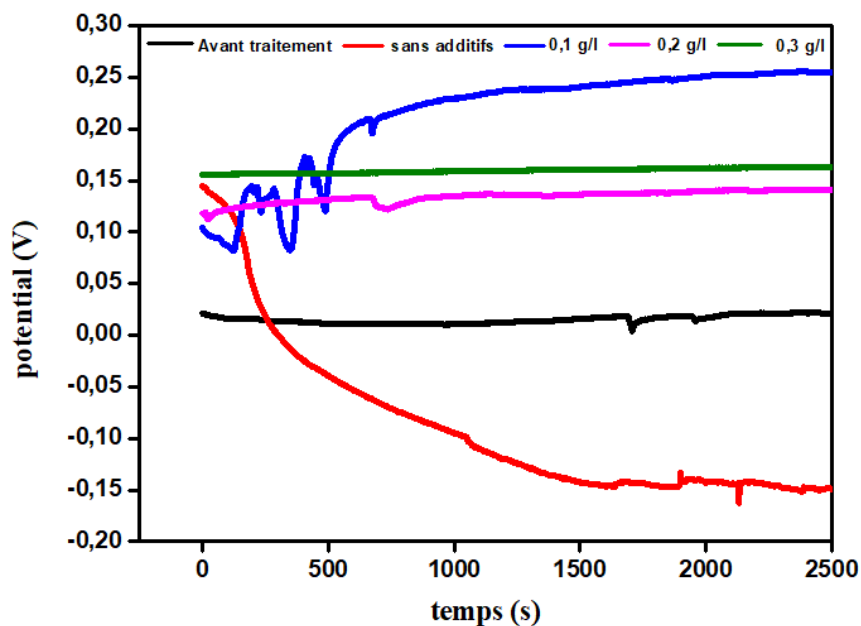


Figure IV.6 : Suivi du potentiel libre de l'acier inoxydable avant et après l'anodisation avec et sans additifs.

L'acier inoxydable anodisé avec additifs prend des valeurs de potentiels positives. La passivité du métal plus stable qu'aux la surface avant at après le traitement sans additifs où elle atteint un potentiel de valeur négative, Ce genre de comportement peut s'expliquer : soit par la réaction cathodique qui devient négligeable devant la réaction anodique, soit par la formation d'un film de passivité.

IV.2.2 les courbes de polarisation

La figure (IV.7) montre les courbes de polarisation de l'acier inoxydable avant et après traitement avec et sans additifs. Ces courbes de polarisation ont été tracées à une vitesse de balayage de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ après avoir maintenu l'électrode au potentiel d'abandon pendant 25 minutes. Les paramètres de corrosion obtenus, tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel anodique (β_a), la pente de Tafel cathodique (β_c) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}), sont présentés dans le Tableau (IV.2).

Les courbes montrent que, par rapport à la surface de l'acier inoxydable avant traitement, les surfaces anodisées ont des valeurs E_{corr} significativement plus élevées, démontrant que la présence d'une couche d'oxyde nanoporeuse réduit considérablement la possibilité de corrosion. L'acier inoxydable anodisé avec additifs présente des valeurs de potentiel de corrosion plus

positives que l'acier inoxydable anodisé sans additifs. La meilleure valeur de E_{corr} enregistrée pour les surfaces anodisées avec 0.1g/l d'extrait de *N. sativa* représentait par 277,999 mV/ECS, suivie par des valeurs de 93,503 mV/ECS et 77,943 mV/ECS pour les surfaces anodisées avec 0.3g/l et 0.2g/l d'additifs, respectivement. Cela indique que le processus d'anodisation avec additifs contribue de manière significative à la stabilisation de l'oxyde nanoporeux dans des environnements biologiques.

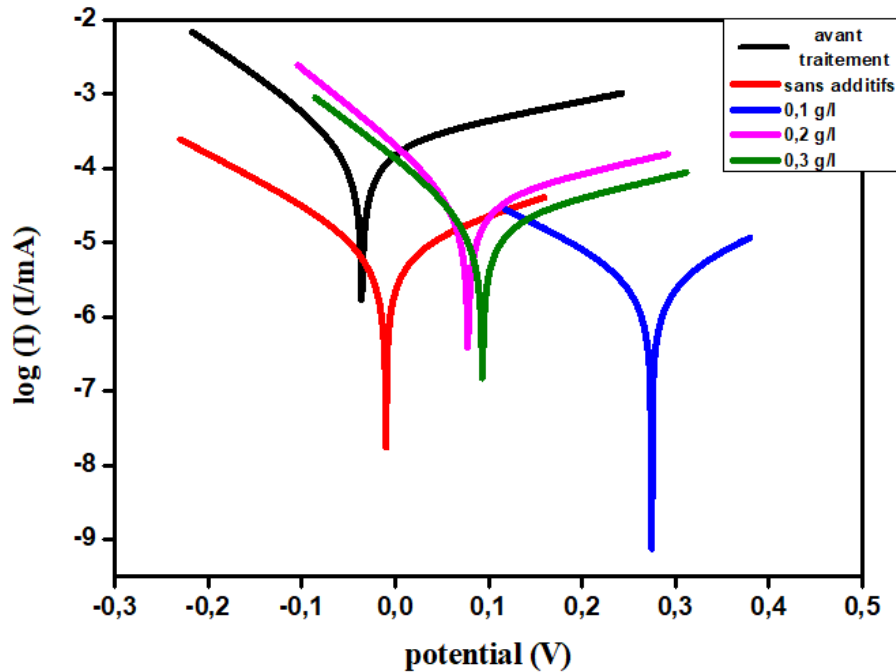


Figure IV.7 : Courbes de polarisation de l'acier inoxydable avant et après l'anodisation avec et sans additifs.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) pour les surfaces pures, anodisées et anodisées avec additif ont été déterminées comme étant respectivement de 0.214 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 0.008 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et 0.005, 0.038, 0.020 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ces valeurs montrent que la surface en acier inoxydable pur souffre beaucoup plus de la corrosion que les surfaces en acier inoxydable anodisé. La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable anodisé peut être attribuée à la présence d'une couche d'oxyde protectrice, qui empêche la pénétration d'ions agressifs. Sur la base de ces résultats.

La plus grande résistance à la corrosion des surfaces anodisées par additif peut être attribuée au fait que des micropores plus petits et moins de microfissures, en plus de la structure relativement régulière de ce revêtement, réduisent le passage d'anions corrosifs dans le

revêtement et offrent donc une meilleure résistance à la corrosion [66]. On peut confirmer que l'utilisation de l'extrait de *Nigella sativa* comme additif au processus d'anodisation contribue à la formation de surfaces plus stables et moins sujettes à la corrosion dans des environnements biologiques.

Tableau IV.2: Données électrochimiques de la surface de l'acier inoxydable avant et après le traitement, déterminées à partir de polarisation

| Echantillon | E_{corr} (mV/ECS) | i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | β_a (mV) | β_c (mV) |
|--------------------------------|---------------------|--|----------------|----------------|
| Avant traitement | -39,003 | 0,214 | 426,0 | 117,2 |
| Après traitement sans additif | -9,147 | 0,008 | 220,8 | 142,3 |
| En présence d'additif (0.1g/l) | 277,999 | 0,005 | 255,9 | 199,3 |
| En présence d'additif (0.2g/l) | 77,943 | 0,038 | 350,0 | 100,7 |
| En présence d'additif (0.3g/l) | 93,503 | 0,020 | 341,4 | 108,4 |

Conclusion

Les résultats et les analyses présentés dans ce chapitre permettent de confirmer que l'extrait de *Nigella sativa* améliore significativement l'efficacité du processus d'anodisation des surfaces en acier inoxydable. L'extrait de *Nigella sativa* contribue à la modification de la microstructure, comme le montrent les analyses XRD et FTIR, en affectant probablement l'épaisseur de la couche d'oxyde en vrac. Il contribue également à la formation de surfaces poreuses à rugosité modérée, comme l'indiquent les analyses MEB et AFM. Enfin, grâce à des analyses électrochimiques (suivie du potentiel libre et les courbes de polarisation), nous avons constaté qu'il contribue clairement à améliorer l'efficacité des surfaces en acier inoxydable contre la corrosion dans des environnements biologiques.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette recherche est d'étudier l'effet de l'extrait de *Nigella sativa* sur le processus d'anodisation des surfaces en acier inoxydable afin de développer ses propriétés structurales et électrochimiques. Ce qui contribue à réduire les problèmes de ses utilisations médicales et à élargir son champ d'application.

L'anodisation de l'acier inoxydable 304 a été réalisée dans un électrolyte organique en présence d'acide et pour contrôler l'effet des différentes concentrations d'extraits des grains de *Nigella sativa* L (0.1, 0.2 et 0.3 g/l), en tant qu'additif dans le processus d'anodisation, Les résultats suivants ont été obtenus :

- ✓ L'étude par diffraction des rayons X a permis d'identifier la nature des phases présentes pour les différents échantillons. L'analyse des diffractogrammes de l'ensemble des échantillons traités a montré que le plan (200) représentant la phase austénitique est le plan préférentiel, et son intensité semble être plus importante pour les échantillons élaborés en présence d'une concentration importante en d'additif. D'après les résultats l'extraite de la plante *Nigella sativa* L a eu une influence, probablement sur l'épaisseur de la couche de l'oxyde en formant un film protecteur évitant la dissolution de l'acier dans le milieu sous le champ électrique appliqué.
- ✓ L'analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a été réalisée sur les matériaux (extrait de *N. sativa*, gel (électrolyte) et les échantillons de l'acier inoxydable avant et après anodisation). Les courbes FTIR de l'extrait de *Nigella sativa* et du gel (électrolyte) sont très similaires, avec la liaison C=C du groupe alcène et des pics correspondant à des fonctions hydroxyle attribués à la vibration libre d'étirement O-H, reflétant la nature hydrophile des huiles dans l'extrait. La différence entre les deux spectres se situe dans l'intervalle $1500-950\text{ cm}^{-1}$, dans lequel la courbe du gel contient des pics de faible intensité appartenant probablement à diverses elongations S-O-C, la liaison C-C d'un alcane et la vibration d'elongation C-H. Les spectres d'absorption IRTF des surfaces de l'acier inoxydable montrent la disparition de la plupart des bandes après le processus d'anodisation sans additif. On remarque également l'apparition de nouvelles bandes sur les spectres d'absorption après le processus d'anodisation avec les additifs. Ces bandes peuvent être attribués au métal et l'oxygène (par exemple, Cr-O, Ni-O et Fe-O). Spécifiquement nickel-chrome-oxygène (NiCrO_4) et fer-nickel-oxygène (NiFe_2O_4). Selon les résultats, nous pouvons confirmer les résultats de la

diffraction de rayon X, selon lesquels le processus d'anodisation avec les additifs forme une couche d'oxyde protectrice composée des oxydes de chrome, de nickel et de fer.

- ✓ L'étude par Microscope à Forme Atomique des échantillons montre que les échantillon anodisés en présence de l'additif présentent des valeurs de rugosité plus importante par rapport aux échantillons anodisés et non anodisé en absence d'additif. L'augmentation de la concentration de l'additif (extrait des graines de *Negilla sativa* l.) dans l'électrolyte d'anodisation à (0.3 g/l) diminue la valeur de RMS, ce qui indique une réduction de l'attaque de l'oxyde. D'après les domaines d'application, ces valeurs obtenues après ce traitement d'anodisation peuvent répondre aux besoins, en particulier en biomédical ou les surfaces rugueuse améliorent l'adhésion des cellules ou des bactéries. Dans le bâtiment ces surfaces sont idéales pour la coloration des aciers inoxydables par des produits organiques.
- ✓ L'étude par microscope électronique à balayage, la morphologie, l'échantillon anodisé sans extrait montre une présence importante de pores formés par la dissolution intense de l'oxyde dans l'électrolyte. De même l'échantillon anodisé en présence d'extrait présente une surface poreuse, mais avec une dissolution d'oxyde moindre, la porosité a diminué mais la couche se présente sous une forme de feuillé avec quelques pores. les résultats montrent que l'addition de l'extrait de *nigella sativa* avec une concentration élevée augment la stabilité du traitement. En conséquence on obtient une surface moins poreuse et homogène.
- ✓ Par une méthode électrochimique, nous avons déterminé l'effet du une soluté de réhydratation sur l'acier inoxydable 304 avant et après l'anodisation sans additifs et avec différentes concentration. Les résultats ont montré un bon comportement vis à vis de la corrosion. La meilleure valeur de E_{corr} et (i_{corr}) sont enregistrées pour les surfaces anodisées avec 0.1g/l d'extrait de *N. sativa* suivie par les surfaces anodisées avec 0.3g/l et 0.2g/l d'additifs, respectivement. Cela indique que le processus d'anodisation avec additifs contribue de manière significative à la stabilisation de l'oxyde nanoporeux dans des environnements biologiques.

Les résultats et les analyses présentés dans ce travail permettent de confirmer que l'extrait de *Nigella sativa* améliore significativement l'efficacité du processus d'anodisation et des surfaces en acier inoxydable 304. Ce qui contribue à élargir le champ de ses usages, notamment

médicaux, et cela ouvre la voie à de nouvelles études pour développer les propriétés de ce dernier de manière moins coûteuse.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A. Pramanik, A.K. Basak, Stainless steel, Microstructure, mechanical properties and methods of application. 2015, Nova Publisher's.
- [2] W. A. Robert, P. P Anthony, S. Roumiana, The World of Materials. Springer, 2020. P 36.
- [3] C.O.A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels, chemistry, structure and growth, journal Electrochemical Acta 2003.
- [4] M.B. Casaroli, Stainless steels, Esine (brescia) Italy, Lucefin S.p.A. Divisione parlatotriplo. 2014.
- [5] B. Holmberg, Stainless Steels. Their properties and their suitability for welding. 2008: p.1.
- [6] J. Baralis & G. Maeder, Précis métallurgie, Nathan, Paris, 1997.
- [7] Dudognon Julien, Étude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques, thèse de doctorat de l'université d'Orleans, Décembre 2006.
- [8] Llewellyn, D. et R. Hudd, Steels: metallurgy and applications. 1998, Elsevier.
- [9] Dudognon Julien : Étude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques, thèse de doctorat de l'université d'Orleans, Décembre 2006.
- [10] Qu'est-ce que l'acier inoxydable ferritique – Définition. Acier inoxydable ferritique [cité 05/03/2023]; Disponible sur : <https://material-properties.org/fr/quest-ce-que-lacier-inoxidable-ferritique-definition/>.
- [11] F. Iacoviello, Fragilisation Par L'hydrogene Df L'acier İnoxidable Austeno ~Ferritique Z2cno22 05 - Role De La Microstructure-Thèse de doctorat , ecole centrale paris, 1997.
- [12] «Qualité d'inox», be. Alinco, [cité 10/03/2023], Disponible sur : <https://www.alinco.be/fr/matieres/inox-fr/linox-qualites-et-certificats/qualites-dinox/>.
- [13] J. Dudognon, Etude Des Modifications Structurales Induites Par Implantation Ionique Dans Les Aciers Austénitiques, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2006.
- [14] M. Naoun, Influence Du Peroxyde D'hydrogene Sur La Susceptibilite A La Corrosion Des Aciers Inoxydables En Milieu Salin, Thèse de doctorat, Hadj Lakhdar de Batna. 2014.

- [15] B.N.Z. Aicha, Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces Sur Les Aciers Par Les Méthodes Non Destructives, Thèse de doctorat, M'hamed Bougara-Boumerdes, 2018.
- [16] « Acier inoxydable », techno-science.net [cité 04/03/2023] ; Disponible sur : <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Acier-inoxidable.html>.
- [17] P-J. CUNAT, Aciers inoxydables -Structure des aciers inoxydables. Techniques de l'ingénieur, 10 mars 2000.
- [18] Romain Soulas, Effet de la cristallographie sur les premiers stades de l'oxydation des aciers austénitiques 316 L, Thèse doctorat 'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, 2012.
- [19] P-J. CUNAT, Aciers inoxydables - Critères de choix et structure. techniques de l'ingénieur, 10 mars 2000.
- [20] Rainer Schmidt, comportement des matériaux dans les milieux biologique application en médecine et biotechnologie, presses polytechnique et universitaires romandes, 7 Edition, 1999.
- [21] L'acier inoxydable 304 est-il de qualité médicale ? 12 août 2021 [cité 06/03/2023]; Disponible sur : <https://wldstainless.com/fr/is-304-stainless-steel-medical-grade/>.
- [22] M. Hayat, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, Thèse de doctorat, Universite Mohamed Khider-Biskra, 2017.
- [23] J.M. DORLOT, J.P. Bâillon et J. Masounave, Des Matériaux 2eme édition Ecole Polytechnique de Montréal, 1986, pp. 445-452.
- [24] Protection Cathodique,Notions de corrosion. 27 novembre 2020 [cité 09/03/2023]; Disponible sur : <https://www.ampere.com/typologie/notions-de-corrosion/>.
- [25] Geetha Manivasagam, Durgalakshmi Dhinasekaran And Asokamani Rajamanickam, Biomedical Implants: Corrosion And Its Prevention, Revue, 2010.
- [26] P.Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, les aciers inoxydables, Edition de physique (1990).
- [27] Adel TANDJAOUI, Elaboration et caractérisation des dépôts réfractaire de titanés sur acier inoxydable 304. Etude du comportement électrochimique, Mémoire de Magister USTHB, 2008.
- [28] Guiso, S., Modélisation de la corrosion intergranulaire par automates cellulaires, in Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre, Thèse de doctorat, l'université PSL (paris), 2020.

- [29] P. Combrade, La corrosion cavernueuse des alliages passivables, in Corrosion localisée. 1994, EDP Sciences. p. 241-284.
- [30] P.A. Schweitzer, Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods. 2003, CRC press. p. 32,46.
- [31] G. Laala, Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier, Thèse de doctorat, Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd, 2018.
- [32] P.A. Schweitzer, Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods. 2003, CRC press. p. 290,303.
- [33] Atmani Djamila, anodisation de l'aluminium en milieu sulfurique en présence d'extrait d'origan comme additif, Mémoire de Magister , Ecole Militaire Polytechnique (EMP)2009.
- [34] T Kodama, JR Ambrose , effet of molybdate ion on the repassivation kinetics of iron in solutions containing chloride ion, journal corrosion 1977.
- [35] A. Merati, Comportement à la corrosion en milieu salin des revêtements monocouches de titane et d'aluminium et des multicouches alternes Ti/Al, élaborés par technique PVD multi arcs, Thèse doctorat, INSA, Lyon France 1994.
- [36] R.W. Revie, Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. 2008: John Wiley & Sons.
- [37] M. Paz Martínez-Viademonte, et al, A review on anodizing of aerospace aluminum alloys for corrosion protection. Coatings, 2020. **10**(11): p. 1106.
- [38] L.P. Domínguez-Jaimes, et al, Growth of anodic layers on 304L stainless steel using fluoride free electrolytes and their electrochemical behavior in chloride solution. Materials, 2022. **15**(5): p. 1892.
- [39] P-C. Chen, Fabrication of metal/oxide nanostructures by anodization processes for biosensor, drug delivery and supercapacitor applications. 2014: Texas A&M University.
- [40] Sulka, Grzegorz D. "Introduction to anodization of metals." Nanostructured Anodic Metal Oxides". Elsevier, 2020. 1-34
- [41] Pierre-Jean, CUNAT, M 4 541-Aciers inoxydables. Propriétés. Résistance à la corrosion, centre français d'exploitation, article, p. 3.
- [42] El-Etre, A. Y, Mm Abdallah, and Z. E. El-Tantawy. "Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract." Corrosion science 47.2 (2005): 385-395.

- [43] E.M. Yimer, et al, *Nigella sativa* L.(black cumin): a promising natural remedy for wide range of illnesses. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2019. 2019.
- [44] Ghedira, K., *La nigelle cultivée: Nigella sativa* L.(Ranunculaceae). *Phytothérapie*, 2006. 4(5): p. 220-226.
- [45] A.M.A. Al-Gaby, "Amino acid composition and biological effects of supplementing broad bean and corn proteins with *Nigella sativa* (black cumin) cake protein." *Food/Nahrung* 42.05 (1998): 290-294.
- [46] M.B. Atta, Some characteristics of nigella (*Nigella sativa* L.) seed cultivated in Egypt and its lipid profile. *Food Chemistry*, 83 (2003) 63.
- [47] M.Ilhan, F.T. Gurağaç Dereli, et E.K. Akkol, Novel drug targets with traditional herbal medicines for overcoming endometriosis. *Current Drug Delivery*, 2019. 16(5): p. 445-461.
- [48] C. Toparslan, A propos de *Nigella sativa* L., Thèse, Université de Lorraine, (2012).
- [49] M. T. Sultan, *Pakistan Journal of Botany*, 41 (2009) 1321, F. Orsi, *La nigelle, une épice d'intérêt médicinal*, Thèse, Faculté de pharmacie de Grenoble, (2005), M.Burits, F.Bucar, *Phytother Res.*, 14 (2000) .
- [50] S. Tiji, et al, Phytochemical profile and antioxidant activity of *Nigella sativa* L growing in Morocco. *The Scientific World Journal*, 2021. 2021: p. 1-12.
- [51] F. Alenzi, et al, Antioxidant properties of *Nigella sativa*. *J Mol Genet Med*, 2013. 7(3): p. 1-5.
- [52] J. Azmir, et al, Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of food engineering*, 2013. 117(4): p. 426-436.
- [53] A.K. Jha, et N. Sit, Extraction of bioactive compounds from plant materials using combination of various novel methods: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 2022. 119: p. 579-591.
- [54] S. Hariech, *Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)*. 2009, université Constantine.
- [55] P.Atkins, J.de Paula, *Physical Chemistry*, 9th edition, W.H Freeman and company, 2010, 490.

- [56] W. Chenniki, I. Bord-Majek, M. Louarn, V. Gaud, J.-L. Diot, K. Wongtimnoi, et al. Reduction of mechanical anisotropy in liquid crystal polymer based composite by functionalized silica nano-particles, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, (Hybrid Materials 2015), 2015.
- [57] F.Goutenoire, V.Maisonneuve, Analyse chimique et contrôle des matériaux, Initiation à la microscopie électronique à balayage, Institut universitaire de technologie du Mans, Mémoire de licence professionnelle, 2008.
- [58] G. Binnig, et H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy, in Scanning Tunneling Microscopy. 1986, Springer. p. 40-54.
- [59] Pauline Bacle, L.H., Caroline Rossi-Gendron. Chimie analytique, La Microscopie à Force Atomique pour l'observation de molécules avec une résolution atomique. Culture Sciences Chimie 19.10.2016 [cité 2023 19/04/2023]; Disponible sur : <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique>.
- [60] F. Bentiss, Hétérocycles pentaatomiques: Synthèses organiques, études des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes. 2006.
- [61] M. Nadja, Etude du comportement électrochimique des inhibiteurs (inhibiteurs de corrosion / inhibiteurs de dépôt) - effet synergique / antagoniste, Département de Chimie. Mémoire de Master, 2019, UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES.
- [62] J.O.Bockris, D.M.drazic and A.R.Despic, Electrochimica Acta, 4 (1961) 325.
- [63] Kamble, B. Bhagyashri, et al. Ionic liquid assisted synthesis of chromium oxide (Cr₂O₃) nanoparticles and their application in glucose sensing. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019.
- [64] Marc le calvar, Contribution de La Spectrométrie Photoélectronique (x.p.s.) et de Spectroscopies Optiques (50000-400 cm⁻¹) à l'étude de l'oxydation du Nickel, du Chrome et d'un Alliage Nickel-Chrome, La faculté des sciences de l'université de Rouen, thèse de doctorat, 1989.
- [65] HABIBI, Mohammad Hossein; FAKHRI, Fateme. Hydrothermal synthesis of nickel iron oxide nano-composite and application as magnetically separable photocatalyst for degradation of Solar Blue G dye. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017.

[66] Di Wu, Xiangdong Liu, Kai Lu, Yaping Zhang, Huan Wang, Influence of $C_3H_8O_3$ in the electrolyte on characteristics and corrosion resistance of the microarc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy surface, *Applied Surface Science*, 2009.

[67] BERVIAN, Alexander, et al. The influence of the glycerin concentration on the porous structure of ferritic stainless steel obtained by anodization. *Dyna*, 2015, 82.190: 46-52.