

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar – Annaba
Faculté des Sciences de l'Ingénierat



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية علوم الهندسة

قسم التعدين و علوم المواد

Département Métallurgie et Science
des Matériaux

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat

Spécialité : Ingénierie des Matériaux et des Surfaces

Filière : Métallurgie

Par :

Mme. BOULMERKA Rihane

Thème :

Étude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation

Le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Mr. BELIARDOUH Nasser Eddine	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	Mme. ABDERRAHMANE Sihem	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
03	Mme. TEBIB Wassila	Prof.	Université Chadli Bendjedid- ElTarf	Examinatrice
04	Mr. KHETTACHE Abdelkader	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur
05	Mr. HAMLAOUI Youcef	Prof.	Université de Souk –Ahras	Examineur

" دراسة تآكل أدوات جراحة الأسنان أثناء التعقيم "

الملخص:

ان الاوراق المبشورة لنبنتين (*Opuntia Ficus Indica* (OFI) و *Agave Americana* (AAR) هي موضوع دراستنا، التي تم جمعها من الساحل شرق الجزائر (عنابة). الهدف هو إثبات فعاليتها المثبطة على تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ AISI 410 في وسط الحمضي ($0.5M H_2SO_4$) ، وتحسين مقاومة التآكل لهذا الأخير. أجريت هذه الدراسة بواسطة استقطاب الجهد الديناميكي (PDP)، والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (SIE) ، والجهد عند الشحنة الصفر (PZC) ، وطريقة فقدان الكتلة (PM). تم إجراء توصيف المثبط بواسطة FTIR ، وتوصيف سطح الفولاذ عن طريق المسح المجهر الإلكتروني بواسطة MEB-EDS والمجهر بالقوة الذرية AFM .

تمت دراسة تأثير تركيز كل مثبط أخضر، ووقت الغمر ودرجة الحرارة على الفعالية المثبطة ، بالإضافة إلى التأثيرات التآزرية (OFI + KI ؛ AAR + KI ؛ OFI + AAR ؛ OFI + AAR + KI).

بينت النتائج المتحصل عليها أن المثبتين الأخضر بشكل منفصل ومتآزر بدون ومع إضافة KI يعملان كمثبطات مختلطة. تزداد قيم مقاومة الاستقطاب (Rp) مع زيادة تركيز المثبط. الحد الأقصى للكفاءات التي تم الحصول عليها هي 94.81% عند 15% (v/v) OFI و 93.83% عند 10% (v/v) AAR. نمط امتصاص OFI على سطح الفولاذ Langmuir ، في حين يخضع AAR يوافق Freundlich ، ويتم امتصاص جزيئات المثبط بطريقة فيزيائية. التأثيرات التآزرية لـ :

(OFI 15% (v/v) + $10^{-4}M$ KI + 7% (v/v) AAR)، (AAR 10% (v/v) + 10% (v/v) OFI) و (10% (v/v) OFI + 10% (v/v) AAR + $10^{-4}M$ KI) تعطي على التوالي أقصى كفاءة مثبطة 99.26% ، 99.21% ، 99.76% و 99.88% ، مع تآزر المعلمة ($s < 1$) في جميع الحالات ، مما يشير إلى وجود امتصاص تنافسي. السطح الفولاذي مشحون بشكل إيجابي في وجود OFI و AAR وبالتآزر مع KI. يظهر تأثير درجة الحرارة على عملية التثبيط أنه عند 25 درجة مئوية ، تكون الفعالية التثبيطية القصوى للمثبتين وحدهما. تؤكد توصيفات MEB-EDS و AFM لحالة سطح الفولاذ النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة طرق الدراسة.

كلمات المفتاحية : التآكل ؛ المثبط الاخضر ، *Opuntia Ficus Indica* ، *Agave Americana* ، AISI 410، H_2SO_4 .

« Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation »

Résumé :

Les cladodes de l'*Opuntia Ficus Indica* râpées (OFI) et l'*Agave Americana* râpée (AAR) cueillies du littoral à l'Est Algérien (Annaba), ont fait l'objet de notre étude. Le but est de mettre en évidence leurs efficacités inhibitrices sur la corrosion de l'acier inoxydable AISI 410 en milieu acide H_2SO_4 à 0,5M, et d'améliorer la résistance à la corrosion de ce dernier. Cette étude a été menée par la potentiodynamique (PDP), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la méthode du potentiel à zéro charge (PZC), et la méthode de perte de masse (PM). La caractérisation de l'inhibiteur a été réalisée par FTIR, et celle de la surface de l'acier par MEB-EDS et AFM.

L'influence de la concentration de chaque inhibiteur vert, du temps d'immersion et de la température sur l'efficacité inhibitrice, ainsi que les effets synergiques (OFI + KI ; AAR+KI ; OFI +AAR et OFI+AAR +KI) ont été étudiés.

Les résultats obtenus révèlent que les deux inhibiteurs verts séparément et en synergie sans et avec l'ajout du KI agissent comme inhibiteurs mixtes. Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Les efficacités maximales obtenues sont de 94,81% à 15%(v/v) OFI et de 93,83 % à 10%(v/v) AAR. L'adsorption d'OFI sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir, tandis que l'adsorption de l'AAR obéit à l'isotherme de Freundlich, et les molécules inhibitrices sont physisorbées. Les effets synergiques de (15%(v/v) OFI + 10^{-4} M KI), (7%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI), (10%(v/v) OFI +10%(v/v) AAR) et (10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI) donnent des efficacités inhibitrices maximales respectives de 99,26%, 99,21%, 99,76% et 99,88% , avec un paramètre de synergie ($s < 1$) dans tous les cas, indiquant la présence d'une adsorption compétitive. La surface de l'acier est chargée positivement en présence d'OFI, d'AAR et en synergies avec le KI. L'effet de température sur le processus d'inhibition montre qu'à 25°C, les efficacités inhibitrices sont maximales pour les deux inhibiteurs seuls. Les caractérisations MEB-EDS et AFM de l'état de surface de l'acier confirment les résultats obtenus par les méthodes d'étude.

Mots clés: corrosion ; inhibiteur vert ; *Opuntia Ficus Indica* ; *Agave Americana* ; AISI 410 ; H_2SO_4 .

« Study of the corrosion of dental surgical instruments during sterilization »

Abstract :

The cladodes of grated *Opuntia Ficus Indica* (OFI) and grated *Agave Americana* (AAR) collected from the eastern coast of Algeria (Annaba), were the subject of our study. The goal is to demonstrate their inhibitory efficacy on the corrosion of AISI 410 stainless steel in an acidic medium 0.5M H₂SO₄, and to improve the corrosion resistance of the latter. This study was conducted by potentiodynamic polarization (PDP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the potential of zero charge (PZC)), and the weight loss (WL) method. Characterization of the inhibitor was performed by FTIR, and that of the steel surface by SEM-EDX and AFM.

The influence of the concentration of each green inhibitor, the immersion time and the temperature on the inhibitory efficacy, as well as the synergistic effects (OFI + KI; AAR + KI; OFI + AAR and OFI + AAR + KI) have been studied.

The results obtained show that the two green inhibitors separately and synergistically either with or without the addition of KI act as mixed inhibitors. The values of the polarization resistance (R_p) increase with increasing inhibitor concentration. The maximum efficiencies obtained are 94.81% at 15% (v/v) OFI and 93.83% at 10% (v/v) AAR. The adsorption of OFI on the steel surface obeys to the Langmuir isotherm, while the adsorption of AAR obeys to the Freundlich isotherm, and inhibitor molecules are physisorbed. The synergistic effects of (15% (v/v) OFI + 10⁻⁴M KI), (7% (v/v) AAR + 10⁻⁴M KI), (10% (v/v) OFI + 10% (v/v) AAR) and (10% (v/v) OFI + 10% (v/v) AAR + 10⁻⁴M KI) give respectively maximum inhibitory efficiencies 99.26%, 99.21%, 99.76 % and 99.88%, with a synergy parameter ($s < 1$) in all cases, indicating the presence of competitive adsorption. The steel surface is positively charged in the presence of OFI, AAR and in synergies with KI. The effect of temperature on the inhibition process shows that at 25 ° C, the inhibitory efficacies are maximum for the two inhibitors alone. The SEM-EDX and AFM characterizations of the steel surface condition confirm the results obtained by the study methods.

Key words: Corrosion; Green inhibitor; *Opuntia Ficus Indica*; *Agave Americana*; AISI 410; H₂SO₄.

DEDICACE

Avant tout, je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A mon cher Mari Tarek et ma chère fille Rania

A mon frère Mohamed et mes chères sœurs : Chayma, Khawla et Isra

A toute ma famille et ma belle famille

A mon cher oncle, qu'il repose en paix

A tous mes collègues et amis (es)

A tous ceux qui me sont chers

*A tous ceux qui m'ont encouragé de près ou de loin pour l'élaboration de cette
thèse.*

A tous les membres du laboratoire d'Ingénierie de Surfaces (LIS).

Remerciements

Avant toute chose, je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné la patience, le courage, et la santé, pour l'élaboration de cette thèse.

*Je voudrais avant tout adresser mes vifs remerciements à ma directrice de thèse en l'occurrence Mme **ABDEERRAHMANE Sihem** Professeur et directrice du laboratoire d'ingénierie de surfaces (**L.I.S**) à l'Université Badji-Mokhtar Annaba, pour les nombreux sacrifices qu'elle a consenti à faire, afin de mener à bien ce présent travail, avec tout le professionnalisme dont on connaît d'elle. Je suis ravie et honorée d'avoir travaillé sous sa direction car, elle a su m'apporter un soutien constant, une disponibilité, une écoute, une confiance et des conseils précieux et avisés à la hauteur de ses compétences et de ses réelles qualités humaines, durant tout le parcours de préparation de cette thèse. Je lui adresse le témoignage de toute ma reconnaissance.*

*Mes remerciements s'adressent en particulier à Mme **Gulfeza Kardas** Professeur à l'Université Adana- Turquie qui m'a chaleureusement accueillie au sein de son laboratoire et a mis à ma disposition tous les moyens humains et matériels qui m'ont permis d'effectuer des expériences scientifiques inhérentes à l'objet de ma thèse. Qu'elle trouve, ici, l'expression de ma profonde gratitude.*

*J'adresse tous mes remerciements aux membres de jury, Monsieur le Pr. **BELIARDOUH Nasser Eddine**, à l'Université Badji Mokhtar ANNABA, pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.*

*J'exprime également mes sincères remerciements à Madame **TEBIB Wassila**, professeur à l'Université Chadli Bendjedid- ElTarf, pour l'honneur qu'elle me fait en prenant la charge d'examiner mon travail et de faire partie du jury.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Pr. **KHETTACHE Abdelkader** à l'Université Badji Mokhtar ANNABA, et Monsieur le Pr. **HAMLAOUI Youcef** à l'Université de Souk-Ahras, pour avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury.*

*Je remercie enfin toute l'équipe du Laboratoire d'Ingénierie de Surfaces (**LIS**) et toutes les personnes que j'ai pu omettre de citer et qui ont contribué, de près ou de loin, à l'achèvement de ma thèse.*

Table des matières

Introduction générale.....	5
CHAPITRE I. Synthèse bibliographique	
I.1. Notions de base sur la corrosion.....	7
I.1.1. Introduction.....	7
I.1.2. Définition.....	7
I.1.3. Processus de corrosion.....	8
I.1.3.1. Corrosion chimique	8
I.1.3.2. Corrosion électrochimique	8
I.1.4. Aspect morphologique de la corrosion	10
I.1.4.1. Corrosion généralisée	10
I.1.4.2. Corrosion localisée	10
I.1.4.2.1. Corrosion par piqûres	11
I.1.4.2.2. Corrosion galvanique	11
I.1.4.2.3. Corrosion intergranulaire	12
I.1.4.2.4. Corrosion caverneuse	12
I.1.4.2.5. Corrosion sous contraintes	13
I.1.4.2.6. Corrosion - érosion	13
I.1.4.2.7. Corrosion sélective	14
I.1.5. Facteurs influençant la corrosion.....	14
I.1.5.1. Facteurs liés au milieu	14
I.1.5.2. Facteurs métallurgiques	15
I.1.6. Les aciers inoxydables et leur corrosion dans des milieux corrosifs.....	15
I.1.6.1. Définition des aciers inoxydables.....	15
I.1.6.2. Différents types d'aciers inoxydables.....	16
I.1.6.3. Corrosion des aciers inoxydables.....	17
I.1.6.4. Utilisation des aciers inoxydables dans le domaine biomédical.....	18
I.1.7. L'effet de la stérilisation sur les instruments chirurgicaux	19
I.2. Lutte contre la corrosion.....	20
I.2.1. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion.....	20
I.2.2. Définition et propriétés.....	20
I.2.3. Types d'inhibiteurs.....	21
I.2.3.1. Classification selon la nature de l'inhibiteur.....	21
I.2.3.2. Classification par réaction partielle (anodique, cathodique, mixte).....	22
I.2.3.3. Classification selon le domaine d'application.....	23
I.2.3.4. Classification par mécanisme réactionnel.....	24
I.2.4. Les types d'adsorption.....	24
I.2.4.1. Adsorption physique.....	25
I.2.4.2. Adsorption chimique.....	25
I.2.5. Les inhibiteurs verts	26
Références bibliographiques	33

CHAPITRE II. Techniques et Conditions Expérimentales

II.1.	Introduction.....	38
II.2.	Méthodes expérimentales.....	38
II.2.1.	Méthode de la perte de mass.....	38
II.2.2.	Techniques électrochimiques.....	39
II.2.2.1.	Les méthodes électrochimiques stationnaires	39
II.2.2.1.1.	Suivi du potentiel d'abandon au cours du temps.....	39
II.2.2.1.2.	Les méthodes électrochimiques stationnaires (La polarisation potentiodynamique).....	40
II.2.2.2.	Les méthodes électrochimiques transitoires	42
II.2.2.2.1.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	43
II.2.2.2.2.	Représentation traditionnelle des données	44
II.2.2.2.3.	Interprétation des diagrammes de Nyquist et circuits électriques équivalents	45
II.2.2.2.4.	Méthode du potentiel à zéro charge (PZC).....	49
II.2.3.	Détermination des grandeurs thermodynamiques	49
II.3.	Caractérisations spectroscopiques.....	51
II.3.1.	Spectroscopie FTIR	51
II.3.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	52
II.3.3.	Microscopie à Force Atomique (AFM).....	53
II.4.	Montage électrochimique.....	53
II.4.1.	Matériau d'étude.....	54
II.4.1.1.	Composition chimique de l'acier.....	54
II.4.1.2.	Les propriétés mécaniques de l'acier d'étude.....	54
II.4.2.	Milieux d'étude.....	55
II.4.3.	Inhibiteurs d'étude.....	56
II.4.3.1.	Préparation des inhibiteurs.....	56
II.4.3.2.	Effet Synergique des inhibiteurs	57
II.4.4.	Conditions expérimentales.....	58
	<i>Références bibliographiques</i>	59

CHAPITRE III. Résultats et discussion

III.1.	Introduction.....	60
--------	-------------------	----

III.A.

Etude de l'effet inhibiteur de l'Opuntia Ficus Indica (OFI)

III.A.1.	Caractérisation de l'OFI par F.T.I.R.....	62
III.A.2.	Méthode de la perte de masse.....	62
III.A.3.	Etude électrochimique.....	64
III.A.3.1.	Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)	64
III.A.3.2.	Diagrammes d'impédance électrochimique	65
III.A.3.3.	Mécanisme d'inhibition de l'OFI par la méthode (PZC).....	67
III.A.3.4.	Courbes de polarisation potentiodynamique.....	68

III.A.4.	Isothermes d'adsorption.....	70
III.A.5.	Etude morphologique.....	73
III.A.5.1.	Observations microscopiques par MEB.....	73
III.A.5.2.	Spectres EDS.....	74
III.A.5.3.	Observations microscopiques par AFM.....	76
III.A.6.	Effet de la température.....	77
III.A.6.1	Calculs des paramètres thermodynamiques.....	78
III.A.6.2	Etude morphologique	80
III.A.6.2.1.	Observations microscopiques par MEB.....	80

III.B.

Etude de l'effet inhibiteur de l'Agave Americana Râpée (AAR)

III.B.1.	Caractérisation de l'AAR par F.T.I.R.....	83
III.B.2.	Méthode de la perte de masse.....	83
III.B.3.	Etude électrochimique.....	85
III.B.3.1.	Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)	85
III.B.3.2.	Diagrammes d'impédance électrochimique	85
III.B.3.3.	Mécanisme d'inhibition de l'AAR par la méthode (PZC).....	87
III.B.3.4.	Courbes de polarisation potentiodynamique	88
III.B.4.	Isothermes d'adsorption.....	89
III.B.5.	Comparaison entre les différentes méthodes utilisées.....	90
III.B.6.	Etude morphologique	91
III.B.6.1.	Observations microscopiques par MEB.....	91
III.B.6.2.	Spectre EDS.....	91
III.B.6.3.	Observations microscopiques par AFM.....	92
III.B.7.	Effet de la température.....	93
III.B.7.1	Calculs des paramètres thermodynamiques.....	94
III.B.7.2	Etude morphologique	96
III.B.7.2.1.	Observations microscopiques par MEB.....	96

III.C.

Etude de l'effet inhibiteur de l'Iodure de Potassium (KI)

III.C.1.	Etude électrochimique.....	98
III.C.1.1.	Diagrammes d'impédance électrochimique	98
III.C.1.2.	Courbes de polarisation potentiodynamique	100

III.D.

Etude de l'effet synergique de l'OFI et le KI

III.D.1.	Etude électrochimique.....	103
III.D.1.1.	Diagrammes d'impédance électrochimique	103
III.D.1.2.	Mécanisme d'inhibition de la synergie (OFI+KI) par la méthode (PZC).....	105
III.D.1.3.	Courbes de polarisation potentiodynamique	105
III.D.2.	Isothermes d'adsorption.....	107
III.D.3.	Etude morphologique	108
III.D.3.1.	Observations microscopiques par MEB.....	108
III.D.3.2.	Spectre EDS.....	108
III.D.3.3.	Observation microscopique par AFM	110

III.E.

Etude de l'effet synergique de l'AAR et le KI

III.E.1.	Etude électrochimique.....	112
III.E.1.1.	Diagrammes d'impédance électrochimique	112
III.E.1.2.	Mécanisme d'inhibition de la synergie (AAR+KI) par la méthode (PZC)...	114
III.E.1.3.	Courbes de polarisation potentiodynamique	114
III.E.2.	Isothermes d'adsorption.....	116
III.E.3.	Etude morphologique	117
III.E.3.1.	Observations microscopiques par MEB.....	117
III.E.3.2.	Spectre EDS.....	117
III.E.3.3.	Observation microscopique par AFM	119

III.F.

Etude de l'effet synergique des deux inhibiteurs (l'OFI + l'AAR) sans et avec le KI

III.F.1.	Etude électrochimique	121
III.F.1.1.	Diagrammes d'impédance électrochimique	121
III.F.1.2.	Courbes de polarisation potentiodynamique	124
III.F.2.	Isothermes d'adsorption.....	126
III.F.3.	Etude morphologique	128
III.F.3.1.	Observations microscopiques par MEB.....	128
III.F.3.2.	Spectres EDS.....	128
III.F.3.3.	Observations microscopiques par AFM.....	129

<i>Références bibliographiques</i>	131
---	-----

<i>Conclusion Générale</i>	135
---	-----

<i>Perspectives</i>	139
----------------------------------	-----

<i>Annexe 1</i>	140
------------------------------	-----

Liste des figures

Figure I.1. Diagramme de stabilité du fer dans l'eau.....	9
Figure I.2. Corrosion généralisée (a) et son mécanisme (b).....	10
Figure I.3. Corrosion par piqûres (a) et son mécanisme (b).....	11
Figure I.4. Corrosion galvanique (a) et son mécanisme (b).....	12
Figure I.5. Corrosion intergranulaire (a) et son mécanisme (b).....	12
Figure I.6. Corrosion Caverneuse (a) et son mécanisme (b).....	13
Figure I.7. Corrosion sous contraintes(a) et son mécanisme (b).....	13
Figure I.8. Corrosion- érosion (a) et son mécanisme (b).....	14
Figure I.9. Corrosion sélective (a) et son mécanisme (b).....	14
Figure I.10. Diagramme de Schaeffler.....	16
Figure I.11. Corrosion par piqûres.....	18
Figure I.12. Pince orthodontique après 12 cycles de stérilisation.....	20
Figure I.13. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.....	23
Figure II.1. Différentes allures du potentiel de corrosion d'une électrode.....	40
Figure II.2. Mesure de la densité de courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel.....	42
Figure II.3. Mesure de la densité de courant de corrosion par la méthode de STERN.....	42
Figure II.4. Schéma de principe de l'impédance électrochimique.....	43
Figure II.5. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	44
Figure II.6. Représentation de l'impédance électrochimique de Nyquist (a) et de Bode (b) et (c).....	45
Figure II.7. Diagramme de Nyquist et son circuit électrique équivalent.....	46
Figure II.8. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent...	47
Figure II.9. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist lors d'une diffusion et son circuit électrique équivalent.....	48
Figure II.10. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist lors de l'adsorption d'une espèce et son circuit électrique équivalent....	48
Figure II.11. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	51
Figure II.12. Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	52
Figure II.13. Microscope à Force Atomique.....	53
Figure II.14. Montage électrochimique.....	53
Figure II.15. Pince orthodontique.....	54
Figure II.16. Paramètres de mesure de la rugosité.....	55
Figure II.17. Opuntia Ficus Indica.....	56
Figure II.18. Agave Americana Râpée.....	57
Figure III.1. Spectre FT-IR de l' <i>Opuntia Ficus Indica</i> râpée.....	62
Figure III.2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5 M en absence et en présence de l'OFI à différentes concentrations en fonction du temps.....	64
Figure III.3. Variation de l'efficacité inhibitrice de l'OFI à différentes concentrations sur l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5 M en fonction du temps.....	64

Figure III.4. Diagramme du potentiel à circuit ouvert de l'acier AISI 410 en fonction du temps dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de 15% (v/v) OFI, après 2h d'immersion, à 25°C.....	65
Figure III.5. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence d'OFI aux différentes concentrations après 2 h d'immersion. (a)Nyquist ;(b) et (c) Bode.....	66
Figure III.6. Circuit électrique équivalent de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence d'OFI aux différentes concentrations.....	66
Figure III.7. Résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence de 15%(v/v) OFI.....	68
Figure III.8. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence d'OFI à différentes concentrations, après 2 h d'immersion, à 25°C.....	69
Figure III.9. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence d'OFI, après 2h d'immersion.....	71
Figure III.10. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier AISI 410 : (a) vue de face, (b) coupe transversale.....	73
Figure III.11. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M (a) vue de face, (b) coupe transversale.....	73
Figure III.12. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier AIS 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence de 15% (v/v) OFI: (a) vue de face, (b) coupe transversale.....	73
Figure III.13. EDS : (a) AISI 410, (b) AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, et(c) en présence de 15%(v/v) OFI.....	74
Figure III.14. Micrographies AFM : (a) AISI 410, (b) AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, et (c) en présence de 15%(v/v) OFI.....	76
Figure III.15. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de 15% (v/v) OFI, à différentes températures.....	77
Figure III.16. Droites d'Arrhenius de log i _{corr} en fonction de 1/T de l'acier AISI 410 Dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de 15%(v/v) OFI.....	79
Figure III.17. Droites d'Arrhenius de ln (i _{corr} /T) en fonction de 1/T de l'acier AISI410 Dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de 15%(v/v) OFI.....	79
Figure III.18. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence de 15% (v/v) OFI, après 2h d'immersion à 35°C : (a) vue de face (b) coupe transversale.....	80
Figure III.19. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence de 15% (v/v) OFI, après 2h d'immersion à 45°C : (a) vue de face (b) coupe transversale.....	80
Figure III.20. Spectre FT-IR de l'Agave Americana râpée.....	83
Figure III.21. Variation de l'efficacité inhibitrice de l'AAR à différentes concentrations sur l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5 M en fonction du temps.	84
Figure III.22. OCP de l'AISI 410 en fonction du temps dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en Absence et en présence de 10% (v/v) AAR, après 2h d'immersion, à 25°C.....	85
Figure III. 23. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'AISI 410 dansH ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de l'AAR aux différentes concentrations après 2 h d'immersion, à 25°C : (a)Nyquist; (b) Bode en fonction de l'angle de phase; et (c) Bode en fonction du module....	86

Figure III.24. Circuit électrique équivalent de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de l'AAR aux différentes concentrations...	86
Figure III.25. Variation de la résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence de 10%(v/v) AAR.....	88
Figure III.26. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, en absence et en présence de l'AAR à différentes concentrations, après 2 h d'immersion, à 25°C.....	88
Figure III.27. Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence d'AAR, après 2h d'immersion.....	90
Figure III.28. Influence de la concentration de l'AAR sur l'efficacité inhibitrice par différentes méthodes : (a) PM, (b) SIE et (c)PPD.....	90
Figure III.29. Micrographies (MEB) de la surface de l'AIS 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence de 10% (v/v) AAR :(a) Vue de face, et (b) Coupe transversale.....	91
Figure III.30. Spectre EDS en présence de 10% (v/v) AAR, après 2h d'immersion à 25 °C.....	91
Figure III.31. Micrographie (AFM) de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence de 10%(v/v) AAR après 2h d'immersion à 25 °C.....	92
Figure III.32. Effet de la température sur la polarisation de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de 10% (v/v) AAR, après 2h d'immersion.....	93
Figure III.33. Droites d'Arrhenius de log i _{corr} en fonction de 1/T de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de 10%(v/v) AAR.....	94
Figure III.34. Droites d'Arrhenius de ln (i _{corr} /T) en fonction de 1/T de l'AISI 410 Dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de 10%(v/v) AAR.....	95
Figure III.35. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence de 10% (v/v) AAR, après 2h d'immersion à : (a) 35°C et (b) 45°C.....	96
Figure III. 36. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence du KI aux différentes concentrations après 2 h d'immersion, à 25°C : (a)Nyquist; (b) Bode en fonction de l'angle de phase; et (c) Bode en fonction du module....	98
Figure III.37. Circuits électriques équivalents : (a) en présence du KI à 10 ⁻¹ ,10 ⁻² et 10 ⁻³ M, (b) en absence et en présence du KI à 10 ⁻⁴ M.....	99
Figure III.38. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, en absence et en présence du KI aux différentes concentrations, après 2 h d'immersion, à 25°C.....	100
Figure III.39. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de la synergie, après 2 h d'immersion, à 25°C :(a)Nyquist; (b) Bode en fonction de l'angle de phase; et (c) Bode en fonction.....	103
Figure III.40. Circuit électrique équivalent en absence et en présence de la synergie (OFI+ KI à 10 ⁻⁴ M).....	104
Figure III.41. Résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'acier AISI 410 Dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence de 15%(v/v) OFI + KI à 10 ⁻⁴ M.....	105
Figure III.42. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, après 2 h d'immersion en présence de la synergie (OFI+ KI à 10 ⁻⁴ M).....	106
Figure III.43. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, après 2h d'immersion en synergie (OFI + KI à 10 ⁻⁴ M).....	107

Figure III.44. Micrographies MEB de la surface de l'AISI 410 en présence de la synergie (15%(v/v) OFI + KI à 10^{-4} M) : (a) vue de face, (b) coupe transversale.....	108
Figure III.45. Spectre EDS en présence de la synergie (15%(v/v) OFI + KI à 10^{-4} M).	109
Figure III.46. Micrographie AFM de la surface l'AISI 410 en présence de la Synergie (15%(v/v) OFI + KI à 10^{-4} M).....	110
Figure III.47. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de la synergie, après 2 h d'immersion, à 25°C :(a)Nyquist; (b) Bode en fonction de l'angle de phase; et (c) Bode en fonction du module.....	112
Figure III.48. Circuit électrique équivalent en absence et en présence de la synergie (AAR+ KI à 10^{-4} M).....	113
Figure III.49. Résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de 7 %(v/v) AAR + KI à 10^{-4} M.....	114
Figure III.50. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, après 2 h d'immersion en présence de la synergie (AAR+ KI à 10^{-4} M).....	115
Figure III.51. Isothermes d'adsorptions de Langmuir de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, après 2h d'immersion en synergie (AAR + KI à 10^{-4} M).....	116
Figure III.52. Micrographies MEB de la surface de l'AISI 410 en présence de la synergie (7%(v/v) AAR+ KI à 10^{-4} M) : (a) vue de face, et (b) coupe transversale.....	117
Figure III.53. Spectre EDS en présence de la synergie (7%(v/v) AAR + KI à 10^{-4} M).	118
Figure III.54. Micrographie AFM de la surface l'AISI 410 en présence de la Synergie (7%(v/v) AAR + KI à 10^{-4} M).....	119
Figure III.55. Superposition des spectre FTIR des inhibiteurs.....	121
Figure III.56. Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de la synergie (OFI+AAR), (a) sans KI et (b) avec KI à 10^{-4} M.....	122
Figure III.57. Bode en fonction de l'angle de phase de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de la synergie (OFI +AAR), (a) sans KI et (b) avec KI à 10^{-4} M.....	123
Figure III.58. Bode en fonction du module de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de la synergie (OFI +AAR), (a) sans KI et (b) avec KI à 10^{-4} M.....	123
Figure III.59. Circuits électriques équivalents : (a) en présence de la synergie (10%(v/v) OFI+10%(v/v) AAR) (b) en absence et en présence de la Synergie (OFI+AAR) sans et avec KI à 10^{-4} M.....	124
Figure III.60. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 après 2h d'immersion dans H_2SO_4 à 0,5M, en présence de la synergie (OFI+AAR), (a) sans KI et (b) avec KI à 10^{-4} M.....	126
Figure III.61. Isothermes d'adsorptions de Langmuir de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, après 2h d'immersion en présence de la synergie (OFI+AAR), (a) sans KI et (b) avec KI à 10^{-4} M.....	128
Figure III.62. Micrographies MEB de la surface de l'AISI 410 : (a) 10%(v/v) OFI +10%(v/v) AAR et(b) 10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI.....	129
Figure III.63. Spectre EDS :(a) 10%(v/v) OFI +10%(v/v) AAR et (b) 10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI.....	130
Figure III.64. Micrographies AFM:(a) 10%(v/v) OFI +10%(v/v) AAR et (a) 10 %(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI.....	131

Liste des tableaux

Tableau I.1. Classification des aciers inoxydables selon leur structure cristallographique..	17
Tableau I.2. Revue bibliographique sur l'utilisation des inhibiteurs verts contre la corrosion des aciers inoxydables, dans différents milieux.....	27
Tableau II.1. Composition chimique des pinces orthodontiques en % massique.....	54
Tableau II.2. Paramètres de la rugosité de l'acier d'étude AISI 410.....	55
Tableau III.1. Vitesses de corrosion de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5 M, en absence et en présence de l'OFI à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.....	63
Tableau III.2. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence d'OFI à différentes concentrations, après 2 h d'immersion et efficacités inhibitrices calculées.	67
Tableau III.3. Les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence d'OFI à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.....	70
Tableau III.4. Modélisation des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence de l'OFI par différentes isothermes d'adsorption.....	71
Tableau III.5. Constante de séparation sans dimension de l'adsorption-inhibiteur (K _L) aux différentes concentrations de l'OFI à 25°C dans H ₂ SO ₄ à 0,5M.....	72
Tableau III.6. Analyses EDS de la composition de la surface de l'AISI 410 avant et après immersion dans H ₂ SO ₄ à 0,5 M en absence et en présence de 15%(v/v) OFI.....	75
Tableau III.7. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans 0,5M H ₂ SO ₄ en absence et en présence de 15%(v/v) OFI à différentes températures et efficacités inhibitrices calculées.....	78
Tableau III.8. Paramètres thermodynamiques de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de 15%(v/v) OFI.....	79
Tableau III.9. Vitesses de corrosion de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, en absence et en présence de l'AAR à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.....	84
Tableau III.10. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de l'AAR à différentes concentrations, après 2h d'immersion, à 25°C et efficacités inhibitrices calculées.....	87
Tableau III.11. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de l'AAR à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.....	89
Tableau III.12. Les isothermes d'adsorption de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en présence de l'AAR.....	89
Tableau III.13. Analyse EDS (% en poids) de la composition de la surface de l'AISI 410 en absence et en présence de 10% AAR.....	92
Tableau III.14. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de 10% (v/v) AAR aux différentes températures et efficacités inhibitrices calculées.....	94
Tableau III.15. Paramètres thermodynamiques et énergie d'activation de l'AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence de 10%(v/v) AAR.....	95
Tableau III.16. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence du KI aux différentes concentrations, après 2 h d'immersion et efficacités inhibitrices calculées.....	99
Tableau III.17. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence du KI aux différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.....	101

Tableau III.18. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M en absence et en présence des synergies, après 2 h d'immersion et efficacités inhibitrices calculées.....	104
Tableau III.19. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, en présence de la synergie (OFI+ KI à 10 ⁻⁴ M) et efficacités inhibitrices calculées.....	106
Tableau III.20. Modélisation des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M par différentes isothermes d'adsorption : en présence de la synergie (OFI + KI à 10 ⁻⁴ M).....	107
Tableau III.21. Analyses EDS (% en poids) de la composition de la surface AISI 410 dans les différents milieux corrosifs.....	109
Tableau III.22. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, en présence de la synergie (AAR + KI à 10 ⁻⁴ M), après 2 h d'immersion et efficacités inhibitrices calculées.....	113
Tableau III.23. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, en présence de la synergie (AAR+ KI à 10 ⁻⁴ M) et efficacités inhibitrices calculées.....	115
Tableau III.24. Modélisation des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M par différentes isothermes d'adsorption : en présence de la synergie (AAR + KI à 10 ⁻⁴ M).....	116
Tableau III.25. Analyses EDS (% en poids) de la composition de la surface AISI 410 dans les différents milieux corrosifs.....	118
Tableau III.26. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, en absence et en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations sans KI, après 2 h d'immersion et efficacités inhibitrices calculées.....	123
Tableau III.27. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, en absence et en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations avec KI à 10 ⁻⁴ M, après 2 h d'immersion et efficacités inhibitrices calculées.....	124
Tableau III.28. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, en absence et en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations sans le KI à 10 ⁻⁴ M, et efficacités inhibitrices calculées.....	125
Tableau III.29. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M, en absence et en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations avec KI à 10 ⁻⁴ M, et efficacités inhibitrices calculées.....	126
Tableau III.30. Modélisation des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H ₂ SO ₄ à 0,5M par différentes isothermes d'adsorption : en présence de la synergie (OFI+AAR) sans et avec KI à 10 ⁻⁴ M.....	127
Tableau III.31. Analyses EDS (% en poids) de la composition de la surface AISI 410 dans les différents milieux corrosifs.....	129

Liste des abréviations

OFI : Opuntia Ficus Indica

AA: Agave Americana

AISI: American Iron and Steel Institute

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

PPD : Polarisation potentiodynamique

PM : Perte de masse

PZC : Potentiel à zéro charge

MFE : Fréquence électrochimique modulation

VC : Voltamétrie cyclique

BE : Bruit électrochimique

OCP : Potentiel à circuit ouvert

SEA: Spectroscopie d'émission atomique

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage

EDS : Spectroscopie à dispersion d'énergie

AFM : Microscopie à force atomique

UV : Ultra –Violet

CEE : Circuit électrique équivalent

CPE : Elément de phase constante

ppm : Partie par million

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Les aciers inoxydables jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines, par rapport aux autres alliages métalliques : vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine, chirurgie... etc., grâce à leur durabilité et leur résistance à la corrosion qui est due à la présence de l'élément d'alliage chrome, qui forme un film passif d'oxyde. Ce sont des alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute essentiellement le chrome qui, au-delà de 12 à 13 % en solution dans la matrice, produit la résistance souhaitée à l'oxydation.

Les aciers inoxydables sont actuellement les matériaux les plus largement appliqués dans des environnements corrosifs, à différentes températures. Parmi les nombreuses nuances d'aciers inoxydables, l'acier l'AISI 410 qui appartient à la classe des aciers inoxydables martensitiques (MSS), ce sont des alliages fer-chrome avec un pourcentage en $Cr > 10,5\%$ (en poids) et présentent une résistance et une dureté élevées à un coût relativement faible. Les MSS sont généralement utilisés comme instruments chirurgicaux, dans la fabrication des outils de coupe, les soupapes, dans la production et le raffinage du pétrole....etc. Ils sont moins résistants à la corrosion que les autres types d'aciers inoxydables. Cette dernière a un inconvénient majeur, qui réside en la détérioration des instruments dentaires.

En odontologie, il est primordial d'étudier et de comprendre le phénomène de corrosion, qui présente des conséquences non négligeables sur la pérennité et la résistance du matériel dentaire.

Il existe de nombreuses méthodes pour lutter contre la corrosion des métaux telles que la galvanisation, l'utilisation des anodes sacrificielles, l'utilisation des inhibiteurs,...etc. La mise au point des inhibiteurs verts de corrosion est très demandée dans le domaine de la science et de la technologie. Au cours des dernières décennies, l'utilisation des extraits de plantes, en tant qu'inhibiteurs verts de corrosion, a fait l'objet de plusieurs recherches pour leur non toxicité et leur pouvoir biodégradable, respectueux de l'environnement et une bonne efficacité d'inhibition. Ils réduisent la vitesse de corrosion des métaux et peuvent être anodiques, cathodiques ou mixtes, ce dernier est plus performant dans le cas de l'utilisation des aciers inoxydables. L'utilisation des inhibiteurs est la plus appropriée, dans des solutions acides et spécialement H_2SO_4 et HCl qui sont largement utilisées dans différentes industries.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressées à l'étude de l'effet inhibiteur de deux plantes vertes, du littoral méditerranéen à l'Est Algérien (Annaba), à savoir l'Opuntia Ficus Indica (OFI) et l'Agave Americana (AAR). Elles ont été utilisées séparément et en synergies, avec l'iodure de potassium (KI) comme additif, sur la corrosion de l'acier inoxydable AISI 410, en milieu acide sulfurique à 0,5M. L'étude a été menée par la

Introduction Générale

technique potentiodynamique (PDP)), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la méthode du potentiel à zéro charge (PZC)), et la méthode de perte de masse (PM). La caractérisation de l'inhibiteur a été réalisée par FTIR, et celle de la surface de l'acier par MEB-EDS et AFM.

Ce manuscrit comporte une introduction, trois chapitres et une conclusion générale :

Chapitre I : est consacré à une mise au point bibliographique sur la corrosion d'une façon générale et spécifiquement celle des aciers inoxydables dans différents milieux, ainsi que la méthode de protection de la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs. Puis nous avons fait une mise au point spécifique sur les inhibiteurs verts de corrosion utilisés pour la protection des aciers inoxydables notamment dans différents milieux.

Chapitre II : présente les conditions expérimentales de l'étude ainsi que les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation de surfaces mises en œuvre.

Chapitre III : présente les résultats expérimentaux. Nous avons mis en évidence l'efficacité des deux inhibiteurs verts séparément et en synergies, sans et avec l'ajout de l'iodure de potassium comme additif, contre la corrosion de l'acier inoxydable AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M.

Une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives d'étude.

CHAPITRE I

I.1. NOTIONS DE BASE SUR LA CORROSION**I.1.1. INTRODUCTION**

La corrosion est un phénomène qui existe depuis que l'Homme a réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état natif dans l'environnement. Du point de vue économique, la corrosion est un problème autant dangereux que coûteux en termes de perte de matière et de méthodes de protection. En chiffres, les pays industrialisés perdent 6 à 10% de leur produit intérieur brut (PIB) à cause des endommagements résultants de la corrosion [1]. Aux États-Unis, les estimations actuelles suggèrent que les coûts de la corrosion atteignent plus de 500 milliards de dollars chaque année [2]. La perte économique globale, due à la corrosion estimée par l'Association Nationale des Ingénieurs de la Corrosion (NACE) en 2016, est d'environ 2,5 trillions de dollars.

L'étude de la corrosion englobe plusieurs domaines tels que : l'électrochimie, la physique du solide, la métallurgie, la chimie, la physique, la thermodynamique...etc., outre son intérêt scientifique interdisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important.

En odontologie, il est primordial d'étudier et de comprendre le phénomène de la corrosion, car le matériel et les alliages utilisés peuvent être affectés et endommagés à cause de la corrosion qui présente des conséquences non négligeables sur la pérennité et la résistance du matériel dentaire. A ces conséquences directes du phénomène s'ajoutent des effets indirects, tels que les problèmes liés au caractère allergisant de certains ions métalliques ou à la toxicité.

La prévention de la durée de vie des instruments dentaires est un sujet très sensible qui doit être pris en compte avec précaution.

I.1.2. Définition

D'après le dictionnaire 'Petit Robert', la corrosion est l'action de corroder, détruire lentement, progressivement, par une action chimique. La corrosion, du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer.

La corrosion peut être définie comme un phénomène de destruction de la surface d'un métal ou d'un alliage par des agents chimiques et/ou phénomènes électriques [3]. La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement qui implique une consommation de matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement [4]. Cette dernière peut être provoquée par le contact du matériau métallique sous une atmosphère humide, ou immergé en eau douce / saline, ou situé dans des sols contenant des solutions agressives [5].

Nous pouvons donc généraliser la définition de la corrosion: la corrosion résulte de l'interaction physico-chimique entre un métal et son environnement (milieu), elle est irréversible et entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés.

I.1.3. Processus de corrosion

Les processus de corrosion sont des réactions hétérogènes chimiques et électrochimiques se produisant à la surface du matériau.

I.1.3.1. Corrosion chimique

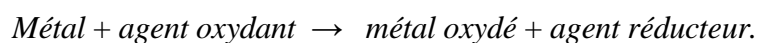
La corrosion chimique est une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal, et une phase liquide ou gazeuse. Si le réactif est gazeux, il s'agit d'une corrosion sèche, si le réactif est liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à la surface [6]. La corrosion chimique est non conductrice d'électricité [7], telle que l'influence de l'oxygène sur la corrosion du fer, ce dernier se corrode en surface en formant une couche d'oxyde qui n'est pas étanche, sous l'effet de la température, ce qui permet à l'oxygène de pénétrer en profondeur et ainsi l'attaque se poursuit jusqu'à la destruction totale.

I.1.3.2. Corrosion électrochimique

Elle se produit en formant une pile lorsqu'il y a une hétérogénéité dans le métal ou le réactif. Appelée aussi corrosion humide [8].

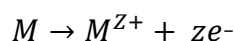
La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement.

L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant [9]:



La nature électrochimique de la corrosion en milieux aqueux d'un métal M de valence z qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées [10]:

- **La réaction anodique d'oxydation**, qui correspond à la dissolution du métal dans la solution ou l'électrolyte avec libération d'électrons :



- **La réaction cathodique de réduction** d'un oxydant dissous dans la solution s'écrit de manière générale :



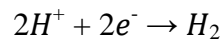
A l'anode se produit la réaction d'oxydation (dissolution du métal), où le courant passe du métal vers la solution.

A la cathode se produit la réaction de réduction (déposition à la surface du métal), où le courant passe de la solution vers le métal.

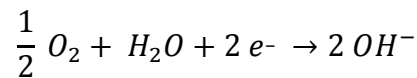
La réaction cathodique implique la formation d'ions hydroxydes ou dégagement d'hydrogène.

Les demi-réactions suivantes sont probables :

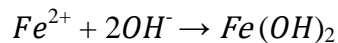
- En milieu désaéré (réduction de l'hydrogène) :



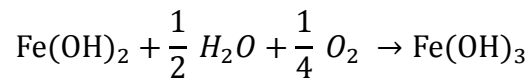
- En milieu aéré (réduction de l'oxygène) :



L'oxydation des aciers donne des ions ferreux (Fe^{2+}), susceptibles de se présenter sous formes d'hydroxydes ferreux ($Fe(OH)_2$), constituant une barrière protectrice à l'interface métal/solution.



Ce dernier se transforme en hydroxyde ferrique ($Fe(OH)_3$) en présence de l'oxygène dissous :



Le diagramme de Pourbaix permet de prévoir les domaines de stabilité des diverses espèces chimiques présentes dans l'eau ainsi que leur stabilité (figure I.1).

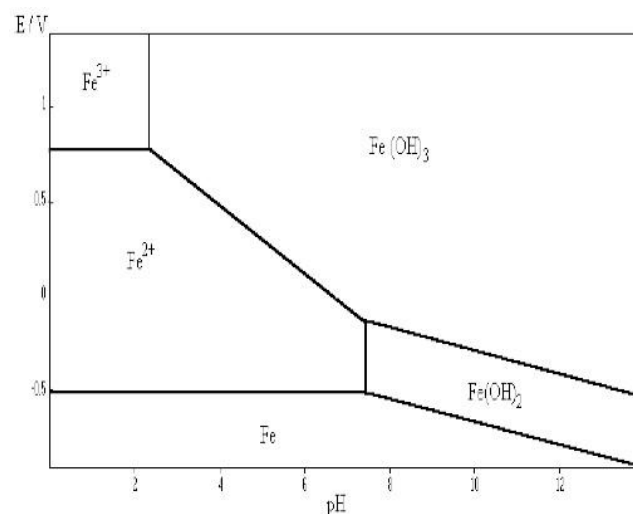


Figure I.1. Diagramme de stabilité du fer dans l'eau [11].

En milieu acide, la dissolution du fer est accélérée par la formation des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ce qui provoque l'augmentation du taux de corrosion. Tandis qu'en milieux basiques ou neutres, ces ions se trouvent sous formes d'hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui entraînent la passivation de la surface du métal et limitent l'évolution de la corrosion .

I.1.4. Aspect morphologique de la corrosion

La corrosion étant fréquemment visuelle, elle peut être divisée, en deux grandes classes :

- ❖ Corrosion généralisée ;
- ❖ Corrosion localisée.

I.1.4.1. Corrosion généralisée

La corrosion généralisée est la plus répandue. Elle s'étale sur toute la surface de l'objet exposé à l'environnement. Elle se caractérise par l'intervention d'un seul métal où toute la surface est simultanément anode et cathode, c'est à dire que les électrons fournis par l'oxydation à l'anode seront repris à la cathode à travers le métal lui-même (*figure I.2*). L'emplacement de l'anode et de la cathode change à tout moment, ce qui rend toute la surface du métal, susceptible de se corroder [12].

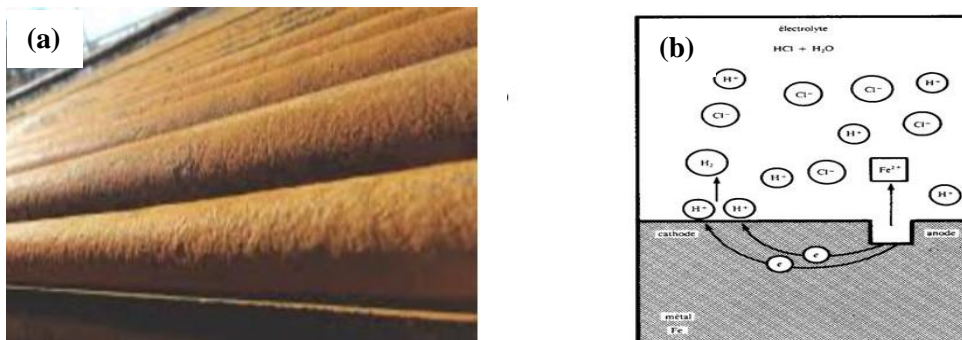


Figure I.2. Corrosion généralisée (a) et son mécanisme (b) [12].

I.1.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée est due à une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. On désigne par corrosion localisée toute manifestation agressive de l'environnement en des sites préférentiels d'une surface métallique. Ces sites préférentiels correspondent à des zones anodiques par opposition aux parties non attaquées cathodiques. Il existe différentes formes de corrosion localisée que nous allons détailler, la corrosion par piqûres, la corrosion galvanique, la corrosion par aération différentielle, la corrosion sélective...etc.

I.1.4.2.1. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se caractérise par la formation de cavités à la surface du métal de profondeurs variables [13,14], de l'ordre de millimètres mais qui généralement ne dépassent pas plusieurs dizaines, à quelques centaines de micron mètres de diamètre (*figure I.3*). Elle s'amorce habituellement sur la partie supérieure d'une surface horizontale et se propage presque verticalement vers le bas. Ce type de corrosion est produit par des anions, principalement par les ions chlorures [15]. L'apparition et la présence des défauts, dans la couche passive, développent la corrosion de celle-ci. La perturbation de la surface par ses hétérogénéités permet de créer des micros zones non protégées qui sont anodiques (dissolution du métal). La corrosion par piqûres se produit sur tous les métaux passifs dans des milieux suffisamment agressifs à partir d'un certain potentiel appelé potentiel de piqûre ou de rupture. Pour que ce type d'attaque se produise, trois étapes successives (piqûres embryonnaires, piqûres stables, dommages irréversibles) doivent être franchies avec un certain nombre de conditions, pour chacune d'elles [16]. Les sites d'initiation de piqûres susceptibles d'être des zones privilégiées d'amorce de piqûres sont les inclusions non métalliques, les précipités, les dislocations et les joints de grains.

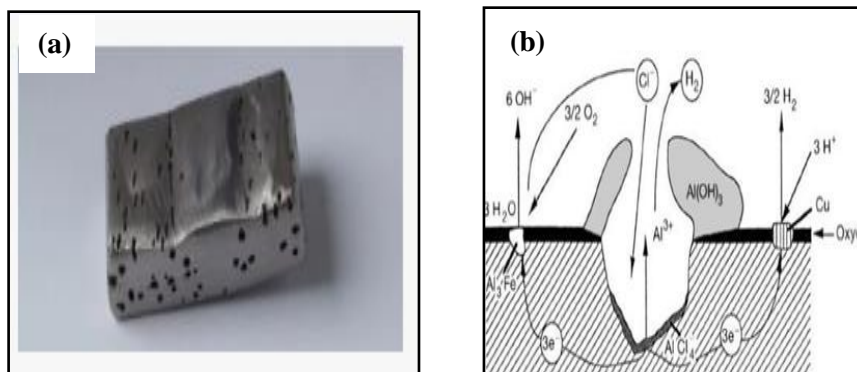


Figure I.3. Corrosion par piqûres (a) et son mécanisme (b) [17].

I.1.4.2.2. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique est due à un contact entre des matériaux de nature différente placés dans un même électrolyte. Elle est aussi appelée corrosion bimétallique (*figure I.4*). Elle fonctionne comme une pile constituée de deux électrodes plongées dans un électrolyte qui est en général une solution diluée d'acide. Les deux électrodes sont reliées extérieurement par un circuit électrique qui assure la circulation des électrons et à la libération d'ions métalliques. Le matériau de potentiel le plus bas d'un assemblage galvanique est anode, l'autre cathode, et la

valeur des potentiels normaux permet de déterminer le métal protégé et le métal attaqué [18]. La corrosion du métal le moins noble augmente alors que celle du métal le plus noble s'arrête.

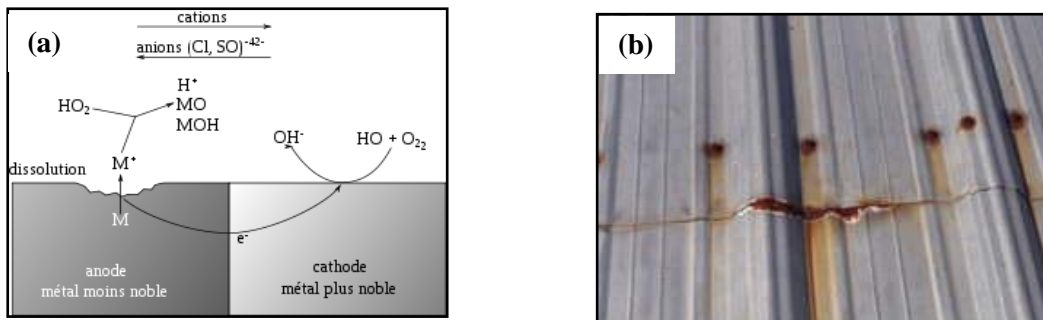


Figure I.4. Corrosion galvanique (a) et son mécanisme (b) [19].

I.1.4.2.3. Corrosion intergranulaire

C'est une corrosion d'ordre microscopique qui se localise au niveau des joints de grains d'un métal ou d'un alliage (figure 1.5). Elle est due à la précipitation des phases intermétalliques dans les joints de grains, qui deviennent appauvri en certains éléments, dont le rôle est de renforcer la résistance à la corrosion [20]. Ce qui conduit à une diminution de la résistance mécanique et de la ductilité du métal [21]. Ce type de corrosion est peu fréquent dans les alliages dentaires [22].

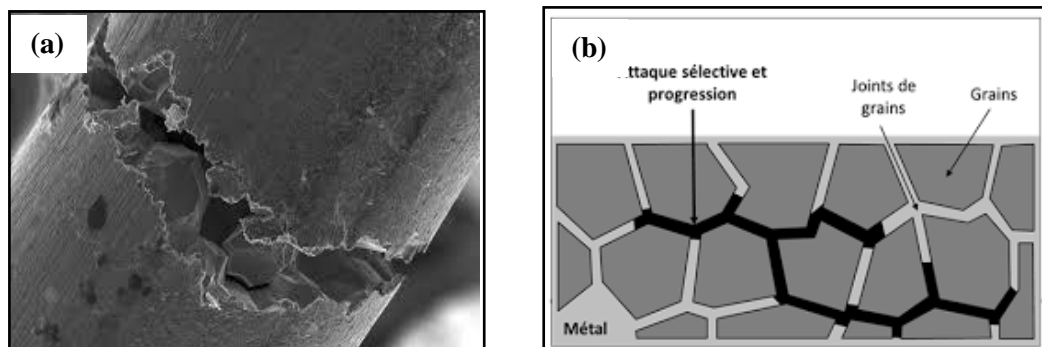


Figure I.5. Corrosion intergranulaire (a) et son mécanisme (b) [23].

I.1.4.2.4. Corrosion caverneuse

Lorsqu'il y'a une différence de concentrations d'ions ou de gaz dissous dans l'électrolyte, il résulte une formation d'une pile électrochimique et ce type de dégradation est habituellement appelé corrosion par crevasse ou une corrosion caverneuse [24]. La corrosion caverneuse s'apparente aux phénomènes d'aération différentielle (figure 1.6). En fait,

l'augmentation de la concentration en ions chlorures induit une diminution du pH provoquant une initiation d'une corrosion caverneuse [25].

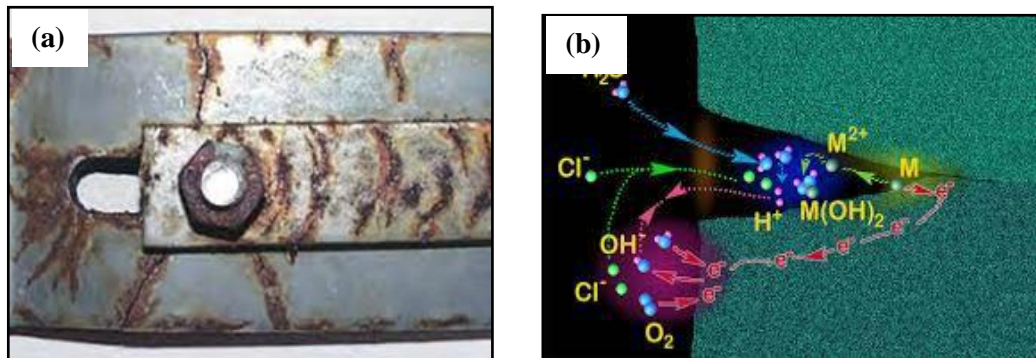


Figure I.6. Corrosion Caverneuse (a) et son mécanisme (b) [26].

I.1.4.2.5. Corrosion sous contraintes

La corrosion sous contraintes aussi appelée « fatigue-corrosion ». Elle se produit par l'effet combiné d'une attaque chimique assistée par l'environnement et une déformation qu'a subi le métal suite à une contrainte résiduelle ou appliquée (figure I.7). La conséquence est souvent une rupture ou une création rapide de fissures qui conduit à la destruction par fissuration. La propagation de cette dernière est perpendiculaire à la direction de la contrainte. Par conséquent, le métal subit une dissolution anodique locale [27,28]. Ce mode de corrosion peut être l'origine d'une fracture brutale du matériau.

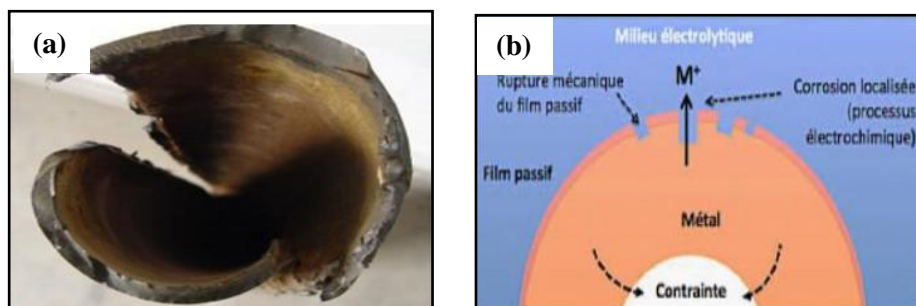


Figure I.7. Corrosion sous contraintes (a) et son mécanisme (b) [29].

I.1.4.2.6. Corrosion - érosion

La corrosion par érosion se produit dans un fluide en mouvement. Elle est due à l'action combinée d'un enlèvement mécanique de matière et d'une réaction électrochimique. Cette forme de corrosion est liée à la vitesse de passage du fluide, elle se caractérise par un amincissement local du métal qui prend la forme de rayures, de ravinements, d'ondulations, toujours orientés dans une même direction. La corrosion due à l'érosion aura une configuration

et une vitesse différentes. La *figure I.8*, illustre le mécanisme de formation des creux par érosion : Ce type de corrosion étroitement lié à l'hydrodynamique du fluide peut être rencontré dans le cas des circuits de chauffage.

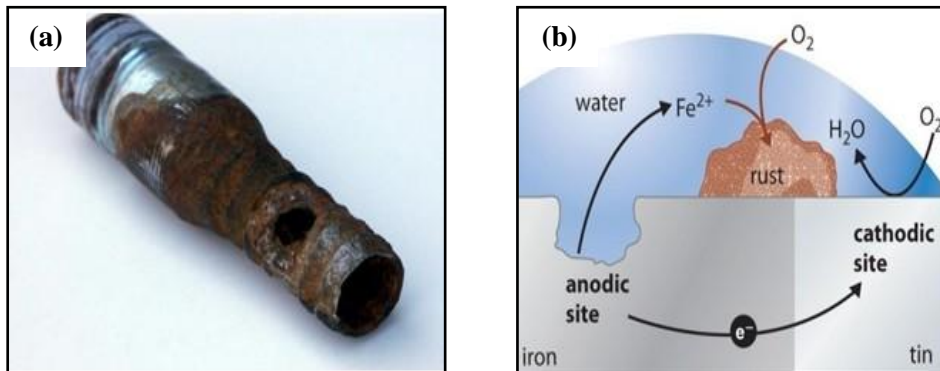


Figure I.8. Corrosion- érosion (a) et son mécanisme (b) [30].

I.1.4.2.7. Corrosion sélective

La corrosion sélective se caractérise par la dissolution d'un seul des constituants d'un alliage, les alliages monophasés à forte teneur en zinc, outre les alliages biphasés, sont très sensibles à ce mode de corrosion (*figure I.9*). Ils conduisent à la formation d'une structure métallique poreuse [31].

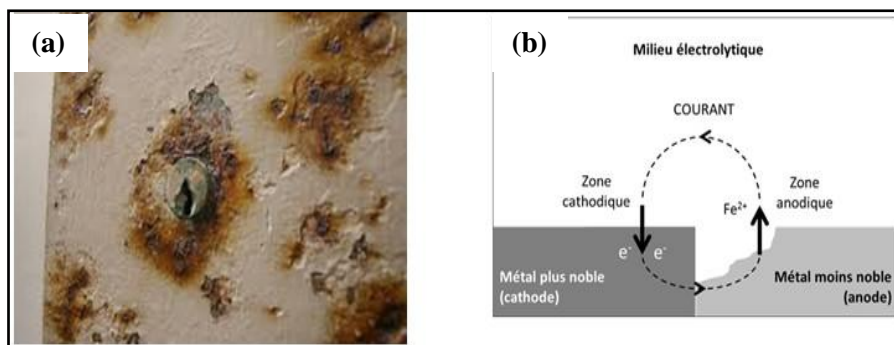


Figure I.9. Corrosion sélective (a) et son mécanisme (b) [32].

I.1.5. Facteurs influençant la corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, les facteurs influençant la corrosion sont nombreux et susceptibles d'interférer entre eux, ils peuvent être classés en deux grandes rubriques: les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal.

I.1.5.1. Facteurs liés au milieu

❖ Influence de l'oxygène et des oxydants

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion des alliages dans le milieu aéré, il est à la fois inhibiteur de la corrosion par la formation de couche d'oxyde, et

simulateur lorsque l'oxydation du métal se poursuit. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température augmente [33].

❖ Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, et ils peuvent en particulier détruire la passivité des alliages inoxydables et provoquent la corrosion par piqûres, des reconstitutions prothétiques réalisées avec ces matériaux [34].

❖ Température

La température n'est pas la cause de la corrosion, mais elle accélère le processus en augmentant la vitesse des réactions électrochimiques [35]. Généralement, l'augmentation de la température accélère ce phénomène de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif.

I.1.5.2.Facteurs métallurgiques

Parmi les facteurs métallurgiques les plus importants, nous avons:

- la composition de l'alliage ;
- les procédés d'élaboration ;
- les impuretés ;
- les traitements thermiques ;
- les traitements mécaniques ;
- les additions protectrices ;
- les caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains).

I.1.6.Les aciers inoxydables et leur corrosion dans des milieux corrosifs

I.1.6.1.Définition des aciers inoxydables

Au début du XX^{ème} siècle, le développement et l'utilisation des aciers de haute résistance à la corrosion (alliages Fe-Cr) ont eu lieu. Selon Castro, c'est entre 1904 et 1909, que l'Allemand Goldschmidt et les Français Guillet et Portevin publièrent leurs premiers résultats portant sur des nuances d'aciers au chrome, martensitiques, ferritiques ou austénitiques couramment appelés inox [36]. D'après la définition de la norme NF EN 10020,

ce sont des alliages de fer et de carbone, contenant au minimum 10,5 % de chrome et au maximum 1,2 % de carbone.

La résistance à la corrosion de ces aciers est obtenue grâce à la formation d'une couche protectrice d'oxyde à la surface de l'alliage, dite couche de passivation. Le mécanisme de la passivation fut découvert par l'allemand Monnartz dans les années 1930 [36]. Les aciers inoxydables, jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine, chirurgie, ...etc.

I.1.6.2. Différents types d'aciers inoxydables

Il existe de nombreuses façons de classer les aciers inoxydables telles que d'après leur teneur en Cr, selon leur méthode d'élaboration, en fonction des caractéristiques physiques des milieux dans lesquels ils sont utilisés, et par leurs propriétés mécaniques. Mais c'est peut-être le type de structure cristallographique qui établit la meilleure classification, englobant ainsi 4 grands groupes. Le diagramme de Schaeffler (*figure I.10*), permet de choisir un métal d'apport et de garantir de bonnes qualités métallurgiques, et aussi de prévoir les risques métallurgiques pour l'assemblage soudé. Il est présenté avec en abscisse l'équivalent Chrome (EqCr), et en ordonnée l'équivalent Nickel (EqNi) qui permettent de prédire les modes de solidification et les structures obtenues en fonction de la chimie de l'alliage.

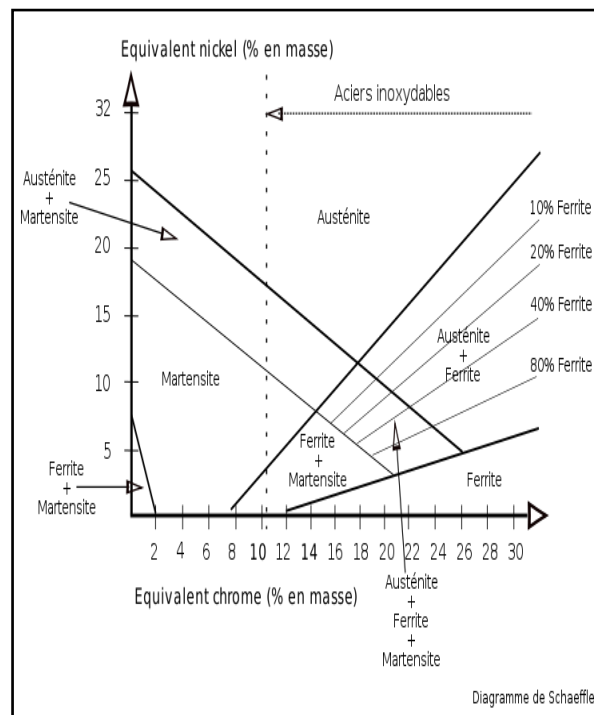


Figure I.10. Diagramme de Schaeffler [36].

Le **tableau I.1** présente une description de chacun des types d'acier proposés selon la classification microstructurale (ferritiques, martensitiques, austénitiques et austéno-ferritiques aussi appelés aciers duplex).

Tableau I.1. Classification des aciers inoxydables selon leur structure cristallographique.

Aciers inoxydables	Caractéristiques
<i>Ferritiques</i>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Alliée principalement à du Cr et du C, cette famille d'aciers est connue pour avoir une limite d'élasticité assez élevée mais une ductilité réduite. ❖ Les propriétés à la corrosion de ces aciers sont acceptables dans des milieux dont la sévérité est faible. ❖ Magnétiques, les aciers inoxydables ferritiques sont ceux qui contiennent le moins d'éléments d'alliages. ❖ Ne prennent pas la trempe. On trouve dans cette catégorie des aciers réfractaires à haute teneur en chrome (jusqu'à 30 %).
<i>Martensitiques</i>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Obtenus principalement par refroidissement rapide de l'austénite, les aciers martensitiques ont aussi comme éléments d'alliages les plus importants le Cr et le C. ❖ Les propriétés mécaniques, ils possèdent une limite d'élasticité plus élevée que les aciers ferritiques. ❖ Les plus courants titrent 13 % de chrome avec au moins 0,08 % de carbone. D'autres nuances sont plus chargées en éléments d'addition, avec éventuellement un faible pourcentage de nickel.
<i>Austénitiques</i>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ils contiennent beaucoup plus d'éléments d'alliages, tels que le Ni et le Mo, ce qui les rend plus coûteux. Ils sont très utilisés dans l'industrie chimique pour leurs grandes résistances à la corrosion et leur soudabilité. ❖ Les propriétés mécaniques, ils présentent une grande ductilité, en revanche leur limite d'élasticité est plus basse que celle des aciers ferritiques. ❖ Les teneurs en éléments d'addition tournent autour de 18 % de chrome et 10 % de nickel. La teneur en carbone est très basse et la stabilité améliorée par des éléments tels que le titane ou le niobium.
<i>Austéno-Ferritiques</i>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Il s'agit d'alliages avec une structure mixte austénite et ferrite. Grâce à leur excellent rapport qualité – prix (dû à une faible teneur en Ni et un très bon compromis entre résistance mécanique et la corrosion) ❖ Ces nuances d'aciers ont été initialement créées pour lutter contre des problèmes de corrosion causés par la présence de chlore dans les eaux de refroidissement ainsi que d'autres constituants chimiques agressifs.

I.1.6.3. Corrosion des 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. Celle-ci est due à la formation d'une couche protectrice, appelée film passif, de quelques nanomètres d'épaisseur à la surface de l'alliage. En contrepartie, ces aciers peuvent être sensibles à la corrosion localisée, qui attaque les surfaces de manière régulière ; en particulier la corrosion par piqûres

(CPP) et la corrosion caverneuse (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 [37].

- ❖ **La corrosion par piqûres:** c'est la manifestation classique de l'attaque des aciers inoxydables par les chlorures (*figure I.11*). Seule une faible surface externe est affectée, mais l'attaque se prolonge en profondeur [38].

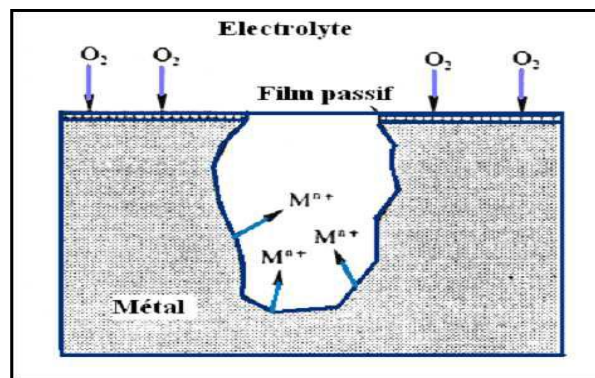


Figure I.11. Corrosion par piqûres [39].

- ❖ **La corrosion caverneuse :** Tous les types d'acier inoxydables sont susceptibles de subir une corrosion caverneuse (Joints, replis,...) [38]. Cette forme d'attaque est liée à des phénomènes d'hydrolyse et en conséquence, à une diminution locale du pH, les ions chlorures jouent un rôle important [40].

I.1.6.4. Utilisation des aciers inoxydables dans le domaine biomédical

Les instruments chirurgicaux et médicaux (scalpels, aiguilles), ainsi que de nombreux dispositifs implantables comme les valves cardiaques, les pacemakers, les stents (endoprothèses vasculaires et urétrales), les dispositifs de fixation osseux (plaques, vis, broches), les prothèses (articulaires, orthopédiques) ou le matériel d'orthodontie (implants dentaires, appareils de contention, pinces) sont constitués d'aciers inoxydables [41]. Dans le cas des outils médicaux et chirurgicaux, ce matériau présente de nombreuses propriétés intéressantes : résistance à la corrosion, facilité de nettoyage et de stérilisation, usinabilité (pièces de petite taille et de forme complexe), longévité et coût raisonnable (recyclage possible).

L'acier inoxydable est considéré comme un matériau biocompatible, en raison de sa résistance à la corrosion. Cet alliage est donc fréquemment utilisé pour fabriquer des dispositifs implantables. Toutefois, les caractéristiques des différents fluides corporels (sang, lymphe, salive), comme par exemple la concentration en chlorure, peuvent initier un phénomène de corrosion localisée, nécessitant un suivi rigoureux et régulier des implants.

Pour prévenir le phénomène de corrosion et améliorer la biocompatibilité, l'acier inoxydable est parfois recouvert d'un mince film d'or ou traité par un procédé de nitruration. Tout comme dans le cas des industries agro-alimentaires et malgré les procédures drastiques de stérilisation et de désinfection (matériau, patient, personnel et salles d'opération), les implants et outils chirurgicaux peuvent être colonisés par des microorganismes lors de l'intervention proprement dite ou dans les jours suivants [42]. Les conséquences peuvent être graves pour la santé du patient (inflammations, septicémies, dysfonctionnements de la prothèse) et nécessitent dans la majorité des cas un retrait de l'implant et un traitement antibiotique ou antifongique.

I.1.7. L'effet de la stérilisation sur les instruments chirurgicaux

La stérilisation est un acte de soins indirects. Elle correspond à l'arrêt irréversible de toute capacité de multiplication microbienne et virale. C'est un processus par lequel un article, une surface ou un milieu est libéré de tous les micro-organismes. La stérilisation est une activité qui vise à la prévention et au contrôle des infections nosocomiales, afin d'éviter la transmission de germes pathogènes entre les patients et des patients à l'équipe soignante. Les normes françaises (*AFNOR 1, 2, 3, 4, Circulaire DGS/5C/DHOS/E2 n°2001-138 du 14 mars 2001, 20*) issues des recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé [43], imposent des critères stricts à appliquer par précaution. Ainsi, tous les instruments doivent être stérilisés systématiquement après chaque patient, en respectant un protocole clairement établi [44].

Les instruments dentaires (pinces orthodontiques) vont subir progressivement des dommages importants sous l'effet de la corrosion à cause des cycles répétés de stérilisation. De plus, le nombre important de patients traités dans les cabinets d'orthodontie nécessite d'avoir un stock important d'instruments, avec des cycles de stérilisation continus. Ceci peut avoir des conséquences importantes en cas d'usure prématurée, et la perte définitive de la pince par effritement de la partie travaillante (*figure I.12*). Or le coût des instruments n'est pas négligeable (environ 140 € par pince), et un remplacement trop fréquent peut avoir un impact économique important [45].



Figure I.12. Pince orthodontique après 12 cycles de stérilisation.

I.2. LUTTE CONTRE LA CORROSION

I.2.1. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

Pour protéger les matériaux contre la corrosion, plusieurs procédés peuvent être utilisés tels que le choix approprié du matériau, le design convenable à l'application imposée par les contraintes de service, la modification de la surface du matériau, en fonction de son environnement, par des traitements thermo-chimiques, des revêtements, de la peinture..., par utilisation des inhibiteurs de corrosion. Ce dernier est l'objet de notre étude.

Les composés organiques hétérocycliques, sont les plus fréquemment utilisés comme inhibiteurs de corrosion de divers métaux, dans les milieux acides. En particulier les composés constitués des hétéroatomes comme (N, S, O) présents dans différentes positions de la structure moléculaire à savoir : leur cycle aromatique, leur chaîne carbonée et les groupements fonctionnels ($-C=C-$, $-OR$, $-OH$, $-NR_2$, $-SR$), avec lesquels s'établissent des liaisons avec le substrat métallique [46-49]. La présence des atomes de soufre sur de multiples chaînes moléculaires facilitent l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal [50,51].

I.2.2. Définition et propriétés

Les inhibiteurs de corrosion sont généralement des molécules minérales ou organiques, ajoutées en petites quantités dans une solution, permettant de réduire sensiblement l'agressivité du milieu en interférant directement dans les réactions de corrosion. Les effets recherchés d'un inhibiteur sont [52] :

- ✓ La diminution de la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide ;
- ✓ La stabilité en présence des constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants et à la température d'utilisation ;
- ✓ Une efficacité à faible concentration ;

- ✓ Une compatibilité avec les normes de non-toxicité ;
- ✓ Un coût moindre.

Le choix de l'inhibiteur est basé sur deux facteurs : en premier, il peut être produit par synthèse en utilisant des matières premières moins chères et en second, il peut contenir dans sa structure, des atomes électronégatifs. Les molécules organiques sont utilisées comme inhibiteurs de corrosion, leurs efficacités résident dans la capacité à s'adsorber sur la surface du métal.

I.2.3. Types d'inhibiteurs

En fonction des matériaux à protéger, on peut utiliser des inhibiteurs passivants ou non passivants. Ces derniers peuvent être classés selon :

- Le type d'inhibiteurs (organiques, inorganiques) ;
- Le domaine d'application ;
- La nature de la réaction électrochimique (cathodique, anodique ou mixte) ;
- Le mécanisme réactionnel mis en jeu.

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate, car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque type de classement.

I.2.3.1. Classification selon la nature de l'inhibiteur

A. Inhibiteurs organiques

Il existe de nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs à partir d'une molécule (mère) possédant une certaine efficacité.

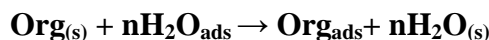
Il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice, ou d'autres propriétés physiques.

Les électrons libres de ces atomes contribuent au phénomène de chimisorption, par la mise en commun de paires d'électrons avec les atomes du substrat ; ces liaisons dépendent de [\[53\]](#):

- La nature du métal ;
- La structure moléculaire de l'inhibiteur ;
- La nature chimique du groupe d'amorçage.

Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal et seront substituées par les molécules organiques. D'après E. Ali *et al.* [54], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où :

n : est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée.

Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption des molécules organiques sur le métal (surface / interface) provoque un intérêt sur le plan scientifique et pourrait changer les propriétés résistantes de corrosion des métaux tel qu'il a été rapporté par R. Solmaz dans une étude sur l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire dans HCl par 5-(4-Diméthylaminobenzylidène) rhodanine [55].

B. Inhibiteurs inorganiques

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux alcalins ou neutres. Ils peuvent être passivant ou non passivant, selon la quantité d'oxygène dissous dans le milieu corrosif.

C. Inhibiteurs minéraux

Ils sont utilisés dans des milieux neutres, alcalins et rarement en milieux acides. Les phénomènes d'inhibitions sont assurés par la dissociation de ses molécules en donnant des cations tels que les Ca^{2+} , Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions comme l'hydroxyde OH^- , et des anions, le plus souvent de type oxo-anions (XO_4^{n-}) tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates,...etc.

I.2.3.2. Classification par réaction partielle (anodique, cathodique, mixte) :

D'après l'influence des inhibiteurs sur la vitesse des réactions électrochimiques, on distingue trois types [56,57].

❖ *Les inhibiteurs anodiques*

Ils agissent au niveau des sites anodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ils

doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûres profondes. Ainsi, ils sont classés parmi les inhibiteurs dangereux tels que : l'ortho phosphate, les nitrites et les silicates (*figure I.13.a*).

❖ Les inhibiteurs cathodiques

Ils agissent au niveau des sites cathodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Ceci se produit par la précipitation des espèces insolubles sur les sites cathodiques. Des ions du cuivre sont utilisés en tant qu'inhibiteurs cathodiques en raison de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aux sites cathodiques (*figure I.13.b*).

❖ Les inhibiteurs mixtes

Ils agissent à la fois sur l'anode et la cathode, par la combinaison d'agent oxydant (les nitrates ou les chromates) et non oxydant qui précipitent tels que les ortho-phosphates ou les silicates. Quelle que soit la réaction électrochimique contrôlant la corrosion, un inhibiteur cathodique n'est jamais dangereux, même en grande quantité. En revanche, dans le cas de contrôle de corrosion par la réaction anodique (cas le plus général), une quantité très faible d'inhibiteurs anodiques favorise la corrosion par piqûres (*figure I.13.c*).

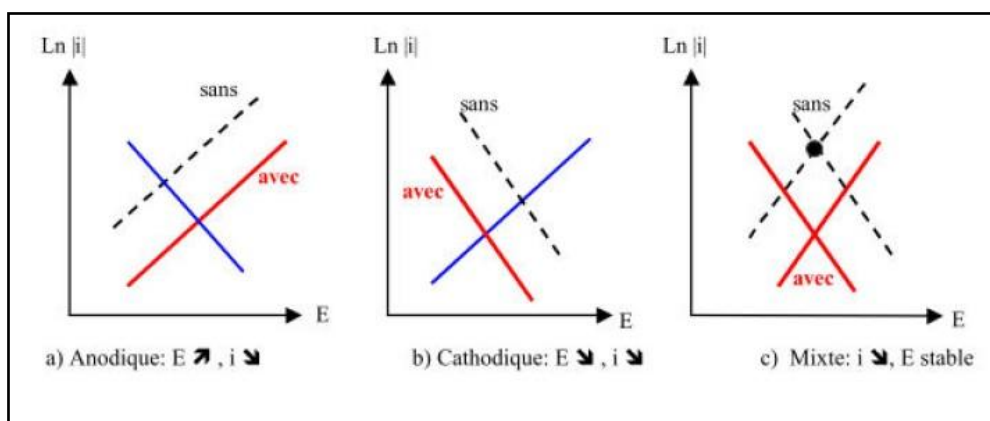


Figure I.13. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [58].

I.2.3.3. Classification selon le domaine d'application

L'utilisation des inhibiteurs, en milieu acide, a pour but d'éviter des attaques chimiques de l'acier lors du décapage, détartrage...etc.

Alors qu'en milieu neutre, le but est de protéger des circuits d'eau de refroidissement.

Tandis qu'en milieu organique, ils sont utilisés en grandes quantités dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

En phase gazeuse, ils sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines,...etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée pour empêcher la corrosion [59,60].

I.2.3.4. Classification par mécanisme réactionnel

Elle a été décrite par T. Daniel Thangadurai *et al.* [61] comme suit :

a. Inhibition par adsorption

La vitesse de corrosion diminue suite à l'adsorption d'un inhibiteur sur la surface du métal. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.

b. Inhibition par passivation

Certains inhibiteurs oxydants, provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons, qui varient le pH près de la surface métallique.

c. Inhibition par précipitation

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique.

d. Inhibition par élimination de l'agent corrosif

Elle a été décrite par M.Orlandi *et al.* [62] comme suit :

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et désionisée supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion.

I.2.4. Les types d'adsorption

En chimie, l'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des atomes ou des molécules, de gaz ou de liquides (adsorbats), se fixent sur une surface solide (adsorbant). Il peut exister différents types de liaisons simultanées.

Les liaisons les plus importantes sont:

Liaisons de London-Van Der Waals, liaisons ioniques, liaisons hydrogène, liaisons covalentes ...etc.

Selon la nature des liaisons qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles : Adsorption physique et adsorption chimique.

I.2.4.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, de type forces de Van Der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. L'espèce adsorbée ne pénètre pas le réseau cristallin et reste à la surface. Ce type d'adsorption est réversible et se caractérise par une énergie des interactions inférieures à -20 kJ.mol^{-1} , et est favorisé par une basse température [63].

I.2.4.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules adsorbées et les orbitales « d » insaturées de la surface métallique, ce qui permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. Ce type d'adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, qui nécessite des énergies de liaison plus importantes ($\geq -40 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) [64].

Quand la valeur de l'énergie des interactions est comprise entre -20 kJ.mol^{-1} et -40 kJ.mol^{-1} , cette valeur indique que l'adsorption est de type mixte (physi-chimisorption) [65].

L'adsorption des composés organiques, ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques, est favorisée par la présence d'atomes N, O, S ou P [66]. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion, pour en diminuer la vitesse. Ils peuvent être adsorbés sur la surface métallique de quatre façons [67] :

- 1- Interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé,
- 2- Interactions de doublets libres dans la molécule avec le métal,
- 3- Interactions des électrons π avec le métal,
- 4- Une combinaison des types (i – iii).

Généralement, l'adsorption d'une molécule peut être affectée par plusieurs paramètres à savoir : La polarité et la taille des molécules adsorbées ; la nature de leurs groupements

fonctionnels, leur solubilité ; la composition de l'adsorbant et la température [68]. Ce phénomène peut être mis en évidence par :

- L'étude des isothermes d'adsorption ;
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie des photoélectrons et la microscopie à force atomique (AFM).

I.2.5. Les inhibiteurs verts





Sachant que les inhibiteurs verts font l'objet d'une grande attention dans le monde de l'industrie, vue leur non toxicité, leur efficacité inhibitrice très élevée pouvant atteindre les 99 %, leur non contenance de métaux lourds, et leur biodégradabilité. Un grand nombre, de composés organiques, a été étudié pour examiner leur potentiel d'inhibition de la corrosion. Toutes ces recherches révèlent que les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent les atomes N, S et O, ont montré une efficacité d'inhibition significative, la plupart de ces composés sont non seulement coûteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants. Ces effets toxiques ont conduit à envisager l'utilisation de produits naturels écologiques et inoffensifs comme des agents anticorrosifs.





A ce jour, plus de 4000 articles ont traité des extraits naturels de différentes parties de plantes (tiges, feuilles et graines), comme inhibiteurs de corrosion des métaux et leurs alliages, dans différents milieux corrosifs [69].






La composition des plantes est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés chimiques, tels que, les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, ...etc. Une même espèce peut varier selon la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée...etc.





Le **tableau 1.2** présente une synthèse bibliographique sur l'utilisation des inhibiteurs verts contre la corrosion des aciers inoxydables dans différents milieux.

Tableau I.2. Revue bibliographique sur l'utilisation des inhibiteurs verts contre la corrosion des aciers inoxydables, dans différents milieux.




<i>Inhibiteur</i>	<i>Milieu</i>	<i>Métal</i>	<i>Techniques</i>	<i>E (%)</i>	<i>Type d'isothermes</i>	<i>Type d'inhibiteur</i>	<i>Année et Réf</i>
Milieu H₂SO₄							
<p><i>Opuntia Ficus Indica</i></p> 	H ₂ SO ₄ à 0,5M	Acier inox (AISI 410)	PM SIE PPD	95,12 % à 15%(v/v)	Langmuir	Mixte	2020 [70]
<p><i>Aloe-Vera</i></p> 	H ₂ SO ₄ à 1,0M	Acier inox	SIE PPD BE	98% à 30%(v/v)	Langmuir	-	2015 [71]
Milieu NaCl							
<p><i>Santolina chamaecyparissus</i></p> 	NaCl à 3,5%	Acier inox (304)	SIE PPD	86,9 % à 1,0 g.L ⁻¹	Langmuir	Mixte	2015 [72]
<p><i>Aloe-Vera</i></p> 	NaCl à 3%	Acier inox (316L)	SIE PPD	98,7% à 100ppm	-	Mixte	2019 [73]

<p><i>Plante Penicillin</i></p> 	NaCl à 3,5%	Acier inox (304)	SIE VC	93,5% à 100ppm	Langmuir	Mixte	2019 [74]
<p><i>coconut shell powder</i></p> 	NaCl à 3,5%	Acier inox austénitique	PM PPD	99,99 % à 8 g	Langmuir	Mixte	2020 [75]
Milieu HCl							
<p><i>Ferula gumosa (galbanum)</i></p> 	HCl à 2,0M	Acier inox (304)	PM SIE PPD	91% à 1000ppm	Temkin	Mixte	2009 [76]
<p><i>Salvia officinalis</i></p> 	HCl à 1,0M	Acier inox (304)	PM SIE PPD	97,4% à 2,0 g.L ⁻¹	Langmuir	Mixte	2012 [77]

<p><i>Fennel seed</i></p> 	HCl à 1,0 M	Acier inox (304)	PM SIE PPD MFE	87,3% à 150ppm	Langmuir	Mixte	2014 [78]
<p><i>Silybum marianum</i></p> 	HCl à 1,0 M	Acier inox (304)	PM SIE PPD	96,4% à 1,0 g.L ⁻¹	Langmuir	Mixte	2014 [79]
<p><i>Santolina chamaecyparissus</i></p> 	HCl à 6,0 M	Acier inox (304)	PM SIE PPD	95,5% à 1,0 g.L ⁻¹	-	Mixte	2015 [80]
<p><i>Juglans regia</i></p> 	HCl à 1,0 M	Acier inox	PM SIE PPD	69,08% à 0,14 mg.mL ⁻¹	Langmuir	-	2015 [81]
<p><i>Thymus vulgaris</i></p> 	HCl à 1,0 M	Acier inox (304)	SIE PPD BE	62,15% à 2%(v/v)	-	Mixte	2017 [82]

<p><i>Tectona grandis</i></p> 	HCl à 2,0 M	Acier inox (304)	SIE PPD	71,7% à 1,0 g.L ⁻¹	Langmuir	Mixte	2017 [83]
<p><i>Ajuga chamaecistus</i></p> 	HCl à 6 M	Acier inox (304)	PM SIE PPD	99,6% à 4,0 g.L ⁻¹	Langmuir	Mixte	2017 [84]
<p><i>Terminalia Catappa</i></p> 	HCl à 1M	Acier inox (304)	PM	96,79% à 0,09g.mL ⁻¹	Freundlich	-	2019 [85]
<p><i>Tristaniopsis merguensis Griff</i></p> 	HCl à 0,1M	Acier inox (304)	PM	85,27% à 1000mg/L	-	-	2019 [86]

<p><i>L'huile de Cinnamon</i></p> 	HCl à 1,0 M	Acier inox (304L)	PPD	84,64% à 0,5% (v/v)	-	Mixte	2019 [87]
	HCl à 0,1M			96,02% à 5% (v/v)			
<p><i>Garlic (Ail)</i></p> 	HCl à 0,5M	Acier inox (AISI 304)	PM SIE PPD BE	88,6 à 8 cm ³ .L ⁻¹	Langmuir	-	2020 [88]
<p><i>Cistus ladanifer</i></p> 	HCl à 1,0 M	Acier inox (304L)	PM SIE PPD	97,8% à 1,0 g.L ⁻¹	Langmuir	Mixte	2020 [89]
Milieu H₃PO₄							
<p><i>Artemisia herba-alba</i></p> 	H ₃ PO ₄ à 1M	Acier inox	SIE PPD	88,03% à 1,0 g.L ⁻¹	Langmuir	Mixte	2019 [90]

<i>Milieux microbiologiques</i>							
<p><i>Garlic</i></p> 	Bacillus subtilis A1 + Strepomyces parvus B7 dans le milieu de culture Luria Bertani (LB)	Acier inox (316)	PM SIE PPD	69% à 100 ppm	-	Mixte	2018 [91]
<p><i>Cistus ladanifer</i></p> 	Pseudomonas aeruginosa dans le milieu de culture 2216E	Acier inox (304L)	SIE PPD	99,36%	-	-	2018 [92]
<p><i>Salvia officinalis</i></p> 	Pseudomonas aeruginosa dans le milieu de culture 2216E	Acier inox (304L)	SIE PPD	97,5%	-	-	2019 [93]

Références bibliographiques

- [1] S. Chevalier.(2010) «Coût de la corrosion : une approche macro-économique et métallurgique », *Porquerolles*,p.7-9.
- [2] A. A. Rodriguez, C. M. Miller and C. N. Monty. (2021) «Field Testing and Cost–Benefit Evaluation of Corrosion-Protective Coatings on Winter Maintenance Equipment in the State of Ohio». *Journal of Cold Regions Engineering*, 35(1), 04020031.
- [3] J. M. Meyer. (1998) «Biocompatibilité et corrosion des alliages dentaires». *Revue médicale de la Suisse romande*, 118(1), 17-25.
- [4] F. Toumelin-Chemela. (1998) «Propriétés électrochimiques des alliages métalliques utilisés en odontologie». *Encycl Med Chir*, 23-063.
- [5] H.Hamani. (2018) « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff ». Thèse de doctorat, Université de Sétif.
- [6] P.Steinmetz & C. Rapin. (1995) « La corrosion des alliages dentaires: phénoménologie et exemple : Actualités en Bio-matériaux‘’, *Cahiers de biomatériaux dentaires*, Paris: Romillat, 1.
- [7] F.Miomandre, S. Sadki, P. Audebert and R.Méallet-Renault. (2005) «Méthodes transitoires. Electrochimie- Des concepts aux applications», Dunod, Paris, 195-215.
- [8] M. Hamani. (2019) « Etude de l’efficacité de l’inhibition de la corrosion d’un acier au carbone dans HCl à 1M ». Thèse de doctorat, Université Mohamed BOUDIAF de M’Sila.
- [9] D.Landolt. (1993) « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », 1^{ère} Ed,Traité des matériaux. Vol.12, *Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes*.
- [10] P. J. Cuna. (2000) « Aciers inoxydables: Propriétés. Résistance à la corrosion ». *Techniques de l’ingénieur. Corrosion vieillissement*, (M4541), M4541-1.
- [11] M. Pourbaix and J.Burbank. (1964) « Atlas D’équilibres électrochimiques ». *Journal of The Electrochemical Society*, 111(1), 14C.
- [12] I. B. Obot. (2014) «Recent advances in computational design of organic materials for corrosion protection of steel in aqueous media». *In Developments in corrosion protection*, (7), 123-151
- [13] H. Mayet. (1992) « Etude de la corrosion par piqûres des alliages d’aluminium par l’analyse des fluctuations de courant et de potentiel à l’abandon ». Thèse Science et Génie des Matériaux : *Institut National Polytechnique de Grenoble*.
- [14] Z. Szklarska-Smialowska. (1999) « Pitting corrosion of aluminum ». *Corrosion Science*, 41(19), 1743-1767.
- [15] D.Landolt. (2003) « Corrosion et chimie de surfaces des métaux ». *Traité des matériaux*, Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes,.
- [16] B. Baroux. (2002) « Further insights on the pitting corrosion of stainless steels ». In *Corrosion mechanisms in theory and practice* (pp. 311-347), CRC Press.
- [17] A. Brahami. (2018) «Etude de l’influence du couplage entre les caractéristiques mécaniques et les sollicitations appliquées sur le comportement en fatigue des alliages d’aluminium ». Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes.
- [18] R. Nizard, P.Bizot, L.Kerboull and L.Sedel. (1996) « Biomatériaux orthopédiques ». *Encycl Med Chir, Techniques chirurgicales—Orthopédie—Traumatologie*, 44,31.
- [19] S. D. Cramer, B. S.Covino and C.Moosbrugger. (2005) « Corrosion: materials » Ohio: ASM International. *ASM handbook*, (Vol. 13).
- [20] J. Le Coze. (2013) « Mines d’acier, magnesia nigra–le manganèse dans les aciers, depuis quand? ». *Matériaux & Techniques*, 101(4), 404.
- [21] R. M. Nossintchouk, J. C.Tavernier, P. F.Ceccaldi and G.Burdairon. (1990) « *Manuel d’odontologie médico-légale* ». Masson, Paris.
- [22] A. Sourdot. (2007) « La corrosion du titane en milieu buccal ». Thèse de doctorat, UHP- Université Henri Poincaré, Nancy 1.

- [23] A. J. Davenport, Y. Yuan, R.Ambat, B.J.Connolly, M. Strangwood, A. Afseth and G.M.Scamans. (2006) «Intergranular corrosion and stress corrosion cracking of sensitised AA5182». In *Materials Science Forum*, 519, 641-646).
- [24] D.Upadhyay, M. A.Panchal, R. S. Dubey and V.K. Srivastav. (2006) «Corrosion of alloys used in dentistry: A review ». *Materials Science and Engineering: A*, 432(1-2), 1-11.
- [25] D.Han, Y. M. Jiang, C. Shi, B.Deng and J. Li. (2012) «Effect of temperature, chloride ion and pH on the crevice corrosion behavior of SAF 2205 duplex stainless steel in chloride solutions ». *Journal of material science*, 47(2), 1018-1025.
- [26] H. Bensabra. (2016) «Cours de Corrosion et Protection des Métaux ». Département de Génie des Procédés ; Université de Jijel.
- [27] G.Murry.(2010) ; Aide mémoire-métallurgie « Métaux, alliages, propriétés », Dunod, 2^{ème} édition, Paris.
- [28] J. Dupuis. (2014) « Investigation d'alliages à base de titane de types bêta-métastables pour applications marines: cas particulier d'un winch innovant ». Thèse de doctorat : Matériaux ; Rennes, INSA.
- [29] S. K. Shukla and M. A. Quraishi. (2009) « Cefotaxime sodium: a new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution». *Corrosion Science*, 51(5), 1007-10115.
- [30] Pierre R. Roberge (2004) «Corrosion Testing Made Easy: Erosion-Corrosion ». *NACE Press Book*, ISBN: 1-57590-173-0.
- [31] A. Vaillant-Corroy. (2019) « Influence des coulées successives sur des alliages Ni-Cr et Co-Cr employés en odontologie prothétique ». Thèse de doctorat, Université de Lorraine.
- [32] R. Perry, D. Green and J. Maloney. (1997) « Perry's Chemical Engineers', Handbook », 17th edition.
- [33] N. Le bozec. (2000) « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion ». Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale, France.
- [34] J. Grondin. (2015) « Esthétique et relation de soin en odontologie ». Thèse de Doctorat Université de Toulouse III-Paul Sabatier.
- [35] M. I. Masunaga. (1987) «Sterilization in orthodontics. Part 3.Corrosion of instruments ». *Journal of clinical orthodontics: JCO*, 21(5), 331.
- [36] P.Lacombe, B. Baroux and G. Béranger. (1990) « Les aciers inoxydables ». *Les éditions de physique,France: Les Ulis*.
- [37] J.M. DORLOT, J.P. Bâillon and J.Masounave. (1986) «Des Matériaux ». 2^{ème} édition. *Ecole Polytechnique de Montréal*, pp.445-452.
- [38] L.L. Shreir. (1976) « Corrosion, chap. Localized Corrosion ». *Ed. Newnes*, pp.1-130,
- [39] A. Pourbaix. (1994) « Corrosion Localisée- B: Caractères généraux, Réactions en jeu Principe de protection ». *Les Editions de Physique*, p.17.
- [40] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara and T. Shibata. (2002) «Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulfuric acid solution». *Electrochimica Acta*, 47, 4357-4366.
- [41] M. D. Newson. (2002) «Geomorphological concepts and tools for sustainable river ecosystem management ». *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 12(4), 365-379.
- [42] N. Khardori and M.Yassien. (1995) « Biofilms in device-related infections». *Journal of industrial microbiology*, 15(3), 141-147.
- [43] World Health Organization. (23-26 mars 1999) «Infection control guidelines for transmissible spongiform encephalopathies ». *Rapport de Genève*, p.38.
- [44] G. Ferrec. (2007) «Stérilisation du matériel de chirurgie au cabinet Actual». *Odontostom*, 237, 61-81

- [45] O. George. (2011) « Étude de la corrosion et de l'usure des pinces à couper les ligatures au cours de la stérilisation ». Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1.
- [46] M. C. Luna, T. Le Manh, R. C. Sierra, J. M. Flores, L. L Rojas and E. A. Estrada. (2019) «Study of corrosion behavior of API 5L X52 steel in sulfuric acid in the presence of ionic liquid 1-ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate as corrosion inhibitor». *Journal of Molecular Liquids*, 111106.
- [47] M. G. Hosseini, S. F. L. Mertens, M. Gorbani and M. R. Arshadi. (2003) «Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media». *Materials Chemistry and Physics*, 78(3), 800-808.
- [48] H.Shokry, M. Yuassa, I. Sekine, R.M.Issa, H.Y.El Baradie and G K.Gomma. (1998) «Corrosion inhibition of mild steel by Schiff base compounds in various aqueous solutions: part 1». *Corrosion science*, 40(12), 2173-2186.
- [49] Y.K.Agrawal, J.D.Talati, M.D.Shah, M.N.Dessai and N.K.Shah.(2004) «Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid» . *Corrosion Science*, 46(3), 633- 651.
- [50] R.Solmaz, G.Kardas,B.Yazici and M.Erbil. (2008) «Citric acid as natural corrosion inhibitor for aluminum protection». *Corros.Eng.Sci*, 44,186-191.
- [51] E.Hamed. (2010) « Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂SO₄ solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy». *Mater .Chem.Phys*,121,70-76
- [52] G.M. Schmid and H.J. Huang. (1980) «Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel» .*Corrosion science*, 20(8-9), 1041-1057.
- [53] M. R. Arshadi, M. Lashgari and G. A. Parsafar. (2004) «Cluster approach to corrosion inhibition problems: interaction studies». *Materials Chemistry and Physics*, 86(2-3), 311-314.
- [54] E .Ali, G. Mohammad, M.Reza, M. Hossein and S. Javad. (2014) « Electrochemical and DFT study on the inhibition of 316L stainless steel corrosion in acidic medium by 1- (4-nitrophenyl)-5-amino-1H-tetrazole». *RSC. Adv*, 4, 20031.
- [55] R.Solmaz. (2014) « Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochlorid acid solution by 5-(4-Dim ethylam inobenzylidene) rhodanine». *Corrosion Sciences*,79,169-176.
- [56] P. P. Dholakiya and M.N. Patel. (2004) « Preparation, Characterization, and Antimicrobial Activities of Some Mixed-Ligand Complexes of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), and Cd (II) with Monobasic Bidentate (ON) Schiff Base and Neutral Bidentate (NN) Ligands». *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34(2), 383-395.
- [57] Z. Khiati. (2013) « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chloruré et sulfaté neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1, 2, 4-triazole ». Thèse de doctorat ; Université des sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.
- [58] J. P. Millet. (2008) «Durabilité et corrosion». Cours Master Science et Technologie des Matériaux, *Pitesti*.
- [59] F.Beldjilali.(2006) « Essais sur l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 en milieu acide HClO₄⁻ à 1M ». Thèse de doctorat ; Université de Tlemcen.
- [60] C. Fiaud, C. Lemaitre and N. Pebere. (2002) « Inhibiteurs de corrosion ». *Hermès Science Publications*, 245.
- [61] T. D. Thangadurai and K. Natarajan. (2002) « Antibacterial activity of ruthenium (II) carbonyl complexes containing tetradentate Schiff bases». *Transition metal chemistry*, 27(5), 485-489.
- [62] M. Orlandi, B., Rindone, G. Molteni, P. Rummakko and G. Brunow. (2001) « Asymmetric biomimetic oxidations of phenols: the mechanism of the diastereo- and enantioselective synthesis of dehydrodiconiferyl ferulate (DDF) and dehydrodiconiferyl alcohol (DDA) » . *Tetrahedron*, 57(2), 371-378.

- [63] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khayatkashani and N.Soltani (2012) « Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punica granatum peel and main constituents». *Materials Chemistry and Physics*, 131(3), 621-633.
- [64] M. Özcan, R. Solmaz, G. Kardaş and I. Dehri. (2008) «Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 325(1-2), 57-63.
- [65] A. M. El-Shamy, K. H. Zakaria, M. A. Abbas and S. Z. El Abedin. (2015) «Antibacterial and anti-corrosion effects of the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethylsulfonate». *Journal of Molecular Liquids*, 211, 363-369.
- [66] S. Kertit, K. Bekkouch and B.Hammouti. (1998) « Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu H_3PO_4 à 2M par des composés organiques de type, tétrazole ». *Revue de Métallurgie*, 95(2), 251-257.
- [67] A. K. Singh and M. A. Quraishi, (2010) «The effect of some bis-thiadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid ». *Corrosion Science*, 52(4) 1373-1385.
- [68] P. B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M. C. Ismail, S. Kakooei and A.A.Rahim. (2016) «Reviews on corrosion inhibitors: a short view». *Chemical Engineering Communications*, 203(9), 1145-1156.
- [69] P. Raja and M. Sethuraman. (2008) «Natural product as corrosion inhibitor for metals in media». *Materials letters*, 62, 113.
- [70] R. Boulmerka and S.Abderrahmane. (2020) «Opuntia ficus-indica as a durable and eco-friendly corrosion inhibitor on AISI 410 stainless steel in 0.5M H_2SO_4 ». *Bulletin of Materials Science*, 43(1), 1-16. doi.org/10.1007/s12034-020-02132-4
- [71] M. Mehdipour, B.Ramezanzadeh and S.Y.Arman. (2015) «Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H_2SO_4 ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 318-327.
- [72] M. Shabani-Nooshabadi and M. S. Ghandchi. (2015) « Santolina chamaecyparissus extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 3.5% NaCl». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 231-237.
- [73] G. S.von Putlitz Sr, A. E. Vazquez, F. J. Rodriguez-Gomez and H. H. Hernandez. (2019) « Application of Electrochemical Techniques in Stainless Steel 316L for a Prosthesis with Aloe-Vera Extract Inhibitor». *ECS Transactions*, 94(1), 151.
- [74] M. Javidi and R. Omidvar. (2019) « Synergistic inhibition behavior of sodium tungstate and penicillin G as an eco-friendly inhibitor on pitting corrosion of 304 stainless steel in NaCl solution using Design of Experiment». *Journal of Molecular Liquids*, 291, 111330.
- [75] O. Sanni, A.P. Popoola and O.S.Fayomi. (2020) « Adsorption and performance evaluation of green corrosion inhibitor from industrial waste on uns n08904 stainless steel subjected to chloride solution». *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, 55(2).
- [76] M.Behpour, S. M.Ghoreishi, M.K. Kashani and N.Soltani. (2009) « Inhibition of 304 stainless steel corrosion in acidic solution by Ferula gumosa (galbanum) extract» . *Materials and corrosion*, 60(11), 895-898.
- [77] N. Soltani, N.Tavakkoli, M. Khayatkashani, M.R. Jalali and A.Mosavizade. (2012) «Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of Salvia officinalis leaves ». *Corrosion Science*, 62, 122-135.
- [78] A.S. Fouda, S.M. Rashwan and H.A.Abo-Mosallam. (2014) «Fennel seed extract as green corrosion inhibitor for 304 stainless steel in hydrochloric acid solutions». *Desalination and Water Treatment*, 52(28-30), 5175-5186.
- [79] N.Soltani, N. Tavakkoli, M.K.Kashani, A.E.E.O. Mosavizadeh, E. E. Oguzie and M.R. Jalali. (2014) « Silybum marianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0 M HCl ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3217-3227.

- [80] M. Shabani-Nooshabadi and M.S. Ghandchi. (2015) « Introducing the Santolina chamaecyparissus Extract as a Suitable Green Inhibitor for 304 Stainless Steel Corrosion in Strong Acidic Medium ». *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(11), 5139-5148.
- [81] M.Akin, S.Nalbantoglu, O. Cuhadar, D. Uzun and N. Saki. (2015) « Juglans regia L. extract as green inhibitor for stainless steel and aluminium in acidic media ». *Research on Chemical Intermediates*, 41(2), 899-912.
- [82] A. Ehsani, M.G. Mahjani, M. Hosseini, R. Safari, R. Moshrefi and H.M. Shiri. (2017) « Evaluation of Thymus vulgaris plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel 304 in acidic solution by means of electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise analysis and density functional theory ». *Journal of colloid and interface science*, 490, 444-451.
- [83] S. Kadapparambil, K. Yadav, M. Ramachandran and N.V. Selvam. (2017) « Electrochemical investigation of the corrosion inhibition mechanism of Tectona grandis leaf extract for SS304 stainless steel in hydrochloric acid ». *Corrosion Reviews*, 35(2), 111-121.
- [84] M.Shabani-Nooshabadi and M.Kazemi-Darafshani. (2017) « Root and shoot extracts of Ajuga chamaecistus subsp. scoparia as natural inhibitors for 304 stainless steel corrosion in strong acidic medium ». *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 53(6), 560-569.
- [85] J.O.Madu, C. Ifeakachukwu, U. Okorodudu, F. V.Adams and I.V.Joseph. (2019) « Corrosion Inhibition Efficiency of Terminalia Catappa Leaves Extracts on Stainless Steel in Hydrochloric Acid ». In *Journal of Physics: Conference Series*, 1378(2), 022092.
- [86] O.Roanisca, R.G. Mahardika and Y.Setiawan. (2019) « Tristaniopsis merguensis Griff. Extract as Inhibitor for Corrosion of Stainless Steel ». In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 353(1), 012020.
- [87] M.M.Bourauoui, S.Chettouh, T. Chouchane, and N.Khellaf. (2019) « Inhibition efficiency of cinnamon oil as a green corrosion inhibitor ». *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 5(1), 28.
- [88] M.P.Asfia, M.Rezaei and G.Bahlakeh.(2020) « Corrosion prevention of AISI 304 stainless steel in hydrochloric acid medium using garlic extract as a green corrosion inhibitor: Electrochemical and theoretical studies ». *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113679.
- [89] Y. Lekbach, F. Bennouna, S.El Abed, M.Balouiri, M. El Azzouzi, A. Aouniti and S.I. Koraichi .(2020) « Green Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour of Cistus ladanifer Extract on 304L Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solution ». *Arabian Journal for Science and Engineering*, 1-11.
- [90] M.Boudalia, R.M. Fernández-Domene, M. Tabyaoui, A. Bellaouchou, A.Guenbour and J.Garcia-Anton. (2019) « Green approach to corrosion inhibition of stainless steel in phosphoric acid of Artemesia herba albamedium using plant extract ». *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 5763-5773.
- [91] P. Parthipan, P.Elumalai, J. Narenkumar, L.L. Machuca, K.Murugan, O.P.Karthikeyan, and A.Rajasekar. (2018) « Allium sativum (garlic extract) as a green corrosion inhibitor with biocidal properties for the control of MIC in carbon steel and stainless steel in oilfield environments ». *International Biodeterioration & Biodegradation*, 132, 66-73.
- [92] Y. Lekbach, Z.Li, D.Xu, S.El Abed, Y.Dong, D. Liu, M.S.Khan and K.Yang. (2018) « Mitigation of microbiologically influenced corrosion of 304L stainless steel in the presence of Pseudomonas aeruginosa by Cistus ladanifer leaves extract ». *International Biodeterioration & Biodegradation*, 133, 159-169.
- [93] Y. Lekbach, Z.Li, D.Xu, S.El Abed, Y.Dong, D.Liu and F.Wang. (2019) « Salvia officinalis extract mitigates the microbiologically influenced corrosion of 304L stainless steel by Pseudomonas aeruginosa biofilm ». *Bioelectrochemistry*, 128, 193-203.

CHAPITRE II

II.1. Introduction

Ce présent chapitre comporte une description, du matériel (matériau, électrolyte, inhibiteur), les techniques et les conditions expérimentales utilisées pour permettre d'étudier le phénomène de corrosion des instruments chirurgicaux dentaires (les pinces orthodontiques).

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion, et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la détérioration des pinces orthodontiques.

Afin d'étudier et quantifier les phénomènes de corrosion des pinces orthodontiques, des suivis de la perte de masse au cours du temps ont été réalisés et des méthodes électrochimiques classiques globales ont été mises en œuvre :

- Les méthodes électrochimiques stationnaires :
 - Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps $E = f(t)$ ou *OCP* (Potentiel à circuit ouvert) ;
 - La polarisation potentiodynamiques $i=f(E)$.
- Les méthodes non-stationnaires (transitoires) :
 - La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (*SIE*) ;
 - Méthode du potentiel à zéro charge (*PZC*).

Les techniques d'observation utilisées pour identifier la nature du film adsorbé sur la surface de l'acier sont la microscopie (MEB-EDS et AFM). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été utilisée pour identifier les différents groupements fonctionnelles des inhibiteurs verts.

II.2. Méthodes expérimentales

II.2.1. Méthode de la perte de masse

A partir des mesures de la perte de masse, nous pouvons calculer la vitesse de corrosion de l'acier AISI 410 immergé dans la solution électrolytique (H_2SO_4) comprenant les ions sulfates comme agents agressifs.

Les mesures de la perte de masse ont été effectuées aux différents temps d'immersion (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14,16, 18, 20, 22, et 24h) et à une température ambiante de 25°C sans agitation, en utilisant une balance analytique de marque Kern (ABJ 220-4NM). La pince orthodontique a été découpée en forme demi-cylindrique dont la surface est de 4,28 cm², l'échantillon a été poli avec des papiers abrasifs de différentes tailles (SiC: 800, 1200, 2400 et 4000), lavé à l'eau distillée et à l'acétone, séché à l'air et pesé avant d'être immergé dans

différentes solutions à savoir : H₂SO₄ à 0,5 M et H₂SO₄ à 0,5M en présence des différentes concentrations d'inhibiteurs (**Opuntia Ficus Indica (OFI)** ou **Agave Americana(AA)**), dans un volume de 100 ml.

La vitesse de corrosion (V_c) exprimée en (g.cm⁻².h⁻¹) et l'efficacité inhibitrice (EI) exprimée en (%) sont calculées selon les équations suivantes :

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

Où ; Δm : variation de masse (g)

S: surface du métal (cm²) ;

t: temps (h).

$$E.I \% = \frac{V_c - V_{c\text{inh}}}{V_c} \cdot 100 \quad (\text{éq. II.2})$$

Où ; V_c et $V_{c\text{inh}}$: la vitesse de corrosion sans et avec inhibiteur respectivement.

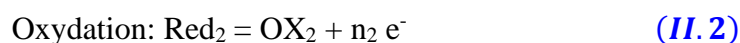
II.2.2. Techniques électrochimiques

II.2.2.1. Les méthodes électrochimiques stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [1].

II.2.2.1.1. Suivi du potentiel d'abandon au cours du temps

C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique, mais aussi des paramètres du milieu corrosif. Le potentiel d'abandon est appelé aussi potentiel libre ou potentiel à circuit ouvert noté E_{OCP} (Open Circuit Potential). C'est le potentiel que prend un métal ou un alliage métallique donné par rapport à un électrolyte. Il est dépendant des conditions expérimentales et peut être mesuré par rapport à une électrode de référence. La courbe $E_{\text{OCP}}=f(t)$, indique le type de l'inhibiteur (anodique, cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence de cet inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel. Il est appelé encore potentiel mixte, puisque sa valeur dépend des réactions d'électrodes (II.1 et II.2) :



Il s'agit de mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et celle de référence convenablement choisie, au moyen d'un millivoltmètre à plusieurs entrées. Il permet d'avoir des informations sur le processus effectué à l'interface métal/électrolyte, tel que le film protecteur, la corrosion...etc., et de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention d'un régime stationnaire.

Les différentes allures de l'évolution du potentiel de corrosion avec le temps sont représentées sur la (figure II.1).

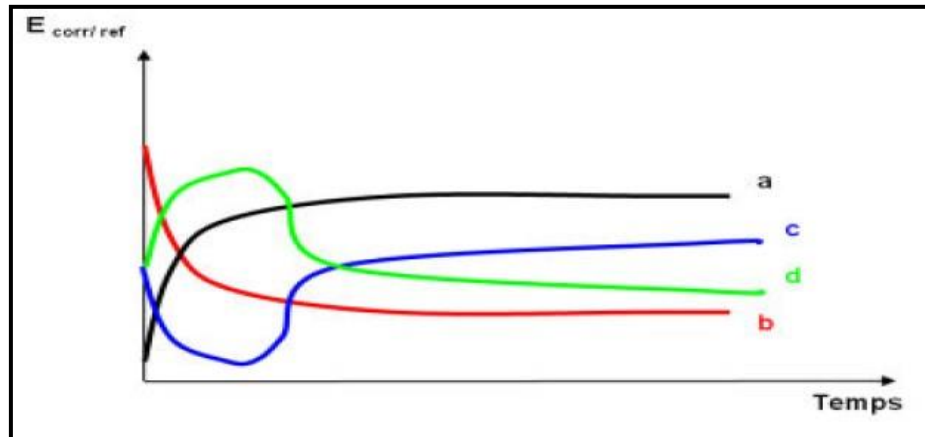


Figure II.1. Différentes allures du potentiel de corrosion d'une électrode.

a- le potentiel de l'électrode devient de plus en plus noble, il y a une passivation du métal par formation à la surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur.

b- le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a une attaque du métal (dissolution).

c- le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a une attaque suivie d'une passivation.

d- le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives, le cas d'un film protecteur préexistant avant immersion qui disparaît.

II.2.2.1.2. Les méthodes électrochimiques stationnaires (La polarisation potentiodynamique)

C'est une méthode qui mesure la différence de potentiel entre une électrode plongée dans un électrolyte, ce qui constitue une demi-pile électrochimique, et une électrode de référence ayant un potentiel fixe et connu. Elle permet de caractériser le comportement électrochimique de l'échantillon dans l'électrolyte, d'appréhender la formation du film protecteur et de déterminer les paramètres électrochimiques tels que la densité de courant

(i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel anodiques et cathodiques (β_a et β_c) et la résistance de polarisation (R_p).

Le calcul du courant global circulant dans un système de corrosion donné, découle de la sommation des courants anodique et cathodique partiels du système, eux-mêmes dérivés de l'application de la relation de Butler-Volmer :

$$i = i_{corr} \left\{ \exp \frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_a} - \exp - \frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right\} \quad (\text{éq. II. 3})$$

Où ; i_{corr} : la densité de courant ;

E_{corr} : le potentiel de corrosion ;

β_a et β_c sont respectivement les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

Cette expression est à la base des méthodes de détermination des cinétiques de corrosion par les méthodes stationnaires classiques comme la méthode des droites de Tafel ou la méthode de Stern de mesure des résistances de polarisation.

- **Méthode d'extrapolation des droites de Tafel**

Lorsqu'un métal se corrode dans un électrolyte dans des conditions où les réactions anodiques et cathodiques obéissent toutes deux à la loi de Tafel, la vitesse de corrosion du métal à l'état isolé peut être déduite de la connaissance des droites de Tafel relatives à ces réactions. On extrapole (*figure II.2 et figure II.3*) jusqu'à leur point d'intersection les tronçons rectilignes de la courbe $\text{Log}(i)=f(E)$: la cote d'abscisse de ce point d'intersection sera le potentiel de corrosion E_{corr} et la cote d'ordonnée correspondante sera le logarithme de la densité de courant de corrosion i_{corr} . La mesure, des pentes des droites de Tafel, fournit les valeurs des constantes β_a et β_c , qui renseignent sur les réactions électrochimiques anodiques et cathodiques mises en jeu dans le processus de corrosion [2,3].

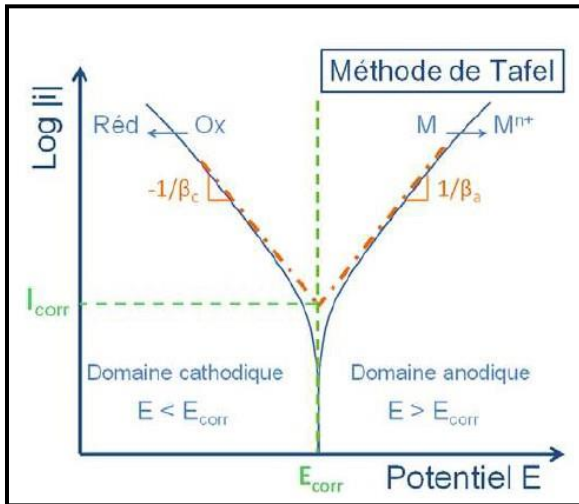


Figure II.2. Mesure de la densité de courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel

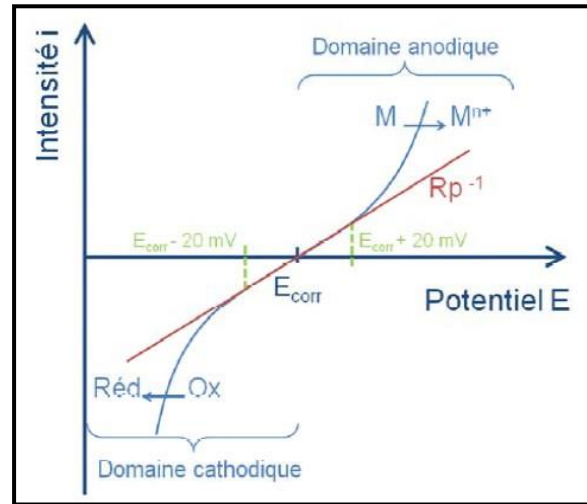


Figure II.3. Mesure de la densité de courant de corrosion par la méthode de STERN [4].

• **Méthode de STERN**

Un balayage en potentiel de quelques mV (ex : ± 20 mV autour de E_{corr}) est réalisé pour obtenir une courbe de polarisation linéaire $i=f(E)$. En déterminant la pente de cette courbe au voisinage de E_{corr}, où $i = 0$, on obtient la résistance de polarisation R_p.

La densité de courant de corrosion i_{corr} peut être dérivée de la mesure de la pente di/dE par la relation :

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \tag{ég. II.4}$$

Où ; i_{corr} : la densité de courant de corrosion ;

R_p : la résistance de polarisation ;

B : une constante dépendante des coefficients de Tafel.

($B = \frac{(\beta_a \cdot \beta_c)}{2,303 (\beta_a + \beta_c)}$) dépendant du système étudié et qui peut être estimé à partir du tracé des droites de Tafel [4]. Plus la résistance de polarisation est grande et plus la densité de courant de corrosion est faible, ainsi que la vitesse de corrosion. La valeur de R_p traduit donc la résistance d'un matériau à la corrosion.

II.2.2.2. Les méthodes électrochimiques transitoires

Ces méthodes aident à étudier les mécanismes de corrosion et de protection des métaux. Elles permettent de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Elles consistent à imposer une variation de potentiel ou de courant, puis à mesurer la réponse du système étudié à cette perturbation.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente la méthode la plus courante ; car elle n'est pas destructive [5].

II.2.2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La SIE permet d'identifier et de renseigner sur les différents processus qui se déroulent à l'interface métal/solution (transfert de charge, passivation, diffusion), car chaque type de processus réactionnel peut être identifié par sa constante de temps τ , de mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale, et enfin de calculer l'efficacité de l'inhibiteur et d'expliquer son mode d'action.

Le principe de la technique SIE, consiste à mesurer la réponse du courant du système électrochimique suite à la perturbation de son potentiel. En régime sinusoïdale, la réponse de cette perturbation est une variation sinusoïdale du courant déphasé par rapport à ΔE par φ . En mode potentiostatique, la perturbation en potentiel est sous la forme :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{éq. II.5})$$

Où ; $\omega = 2\pi f$ (pulsation en rad/s) ;

f : la fréquence (Hz).

La réponse en courant du système est sous la forme :

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{éq. II.6})$$

Où ; φ : le déphasage entre la perturbation en potentiel et la réponse en courant.

La *figure II.4* présente un schéma électrique qui explique le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté $Z(2\pi f)$, qui dépend de la pulsation $2\pi f$.

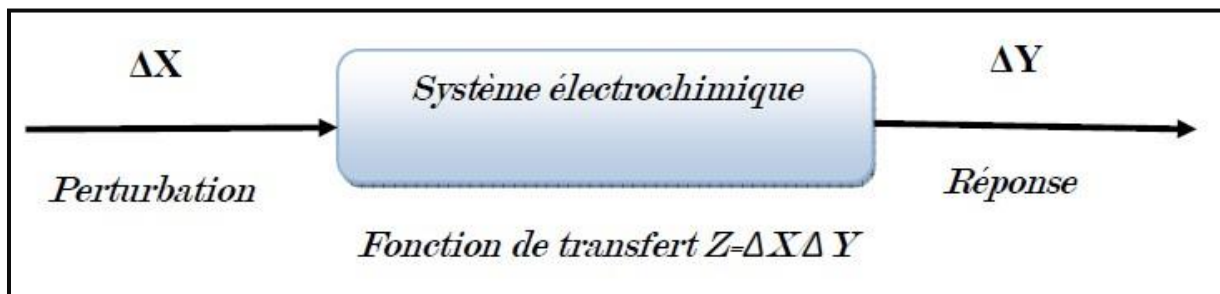


Figure II.4. Schéma de principe de l'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée.

L'impédance $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée (figure II.5):

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \phi)} = |Z| \exp(j\phi) \quad (\text{éq.II.7})$$

Elle se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase ϕ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_i(\omega) \quad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1} \quad (\text{éq.II.8})$$

Avec :

$$|Z| = (Z_r^2 + Z_i^2)^{1/2} \quad (\text{éq.II.9})$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_i}{Z_r} \right) \quad (\text{éq.II.10})$$

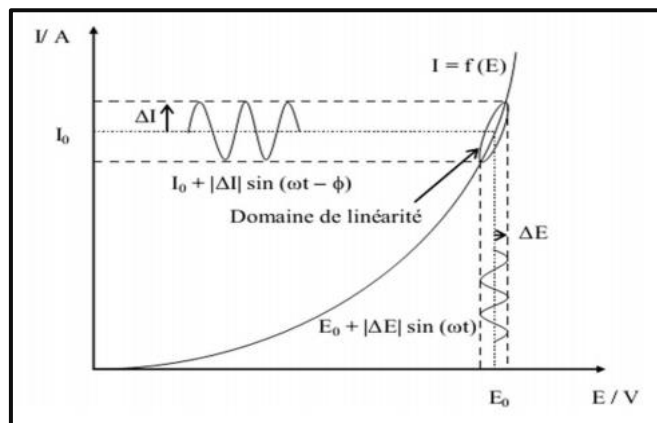


Figure II.5. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Les différents processus, se déroulant à l'interface (électrode/électrolyte), peuvent être différenciés les uns des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent aux basses fréquences.

II.2.2.2.2. Représentation traditionnelle des données

La représentation des diagrammes d'impédance se fait par deux modes qui peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_r(\omega)$ en abscisse et $-Z_j(\omega)$ en ordonnée.

- Le premier mode est une représentation graphique dans le plan complexe de la partie imaginaire de l'impédance ($-\text{Im } Z(\omega)$) en fonction de la partie réelle ($\text{Re } Z(\omega)$). Il s'agit de la représentation de Nyquist. Il permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme mais masque les résultats aux hautes fréquences (*figure II.6.a*).
- Le deuxième mode est la représentation de Bode qui comprend deux graphiques où sont portés le module $|Z|$ et la phase φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (*figure II.6.b*) et (*figure II.6.c*) respectivement.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations différentes des résultats mais restent complémentaires [6]. La représentation de Bode sera préférée, lorsque des informations observées aux hautes fréquences sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques, se déroulant à l'interface électrode /électrolyte, sera facilitée par la représentation de Nyquist.

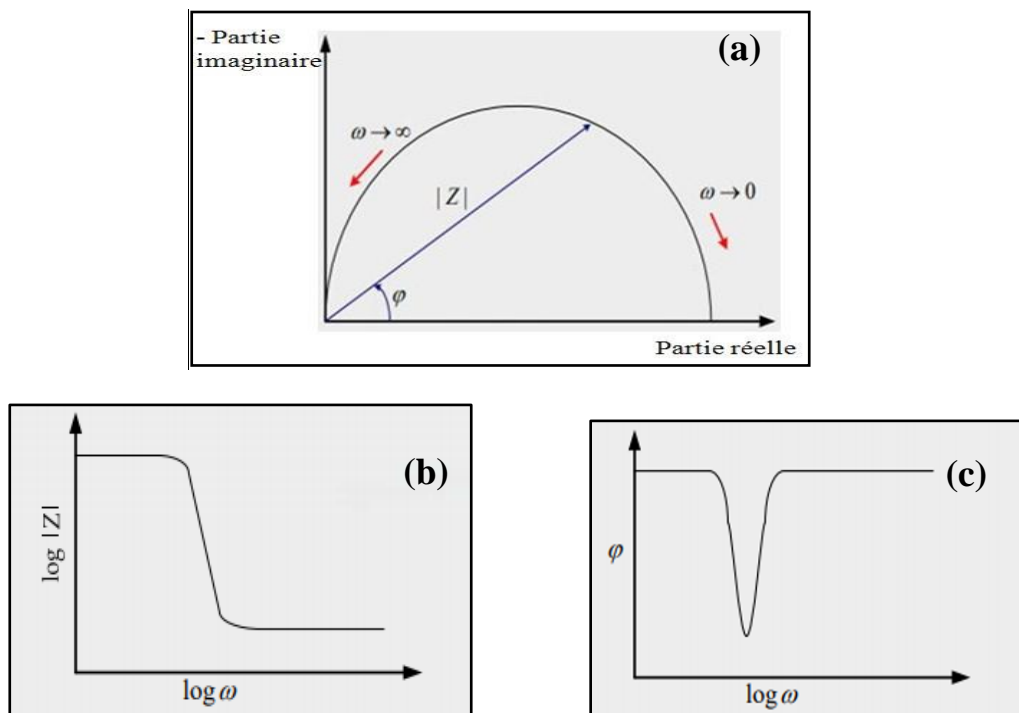


Figure II.6. Représentation de l'impédance électrochimique de Nyquist (a) et de Bode (b) et (c).

II.2.2.2.3. Interprétation des diagrammes de Nyquist et circuits électriques équivalents

L'interprétation des diagrammes d'impédance électrochimique permet de déterminer les différents phénomènes qui ont lieu à l'interface (électrode/électrolyte). Il est nécessaire de

modéliser les spectres d'impédance du système électrochimique à l'aide d'un circuit électrique équivalent (CEE). La modélisation permet de déterminer les paramètres électriques (résistances, capacité, inductance...) relatifs à chaque élément du circuit ayant une signification physique. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. L'ajustement des données expérimentales a été effectué grâce au logiciel EC -Lab.

- **Transfert de charge**

Une interface (métal/solution) peut être représentée par un circuit électrique équivalent dit circuit de "Randles". Dans ce dernier, R_e correspond à la résistance de l'électrolyte entre les deux électrodes de mesure, C_{dc} représente la capacité de la double couche et R_{tc} est une résistance pure de transfert de charge lors d'un processus faradique [6].

Notons que C_{dc} et R_{tc} sont introduites en parallèle pour rendre compte qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche (modification de la répartition des charges électriques à l'interface) et du transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface lors des réactions électrochimiques), s'effectuent simultanément. D'où l'expression globale du courant I traversant le système est: $I = I_F + I_C$ (figure II.7).

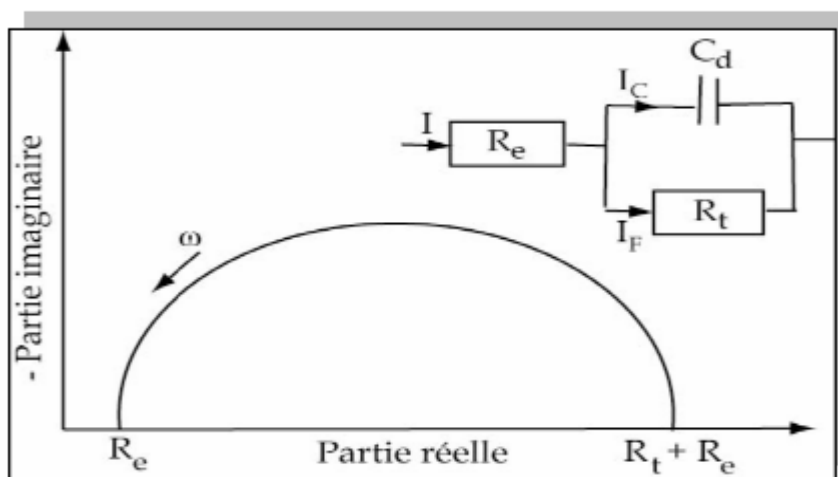


Figure II.7. Diagramme de Nyquist et son circuit électrique équivalent.

- **Hétérogénéité de surface**

Dans certains cas, les diagrammes d'impédance électrochimique montrent une dispersion en fréquence (non idéalité), à cause de la présence d'hétérogénéité à la surface de l'électrode. Le demi-cercle, représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist, est souvent aplati (figure II.8). Dans ce cas, la

modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Un élément de phase constante CPE a été introduit pour prendre en compte la non idéalité des capacités [7], il est représenté par la valeur n et introduit dans la modélisation du circuit équivalent. Il est défini par l'équation suivante [8] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q} (j\omega)^{-n} \quad (\text{éq.II.11})$$

Où ; Q : une capacité ($\Omega^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s$);

ω : la fréquence angulaire ;

n : ($0 < n < 1$) traduit la non idéalité par rapport à une capacité pure ($n=1$).

Le paramètre (n) est utilisé pour estimer les irrégularités dues à la rugosité de la surface ou à l'adsorption d'inhibiteur [9].

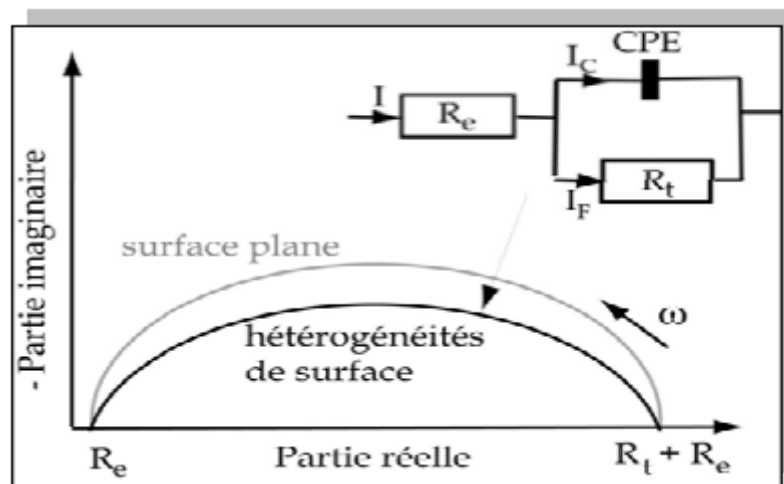


Figure II.8. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

➤ **Diffusion**

Lorsque le phénomène de transport de matière intervient, le diagramme de Nyquist présente aux hautes fréquences, une boucle capacitive liée au transfert de charge, et aux basses fréquences, une droite formant un angle de 45° avec l'axe des réels [10]. Le circuit électrique équivalent comprend toujours une résistance d'électrolyte mise en série avec une capacité de la double couche (C_{dl}), cette dernière mise en parallèle avec l'impédance de diffusion de Warburg (W) et la résistance de transfert de charge (R_{tc}) (figure II.9).

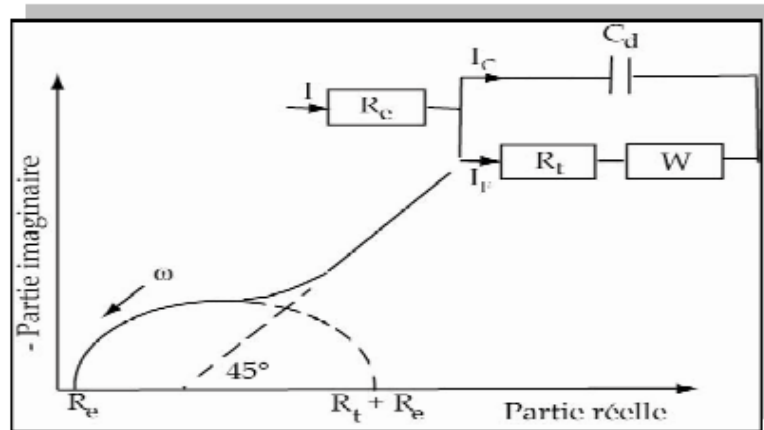


Figure II.9. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist lors d'une diffusion et son circuit électrique équivalent.

➤ **Adsorption**

Dans le processus de corrosion, les espèces chimiques provenant de l'inhibiteur et/ou de l'électrolyte, peuvent être adsorbées sur l'électrode. Ce phénomène se manifeste, sur le diagramme de Nyquist, par une boucle inductive aux basses fréquences. Le circuit électrique équivalent comprend une résistance (R) et une inductance (L) en parallèle avec le circuit de Randles (*figure II.10*).

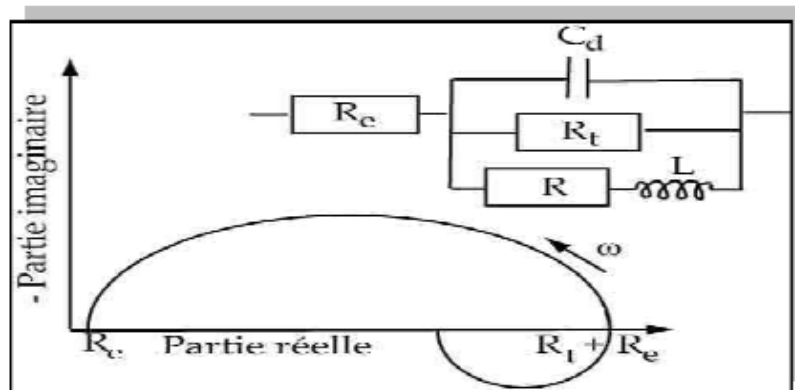


Figure II.10. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist lors de l'adsorption d'une espèce et son circuit électrique équivalent.

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrit un système particulier. La manière dont est branchée chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle [11].

II.2.2.2.4. Méthode du potentiel à zéro charge (PZC)

Le processus d'adsorption des inhibiteurs organiques dépend essentiellement de la charge de la surface du métal, la structure chimique de la molécule, la charge de l'inhibiteur, la composition chimique de la solution existante, la nature de la surface du métal, la température,...etc. La charge de la surface des métaux peut être déterminée par la différence entre le potentiel d'abandon (E_{ocp}) et le potentiel à zéro charge (E_{PZC}) selon l'équation suivante :

$$E_r = E_{OCP} - E_{PZC} \quad (\text{éq. II.12})$$

La valeur du potentiel d'Antropov (E_r) peut être négative, dans ce cas l'adsorption des cations sur le métal est favorisée. Par contre dans le cas où elle est positive, les anions s'adsorbent en premier [12].

Le potentiel à zéro charge PZC, a été déterminé par la mesure de l'impédance et cela aux différents potentiels pour les deux inhibiteurs verts.

II.2.3. Détermination des grandeurs thermodynamiques

➤ Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour comprendre les interactions entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal. Pour cela, le taux de recouvrement (θ) est calculé, en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Plusieurs types d'isothermes d'adsorption, à savoir : Frumkin, Temkin, Langmuir, Freundlich, Flory-Huggins et El-Awady *et al.*, ont été testés selon leurs équations respectives :

$$\text{Frumkin} \quad \frac{\theta}{1 - \theta} e^{(-2a\theta)} = K_{ads} C_{inh} \quad (\text{éq. II. 13})$$

$$\text{Temkin} \quad e^{-2a\theta} = K_{ads} C_{inh} \quad (\text{éq. II. 14})$$

$$\text{Langmuir} \quad \frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (\text{éq. II. 15})$$

$$\text{Freundlich} \quad \log \theta = \log K_{ads} + n \log C \quad (\text{éq. II. 16})$$

$$\text{Flory - Huggins} \quad \log \frac{\theta}{C} = \log K_{ads} + a \log(1 - \theta) \quad (\text{éq. II. 17})$$

$$\text{El - Awady } et al. \quad \log \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) = \log K' + y \log C \quad (\text{éq. II. 18})$$

Où ; K_{ads} : constante d'équilibre du processus d'adsorption ;
 C_{inh} : concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte ;
 Θ : taux de recouvrement sur le métal ($\Theta = E/100$) ;
 a : paramètre d'interaction moléculaire ;
 $1/y$: nombre de molécules inhibitrices occupant un site actif où ; K est la constante de liaison, donnée par : $K = K^{(1/y)}$ [13].

➤ **L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads})**

La constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation de Gibbs :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(1000 K_{ads}) \quad (\text{éq. II. 19})$$

Où ; R : constante des gaz parfaits ($R = 0,008314 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 T : température (K).
 La valeur 1000 est la concentration de l'eau dans la solution en (g.L^{-1})

• **L'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie (ΔH_a°) et l'entropie (ΔS_a°)**

L'énergie d'activation (E_a) et les paramètres thermodynamiques (Variation d'enthalpie ΔH_a° et variation d'entropie ΔS_a°) pourraient être déterminés, en utilisant les deux expressions d'Arrhenius.

Une première représentation de l'équation d'Arrhenius (éq.II.20), de laquelle nous avons calculé l'énergie d'activation (E_a) aux différentes températures.

$$\log i_{corr} = - \frac{E_a}{2,303RT} + \log A \quad (\text{éq. II. 20})$$

Où ; i_{corr} : densité de courant de corrosion ($\mu\text{A.cm}^{-2}$) ;
 A : constante d'Arrhenius ;
 E_a : énergie d'activation (kJ.mol^{-1}) ;
 R : constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;
 T : température absolue (K).

La deuxième représentation de l'équation d'Arrhenius (éq.II.21) permet de déterminer, la variation d'enthalpie standard d'activation (ΔH_a°) et la variation de l'entropie d'activation standard (ΔS_a°). Les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° , sont calculées avec une pente de ($-\Delta H_a^{\circ} / R$) et une interception de ($\ln(R / hN) + \Delta S_a^{\circ} / R$), respectivement.

$$\ln(i_{corr}/T) = \ln\left(\frac{R}{hN}\right) + \left(\frac{\Delta S_a^{\circ}}{R}\right) - \frac{\Delta H_a^{\circ}}{RT} \quad (\text{éq. II. 21})$$

Où ; h : constante de Planck ;

N : nombre d'Avogadro;

ΔH_a° : Variation d'enthalpie standard d'activation;

ΔS_a° : Variation d'entropie standard d'activation.

II.3. Caractérisations spectroscopiques

II.3.1. Spectroscopie FTIR

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de détecter les groupements fonctionnels présents dans la composition de l'inhibiteur.

Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde.

Il existe différents modes de FTIR : en transmission, en réflexion ou en réflectance totale atténuée (ATR). Le FTIR en transmission exige une préparation de l'échantillon dans un matériau transparent aux infrarouges: pastille de KBr, cellule de NaCl ou de CaF_2 , tandis que les autres modes ne nécessitent aucune préparation, si ce n'est, dans certains cas, le prélèvement d'une partie de l'échantillon.

La caractérisation structurale, des inhibiteurs d'étude, a été faite par l'instrument spectromètre à transformée de Fourier de marque (PERKIN ELMER Spectrum RX/ FT-IR System). Les spectres ont été enregistrés sur la poudre KBr (*figure II.11*).



Figure II.11. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB), est la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Elle permet de réaliser un examen global de la morphologie avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique (agrandie jusqu'à 10^5 fois ou plus).

Le MEB est destiné à l'observation des échantillons secs et conducteurs, ainsi qu'à l'analyse des éléments chimiques présents par un spectromètre de dispersion d'énergie EDAX (analyse EDS). L'observation de la microstructure s'effectue avec le mode d'imagerie d'électrons secondaires du MEB appelé mode SEI (Secondary Electron Imaging). Ce mode permet d'observer des objets ayant une morphologie et un relief importants. Les topographies sont obtenues via un détecteur collectant les électrons secondaires émis par l'échantillon. La résolution est de l'ordre de quelques nanomètres. Les parties sombres et claires visibles sur les images obtenues dépendent de la position des détecteurs par rapport à l'échantillon et surtout de l'angle entre le faisceau incident et la surface analysée.

L'analyse des éléments chimiques s'effectue à l'aide du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy) qui enregistre l'énergie $h\nu$ des photons X émis par l'échantillon en nombre de coups lorsque le faisceau primaire du microscope impacte l'objet [14]. Chaque élément chimique constitue une source de photons. Ainsi, un spectre d'émission existe pour chaque élément chimique.

La caractérisation des films inhibiteurs obtenus, a été effectuée par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB- EDS) de marque (FEI Quanta 650 Field Emission) (figure II.12).



Figure II.12. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

II.3.3. Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'AFM permet de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon et d'explorer les forces de surface, à l'échelle nanométrique, grâce aux faibles dimensions de sa sonde de mesure. L'instrument (*figure II.13*) est aussi bien capable de caractériser les propriétés de surface des matériaux : propriétés viscoélastiques, électrostatiques, magnétiques et chimiques. Ce mode d'observation permet alors, de réaliser la cartographie locale des grandeurs physiques caractéristiques de l'objet sondé (force, capacité, intensité de rayonnement, courant...etc.) [15].

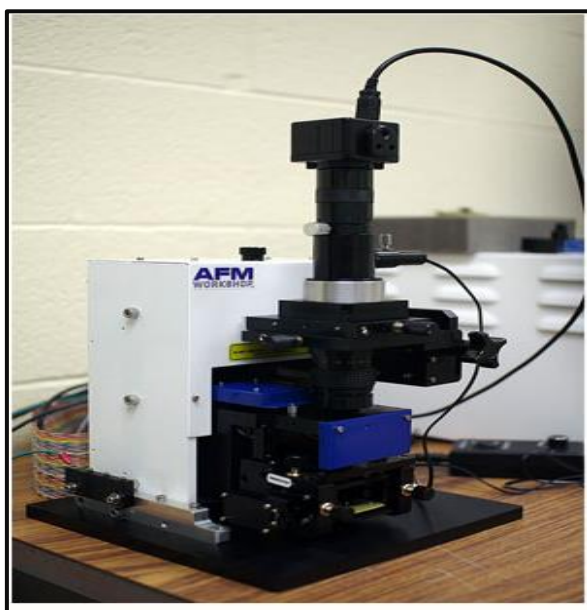


Figure II.13. Microscope à Force Atomique.

II.4. Montage électrochimique

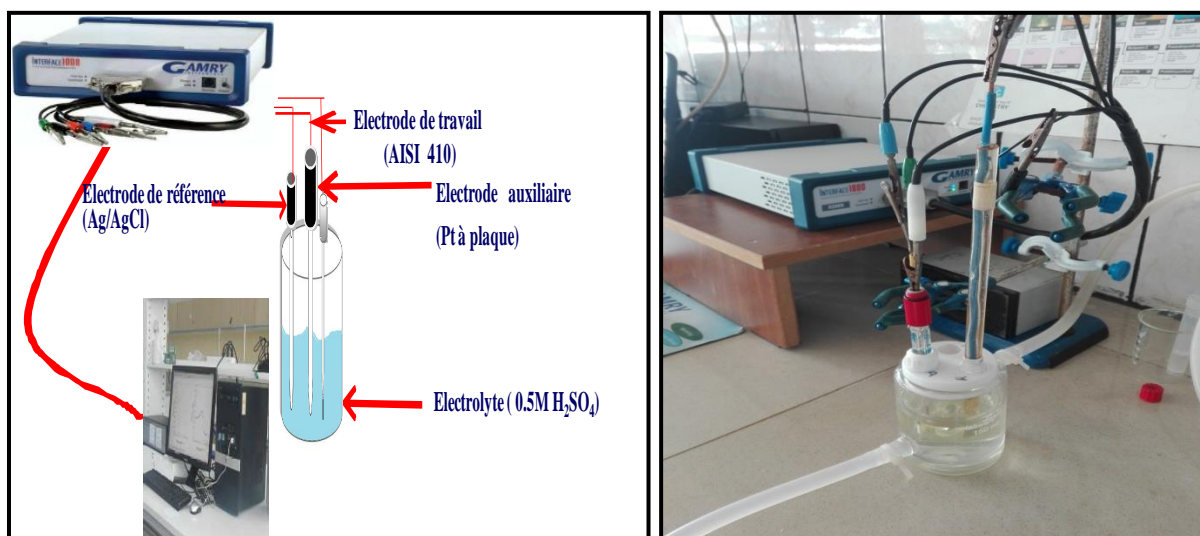


Figure II.14. Montage électrochimique.

L'étude électrochimique, a été réalisée dans 100ml de la solution corrosive, en utilisant un Potentiostat/Galvanostat de type Gamry interface 1000, associé au logiciel Gamry Framework, relié à une cellule électrochimique en verre, thermostatée à double paroi comportant trois électrodes : une électrode de travail en acier inoxydable AISI 410, enrobée dans une résine époxy de surface $0,6\text{cm}^2$, électrode de référence (Ag/AgCl), et une électrode auxiliaire en platine à plaque (*figure II.14*).

II.4.1. Matériau d'étude

II.4.1.1. Composition chimique de l'acier

Le matériau d'étude utilisé est un acier inoxydable martensitique (AISI 410) provenant des pinces orthodontiques de marque WITTEX (*figure II.15*), il a été choisi suivant les recommandations des dentistes, après un questionnaire qui a été fait sur les pinces orthodontiques les plus utilisées en Algérie (*annexe I*) et sa composition chimique a été obtenue par la spectroscopie d'émission atomique (SEA) (*tableau II.1*).

Tableau II.1. Composition chimique des pinces orthodontiques en % massique.

Eléments	C	Mn	Si	P	S	Cu	Al	Ti	Nb	Ni	Cr	Mo	V	Sn	Fe
Teneur	0,15	0,18	0,39	0,029	0,020	0,130	0,008	0,003	0,024	0,269	13,04	0,040	0,031	0,009	85,63

Avant chaque essai électrochimique, l'électrode de travail (AISI 410) subit un polissage au papier abrasif de différentes granulométries (SiC : 800, 1200, 2400 et 4000 μm), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage avec le méthanol et enfin un séchage à l'air froid.



Figure II.15. Pince orthodontique.

II.4.1. 2. Les propriétés mécaniques de l'acier d'étude

➤ La rugosité

La rugosité est une caractéristique de l'état de surface d'un matériau solide. Elle a été effectuée par un rugosimètre de marque (Mittutoyo SJ 210), qui montre la profondeur de la

rugosité moyenne (R_z), la valeur de la rugosité moyenne (R_a) en μm , la valeur du pic maximal (R_p) et la valeur du creux maximal (R_c) observées sur la longueur analysée, et aussi la valeur de la rugosité totale (R_t). Le [tableau II.2](#) représente les valeurs des paramètres de la rugosité de l'acier d'étude AISI 410.

Tableau II.2. Paramètres de la rugosité de l'acier d'étude AISI 410.

Paramètres de la rugosité	R_z	R_a	R_p	R_c	R_t
Valeurs (μm)	3,164	0,472	1,499	1,925	4,474

La [figure II.16](#) représente les paramètres de mesure de la rugosité de l'acier d'étude AISI 410.

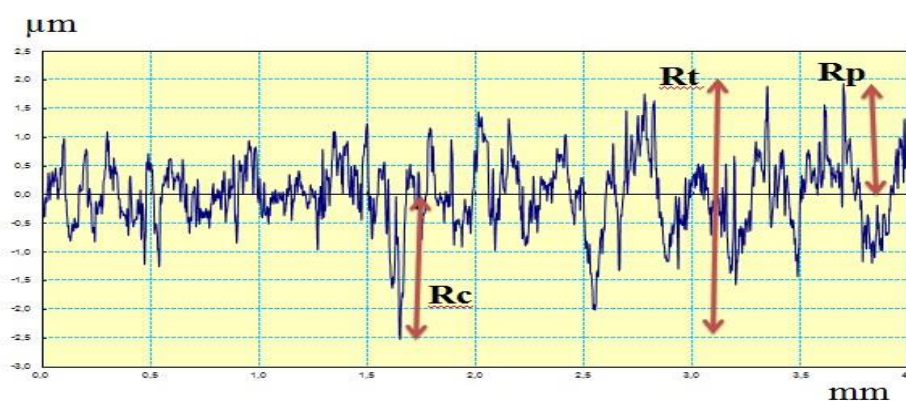


Figure II.16. Paramètres de mesure de la rugosité.

II.4.2. Milieux d'étude

Nous avons utilisé différents milieux d'attaque à savoir :

- Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,5M obtenue par la dilution de H_2SO_4 à 98 % de marque Sigma –ALDRICH, dans l'eau distillée.
- La solution H_2SO_4 à 0,5M en présence des différentes concentrations des inhibiteurs (OFI) ou (AAR).
- La solution H_2SO_4 à 0,5M en présence des différentes concentrations de l'iodure de potassium (KI) de marque Merck.
- La solution H_2SO_4 à 0,5M en présence des synergies (OFI+KI), (AAR+KI), (OFI+AAR) et (OFI+AAR+KI).

Toutes les expériences ont été réalisées à une température ambiante dans un volume de 100 ml.

II.4.3. Inhibiteurs d'étude

Dans notre étude, nous avons utilisé deux inhibiteurs verts à savoir les cladodes du figuier de barbarie appelé en botanique *Opuntia Ficus Indica* (OFI) et les feuilles de la plante *Agave Americana* (AA) provenant de l'Est Algérien (Annaba), elles ont été utilisées sous la forme râpée.

II.4.3.1 Préparation des inhibiteurs

➤ *Opuntia Ficus Indica* (OFI)

Nous avons utilisé l'OFI comme inhibiteur vert de corrosion, nous avons enlevé les épines et laver à l'eau distillée puis éplucher pour éliminer la couche verte qui protège les cladodes de l'OFI. Ensuite, nous avons récupéré la pulpe visqueuse interne qui est coupée en petits morceaux puis écrasée en purée pour pouvoir récupérer le liquide visqueux, que nous avons utilisé dans nos expériences (*figure II.17*).

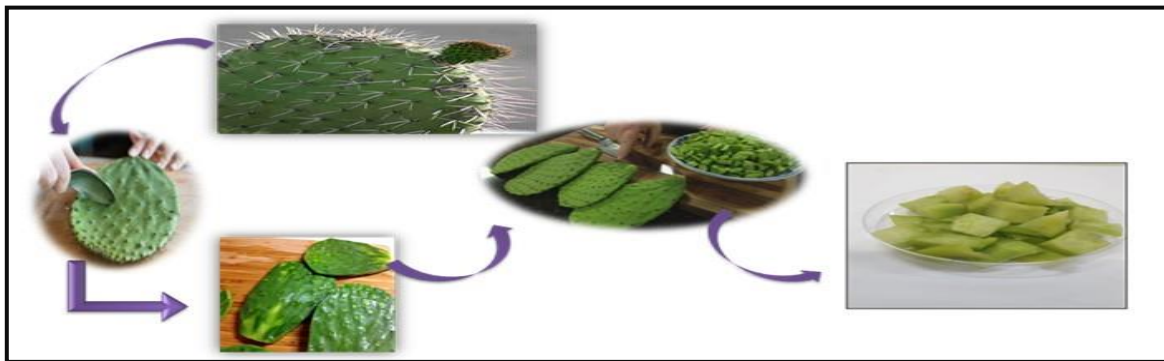


Figure II.17. *Opuntia Ficus Indica*.

➤ *Agave Americana* (AA)

Les feuilles de l'*Agave Americana* (*figure II.18*) ont été soigneusement nettoyées de toutes les impuretés avec de l'eau distillée, puis éplucher pour éliminer la couche verte dure, enfin râpées pour pouvoir récupérer un liquide de couleur verte que nous avons utilisé directement dans nos expériences, d'où son appellation *Agave Americana Râpée* (AAR).

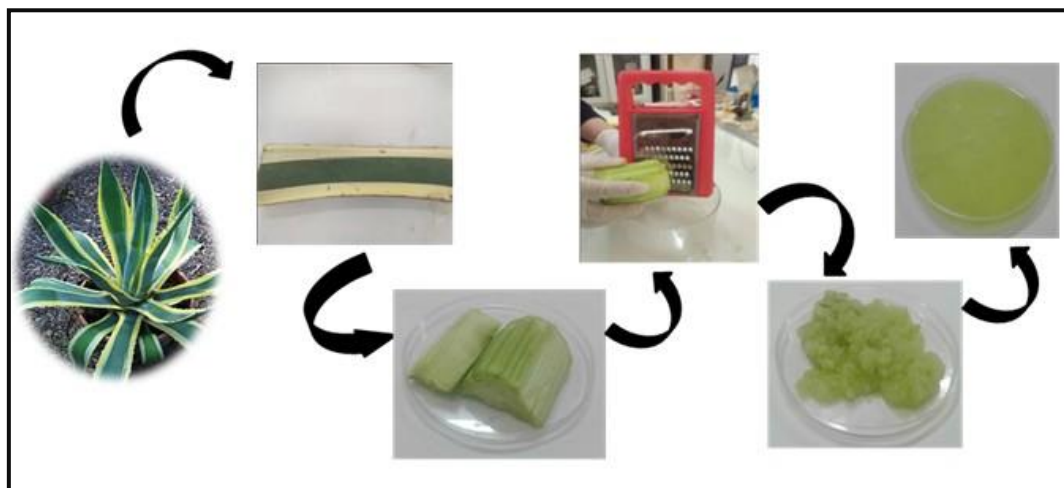


Figure II.18. Agave Americana Râpée.

II.4.3.2 Effet Synergique des inhibiteurs

Afin d'améliorer l'efficacité inhibitrice de l'OFI et de l'AAR, sur l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, nous avons ajouté l'iodure de potassium (KI) comme additif, après avoir étudié son effet inhibiteur seul aux concentrations 10^{-1} ; 10^{-2} ; 10^{-3} et 10^{-4} M.

➤ Paramètre de synergie (s)

Le paramètre de synergie (s) a été calculé par la relation suivante d'Aramaki et Hackerman:

$$s = \frac{1-\theta_{1+2}}{1-\theta'_{1+2}} \quad (\text{éq. II. 22})$$

Où ; θ_{1+2} et θ'_{1+2} sont les taux de recouvrement de la surface calculés et mesurés respectivement.

θ_{1+2} est calculé selon l'équation suivante :

$$\theta_{1+2} = \theta_1 + \theta_2 - \theta_1 \cdot \theta_2 \quad (\text{éq. II. 23})$$

Où ; θ_1 : taux de recouvrement de la surface de l'iodure de potassium.

θ_2 : taux de recouvrement de la surface de l'inhibiteur.

θ'_{1+2} : taux de recouvrement de la surface de la synergie.

Le taux de recouvrement de la surface du métal (θ) a été calculé à partir des impédances électrochimiques.

II.4.4. Conditions expérimentales

- Les courbes de l'évolution du potentiel de corrosion : le potentiel de corrosion (E_{ocp}) tend à se stabiliser après deux heures d'immersion de l'acier AISI 410.

➤ L'étude du comportement électrochimique, de l'acier inoxydable AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence des inhibiteurs (OFI et /ou AAR), a été réalisée par la méthode de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (S.I.E.), en procédant à un balayage des hautes fréquences (HF) de 10 KHz aux basses fréquences (BF) de 10 mHz avec une perturbation sinusoïdale de 10 mV par décade.

La résistance de transfert de charge (R_{tc}), la résistance de la solution (R_s) et la capacité de la double couche (CPE_{dl}) ont été obtenues par l'ajustement des Nyquists. L'efficacité inhibitrice a été calculée suivant l'équation suivante :

$$EI(\%) = \left(\frac{R_{tc} - R_{tc}^{\circ}}{R_{tc}} \right) \times 100 \quad (\text{éq.II.24})$$

Où ; R_{tc}° et R_{tc} sont les résistances de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

- Les courbes potentiodynamiques ont été obtenues avec un balayage de potentiel de - 800 mV à 0 mV/(Ag/AgCl) avec une vitesse de balayage de 1mV/s. L'efficacité inhibitrice est calculée selon l'équation suivante :

$$EI(\%) = \left(\frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \right) \times 100 \quad (\text{éq.II.25})$$

Où ; i_{corr}° et i_{corr} sont les valeurs respectives des densités de courant de corrosion de l'acier en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les résistances de polarisation et les vitesses de corrosion sont déduites des courbes de Tafel. Les densités de courant de corrosion sont calculées à partir de l'équation de Stern et Geary suivante :

$$i_{corr} = \frac{1}{2,303 R_p} \frac{(\beta_a \beta_c)}{(\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{éq.II.26})$$

Où ; β_a et β_c sont les pentes anodiques et cathodiques respectivement.

Références bibliographiques

- [1] W.B.Rossiter, F.J.Hamilton. (1986) « Physical methods of chemistry ». Electrochemical methods, vol. 2, New-York : John Wiley & sons, Inc,p.904.
- [2] P.Steinmetz, C. Rapin. (1995) « La corrosion des alliages dentaires: phénoménologie et exemples ».In : Actualités en Bio-matériaux, vol. III Paris: Romillat, p.383-393.
- [3] D.Landoldt. (2003) « Corrosion et Chimie de surface des Métaux ». Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, p.552.
- [4] C. Rochaix. (1996) « Electrochimie: Thermodynamique, Cinétique ». Ed,NATHAN, p.323.
- [5] A. J. Bard, L. R.Faulkner, J.Leddy, and C. G. Zoski. (1980) « Electrochemical methods: fundamentals and applications ». New York: wiley.
- [6] C. Gabrielli. (1994) « Mesures d'impédances ». Technique de l'ingénieur, p.2210.
- [7] P.Singh, D.S.Chauhan, S.S.Chauhan, G.Singh, and M.A.Quraishi. (2019) «Chemically modified expired Dapsone drug as environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid useful for industrial pickling process ». Journal of Molecular Liquids, 286, p.110903.
- [8] E. A. Noor and A.H.Al-Moubaraki. (2019) « Continuous Studies on Using Camel's Urine as Nontoxic Corrosion Inhibitor-Corrosion Inhibition of Al-Cu Alloy in Alkaline Solutions». Arabian Journal for Science and Engineering, 44(1), p.237-250.
- [9] M. C.Luna, T. Le Manh, R.C.Sierra, J.M. Flores, L.L. Rojas and E.A. Estrada. (2019) « Study of corrosion behavior of API 5L X52 steel in sulfuric acid in the presence of ionic liquid 1-ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate as corrosion inhibitor». Journal of Molecular Liquids,289, p.111106.
- [10] W. Trabelsi. (2006) « Recherche de nouveaux prétraitements non toxiques à base de molécules de silane pour la protection de l'acier galvanisé contre la corrosion ». Thèse de doctorat, Institut Nationale des Sciences Appliquées et de Technologies, Tunis.
- [11] J.B. Jorcin. (2007) « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu ». Thèse de doctorat ; Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [12] S. A. Umoren, M.M. Solomon, I.B.Obot, and R.K. Sulieman. (2019) « A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals ». Journal of Industrial and Engineering Chemistry.(75), p.91-115.
- [13] I. E. Uwah, P. C.Okaforand, V.E. Ebiekpe. (2013) « Inhibitive action of ethanol extracts from Nauclea latifolia on the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions and their adsorption characteristics ». Arabian journal of chemistry, 6(3), p.285-293.
- [14] C.Esnouf. (2011) « Caractérisation microstructurale des matériaux - Analyse par les rayonnements X et électronique ». Presses polytechniques et universitaires romandes, Edition Metis Lyon Tech.
- [15] R.Dianoux. (2004) « Injection et détection de charges dans des nanostructures semi-conductrices par Microscopie à Force Atomique ». Thèse de doctorat ; Université Joseph Fourier – Grenoble1.

CHAPITRE III

III.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet inhibiteur des feuilles de deux plantes *Opuntia Ficus Indica* râpée (OFI) et *Agave Americana* râpée (AAR), sur la corrosion de l'acier inoxydable AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, aux différentes concentrations. Et afin d'améliorer leurs efficacités inhibitrices, nous avons étudié les effets synergiques suivants : OFI + KI ; AAR+KI, OFI +AAR et OFI+AAR +KI.

Pour mieux comprendre les interactions entre les molécules des inhibiteurs et la surface de l'AISI 410 et de déterminer le type d'adsorption, nous avons tracé les isothermes d'adsorption.

L'effet de température, sur le processus d'inhibition, a été également étudié aux températures 25, 35 et 45°C, en absence et en présence des inhibiteurs. Ainsi que la détermination des grandeurs thermodynamiques.

Pour cela, nous avons procédé aux techniques suivantes, la méthode de perte de masse (PM), la polarisation potentiodynamique (PPD), la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) et la méthode du potentiel à zéro charge (PZC). Les compositions, de l'OFI et de l'AAR ont été obtenues par FTIR. La caractérisation, de l'état de surface de l'acier avant et après attaque dans H_2SO_4 à 0,5M, en présence de chaque inhibiteur, et en synergie, a été faite par la Microscopie Electronique à Balayage associée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS) et la Microscopie à Force Atomique (AFM).

III.A.
Etude de l'effet inhibiteur
de l'*Opuntia Ficus Indica*
(OFI)

III.A. Etude de l'effet inhibiteur de l'*Opuntia Ficus Indica* (OFI)

III.A.1. Caractérisation de l'OFI par FTIR

La [figure III.1](#) montre le spectre FTIR de l'inhibiteur OFI, le pic qui apparaît à $3454,60\text{cm}^{-1}$ est attribué à la bande d'étirement O-H, lié à une liaison hydrogène probablement d'une molécule d'eau. Le pic à $2364,18\text{ cm}^{-1}$ qui pourrait être dû à $-\text{N}\equiv\text{N}-$. Le pic à $1637,72\text{ cm}^{-1}$ est le résultat de l'étirement C = O, qui est inférieur à celui de la normale C = O, en raison de la résonance. En général, la conjugaison affaiblit l'absorption. Le pic à $669,64\text{cm}^{-1}$ correspond à l'étirement N-H.

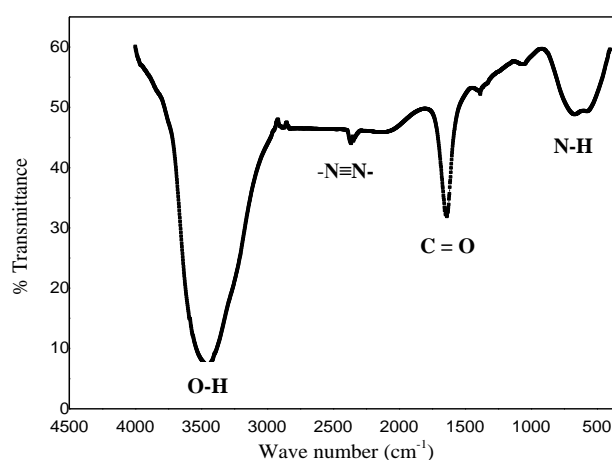


Figure III.1. Spectre FTIR de l'*Opuntia Ficus Indica* râpée.

III.A.2. Méthode de perte de masse

Le [tableau III.1](#) regroupe les résultats, obtenus par la méthode de perte de masse, du comportement de l'acier AISI 410 à la corrosion dans H_2SO_4 à 0,5M, à 25°C , en absence et en présence de l'OFI aux concentrations 1,5 ; 5 ; 10 et 15% (v/v). La vitesse de corrosion de l'AISI 410 en absence de l'OFI, après 16h est de $87,420\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, alors qu'en présence de 1,5%(v/v) OFI, elle a chuté à $15,349\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ correspondant à un maximum d'efficacité de 82,44%. La présence de 5%(v/v) OFI, donne une vitesse de corrosion de $11,766\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ avec une efficacité de 86,54% .En doublant cette dernière concentration, la vitesse est presque inchangée ($10,443\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) et l'efficacité s'est améliorée (88,65%), en triplant la concentration (15%(v/v)), la vitesse a diminué à $6,907\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et l'efficacité a augmenté jusqu'à 92,09%.

Tableau III.1. Vitesses de corrosion de l'acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5 M, en absence et en présence de l'OFI à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

Temps d'immersion (h)	H ₂ SO ₄ à 0,5M	1,5% (v/v) OFI		5% (v/v) OFI		10% (v/v) OFI		15% (v/v) OFI	
	V _c (µg.mm ⁻² .h ⁻¹)	V _c (µg.mm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)	V _c (µg.mm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)	V _c (µg.mm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)	V _c (µg.mm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)
0	/	/	/	/	/	/	/	/	/
2	10,18	5,68	44,24	3,07	69,85	3,04	70,11	1,18	88,36
4	21,19	8,30	60,81	5,78	72,72	2,23	89,49	1,41	93,36
6	26,91	8,37	68,88	6,31	76,56	4,16	84,55	4,74	82,39
8	34,60	10,51	69,62	6,60	80,93	6,79	80,36	1,81	94,75
10	48,07	13,67	70,11	9,33	80,59	8,38	82,57	3,44	92,85
12	64,27	13,98	78,24	10,15	84,21	10,17	84,17	3,13	95,12
14	73,52	13,49	81,66	9,73	86,76	8,97	87,79	4,15	94,36
16	87,42	15,35	82,44	11,77	86,54	10,44	88,65	6,91	92,09
18	110,96	24,79	77,66	18,05	83,73	18,96	82,91	10,57	90,48
20	125,63	32,66	74,00	24,25	80,70	25,75	79,5	14,82	88,20
22	135,46	35,07	74,11	30,23	77,68	31,02	77,09	22,34	83,51
24	156,41	41,02	73,77	37,55	75,99	45,06	71,19	35,35	77,40

D'après la *figure III.2* représentant la variation de la vitesse de corrosion de l'AISI 410 immergé dans H₂SO₄ à 0,5 M en absence et en présence de l'OFI à différentes concentrations en fonction du temps, nous remarquons que la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur augmente d'une façon exponentielle en fonction du temps, par contre en présence de l'inhibiteur aux différentes concentrations, elle est quasi stationnaire jusqu'à 16h d'immersion, au-delà desquelles elle augmente progressivement en fonction du temps, cela est peut être dû à la désorption du film inhibiteur de la surface de l'acier. La variation de l'efficacité inhibitrice de l'OFI sur l'AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5 M en fonction du temps est représentée dans la *figure III.3*, nous observons que pour chaque concentration d'étude, correspond une efficacité maximale après un certain temps d'immersion, telle que pour la concentration 1,5 % (v/v) OFI, l'efficacité est de 82,44% après 16 h, pour 5% (v/v) OFI, elle est de 86,76% après 14h, pour 10% (v/v) OFI, elle est de 88,65% après 16h et pour 15% (v/v) OFI, elle est de 95,12% après 12 h.

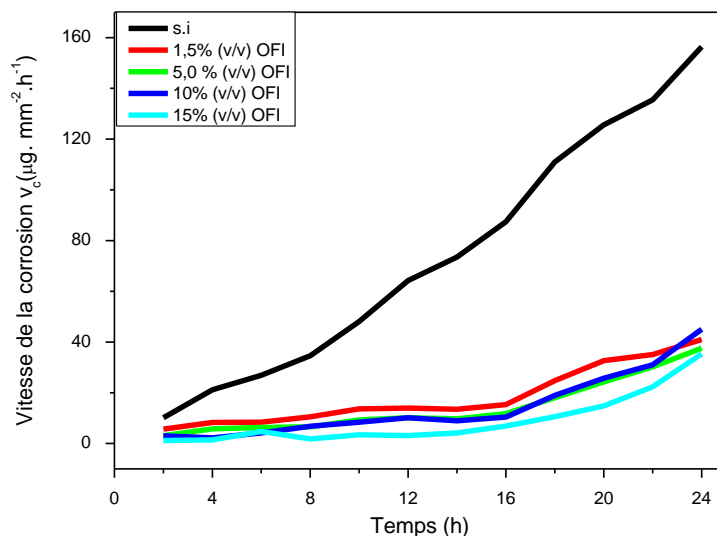


Figure III.2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de l'OFI à différentes concentrations en fonction du temps.

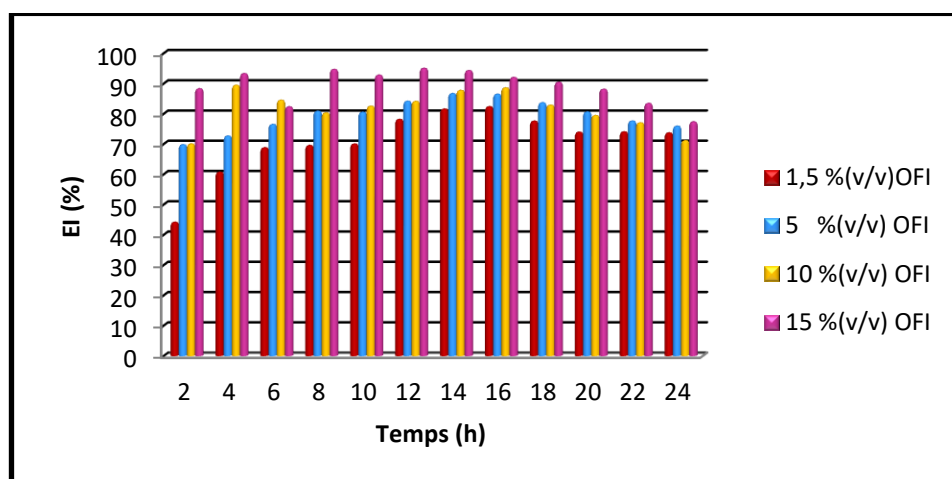


Figure III.3. Variation de l'efficacité inhibitrice de l'OFI à différentes concentrations sur l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5 M en fonction du temps.

III.A.3. Etude électrochimique

III.A.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

La *figure III.4* présente le diagramme du potentiel de corrosion à circuit ouvert (OCP) en fonction du temps de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 15%(v/v) OFI, après 2h d'immersion, à 25°C. Nous remarquons qu'en absence d'inhibiteur, le potentiel à circuit ouvert stabilise après 5400s avec une valeur de -0,490 (V)/Ag/AgCl. L'ajout de 15% OFI déplace le potentiel vers des valeurs positives jusqu'à - 0,447 (V) /Ag/AgCl, la présence de l'OFI provoque un déplacement de E_{corr} vers des valeurs

plus nobles par rapport à celui en son absence, indiquant la présence d'un film inhibiteur adsorbé sur la surface de l'acier.

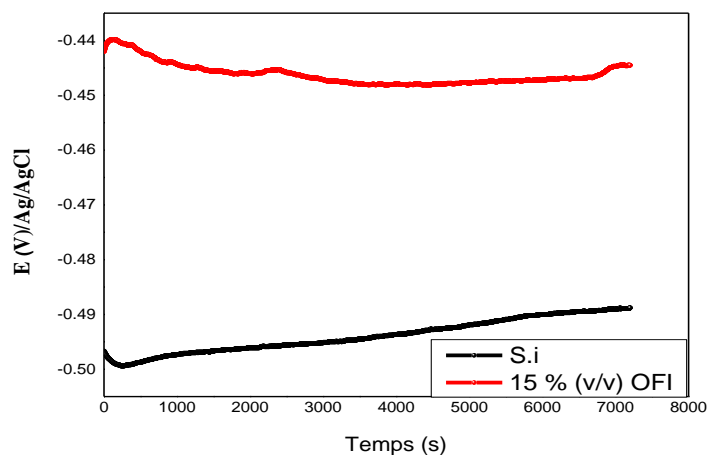


Figure III.4. Diagramme du potentiel à circuit ouvert de l'acier AISI 410 en fonction du temps dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 15% (v/v) OFI, après 2h d'immersion, à 25°C.

III.A.3.2. Diagrammes d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'AISI 410 immergé dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence d'OFI à différentes concentrations sont représentés sur la *figure III.5.a* en représentation de Nyquist, et sur les *figure III.5.b* et *III.5.c* en représentation de Bode. Nous remarquons d'après les spectres de Nyquist obtenus en absence et en présence de l'OFI aux différentes concentrations (*figure III.5.a*), la présence de deux boucles, la première capacitive aux hautes fréquences, dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration d'OFI, qui pourrait être attribuée à la capacité de la double couche (C_{dl}) en parallèle avec la résistance de transfert de charge (R_{tc}), suivie d'une deuxième boucle inductive aux basses fréquences due à la relaxation des espèces adsorbées telles que les H^+_{ads} et SO_4^{2-} à l'interface métal – solution [1-3]. L'adsorption des molécules organiques de l'inhibiteur fait augmenter la résistance de transfert de charge et diminue la capacité de la double couche à l'interface métal – électrolyte qui est due à la réduction de la constante diélectrique entre le métal et l'électrolyte.

La *figure III.5.b*, montre une seule constante de temps liée à des demi-cercles capacitifs, indiquant que le phénomène de corrosion est principalement contrôlé par le transfert de charge [4], et la *figure III.5.c*, montre une augmentation de la résistance de polarisation avec l'augmentation de la concentration de l'OFI.

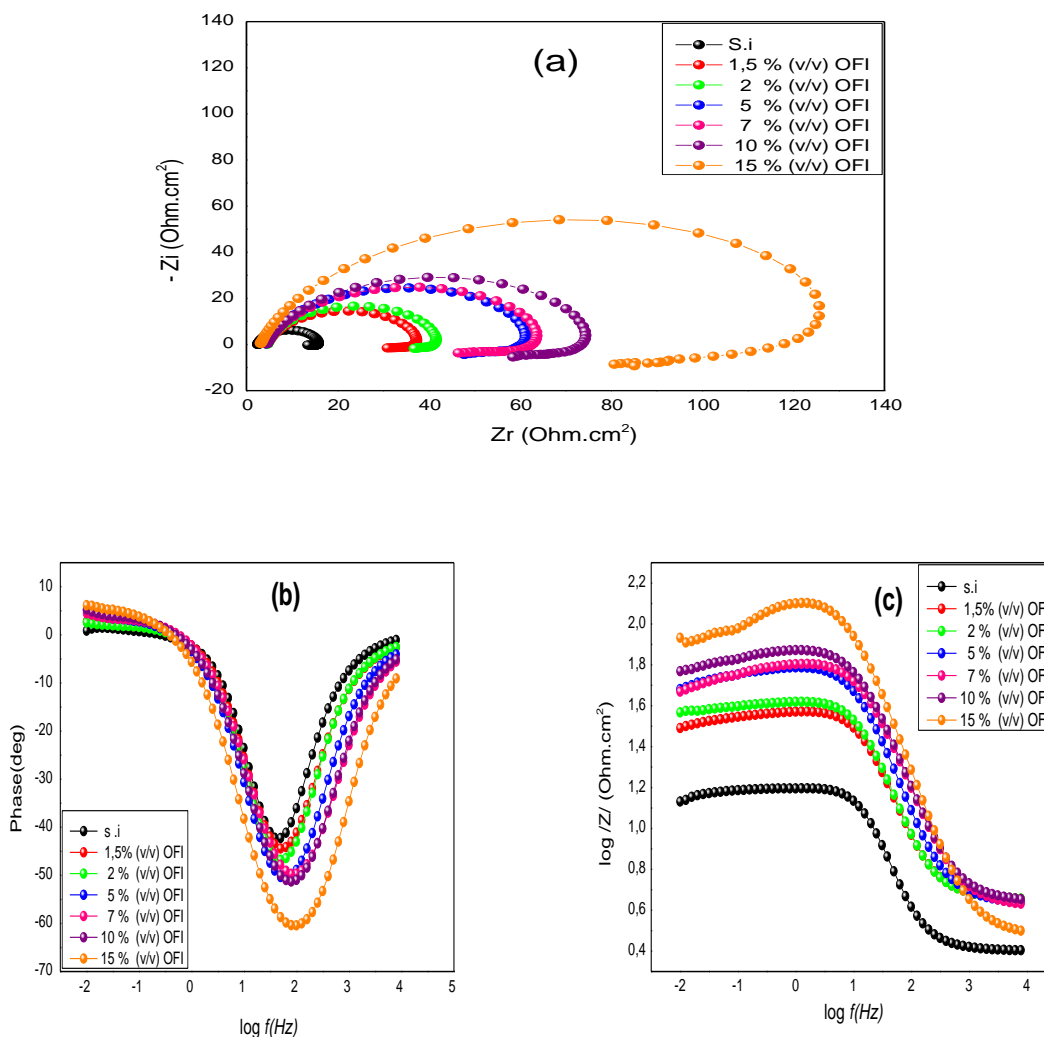


Figure III.5. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence d'OFI aux différentes concentrations après 2 h d'immersion. (a)Nyquist ;(b) et (c) Bode.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été bien ajustés avec le circuit électrique équivalent $R_s + CPE_{dl} / (R_2 + L_1 / R_3)$. Ce dernier simulé est constitué d'une résistance d'électrolyte ($R_s = R_1$) en série avec un élément à phase constante (CPE_{dl}) en parallèle avec une résistance de transfert de charge ($R_{tc} = R_2$) et une induction ($L = L_1$) et cette dernière en parallèle avec une résistance d'induction ($R_L = R_3$) (*figure III.6*).

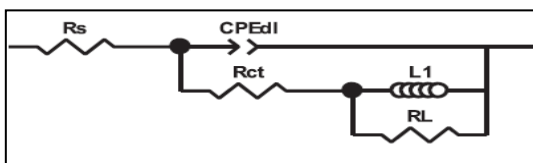


Figure III.6. Circuit électrique équivalent de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence d'OFI aux différentes concentrations.

Le **tableau III.2** représente les paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en absence et en présence de l'OFI à différentes concentrations, après 2h d'immersion, nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'OFI induit dans un premier temps, la diminution de la capacité de la double couche (CPE)_{dl} à l'interface métal – électrolyte de (845 à 377)10⁻⁶ μF.cm⁻², et en deuxième temps, l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) de 12,32 à 124,20 Ω.cm⁻², ainsi que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice (EI%) jusqu' à 90,08% à 15% (v/v) OFI. Ces variations sont peut-être dues à la réduction de la constante diélectrique entre le métal et l'électrolyte, à l'adsorption des molécules organiques de l'OFI et à l'augmentation de l'épaisseur du film protecteur.

Tableau III.2. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en présence d'OFI à différentes concentrations, après 2 h d'immersion et efficacités inhibitrices calculées.

<i>Paramètres</i> [OFI] % (v/v)	R_s (Ω.cm ⁻²)	R_{tc} (Ω. cm ⁻²)	CPE_{dl} 10 ⁻⁶ (μF.cm ⁻²)	n	L (H)	R_L (Ω. cm ⁻²)	R_p (Ω. cm ⁻²)	EI (%)
S.I	2,53	12,32	845	0,946	1,790	1,012	13,54	/
1,5	4,50	29,32	465	0,889	2,793	4,085	29,09	57,98
2	4,52	33,68	507	0,902	1,360	5,220	36,89	63,42
5	4,32	55,01	362	0,887	1,230	4,214	47,84	77,60
7	4,23	62,51	355	0,841	2,463	10,150	46,54	80,29
10	4,47	63,89	218	0,898	2,573	9,011	58,52	80,72
15	3,09	124,20	377	0,727	3,079	56,020	80,76	90,08

III.A.3.3. Mécanisme d'inhibition de l'OFI par la méthode (PZC)

L'adsorption des molécules de l'OFI a été étudiée par la méthode du potentiel à zéro charge. En présence de l'OFI, la courbe obtenue représente une parabole dont le maximum correspond au potentiel à zéro charge E_{pzc}= -0,475 (V)/Ag/AgCl (**figure III.7**).

Le potentiel de corrosion rationnel d'Antropov (E_r) a été calculé en utilisant l'équation **II.12**.

La valeur de E_r = +0,03V, nous permet de conclure que la surface de l'acier AISI 410 en présence de l'OFI est chargée positivement ; ce qui favorise l'adsorption des anions [5].

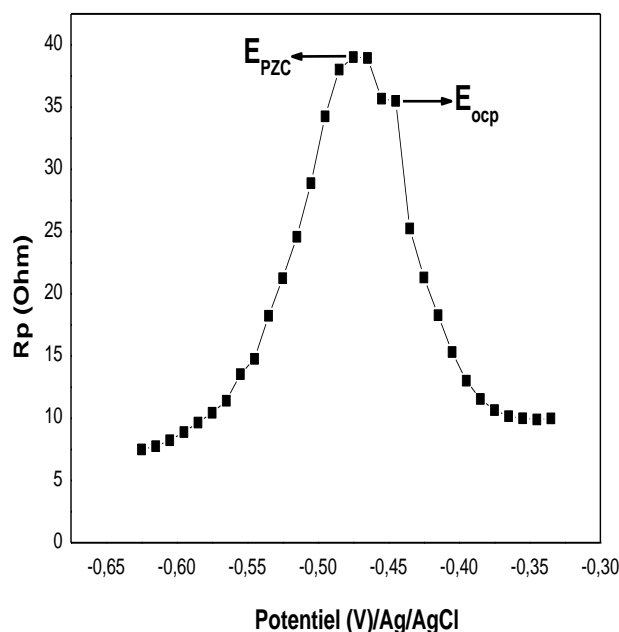


Figure III.7. Résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de 15% (v/v) OFI.

III.A.3.4. Courbes de polarisation potentiodynamique

La courbe de polarisation de l'interface (métal/solution) est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique. L'allure des droites de Tafel, renseigne, sur l'activité de la surface de l'acier, les réactions de transfert de charge correspondantes ainsi que le mécanisme de réactions déduit des pentes anodiques et cathodiques [6]. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, ... etc.

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de l'OFI à différentes concentrations, après 2 h d'immersion, à 25°C, sont présentées sur la *figure III.8*.

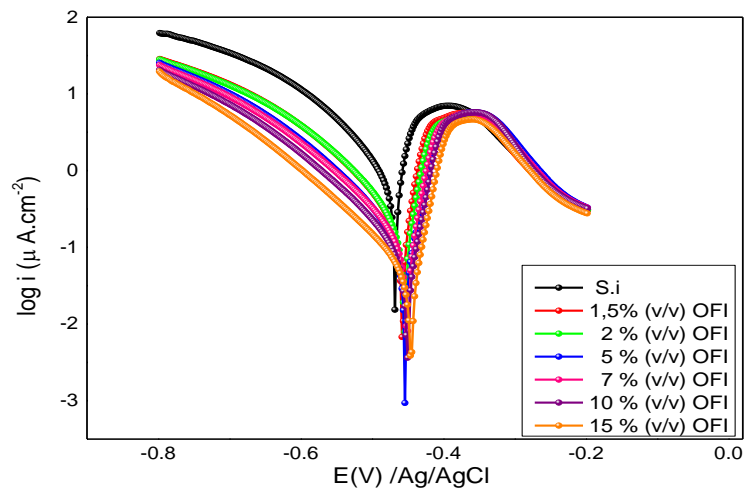
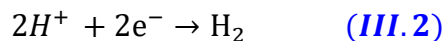
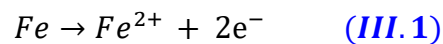


Figure III.8. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence d'OFI à différentes concentrations, après 2 h d'immersion, à $25^\circ C$.

La présence de l'OFI induit d'une part, une diminution de la densité de courant anodique, par rapport à celle obtenue en son absence, ce qui peut être due à l'oxydation de l'acier selon la réaction (III.1), où le fer est oxydé en ion fer (II). Et d'autre part une diminution de la densité de courant cathodique correspondant à la réduction du proton où les ions hydrogènes sont réduits selon la réaction (III.2).



D'après A. Saxena *et al.* [7], et R. Haldhar *et al.* [8], qui ont indiqué ce qui suit, si :

- $\Delta E = E_{\text{corr inh}} - E_{\text{corr si}} > 85\text{mV}$, l'inhibiteur est considéré comme cathodique ou anodique.
- $\Delta E = E_{\text{corr inh}} - E_{\text{corr si}} < 85\text{mV}$, alors l'inhibiteur est de type mixte.

D'après la valeur ($\Delta E = 22, 13 \text{ mV} < 85\text{mV}$), ce qui nous mène à conclure que l'OFI, est un inhibiteur de corrosion de type mixte. L'OFI affecte les réactions anodiques lors de la dissolution du métal et les réactions cathodiques lors du dégagement d'hydrogène.

Les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence d'OFI à différentes concentrations, après 2 h d'immersion, tels que la densité de courant de corrosion (i_{corr}), la résistance de polarisation (R_p), et l'efficacité inhibitrice (EI%) calculée à partir de (i_{corr}), sont regroupées dans le [tableau III.3](#).

D'après les paramètres électrochimiques, nous observons que l'augmentation de la concentration de l'OFI fait augmenter le potentiel de corrosion de -467,61 à -445,48 (mV)/Ag/AgCl, et la résistance de polarisation, de 0,02 à 0,20 $\Omega.cm^{-2}$, ainsi que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 94,81% correspondant à 15% (v/v) OFI, et elle fait diminuer la densité de courant de corrosion de 1120,27 à 58,14 $\mu A.cm^{-2}$.

Tableau III.3. Les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence d'OFI à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

<i>Paramètres</i> [OFI] % (v/v)	$-E_{corr}$ (mV)/Ag/AgCl	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	β_a (mV.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	R_p ($\Omega.cm^{-2}$)	EI (%)
S.I	467,61	1120,27	57,50	136,70	0,02	-
1,5	457,44	552,24	71,50	167,00	0,04	50,70
2	453,93	392,82	57,50	148,80	0,05	64,93
5	453,98	170,95	45,60	126,60	0,08	84,74
7	450,53	159,21	40,80	132,20	0,08	85,79
10	450,70	121,35	40,10	131,70	0,11	89,17
15	445,48	58,14	34,50	123,70	0,20	94,81

III.A.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour comprendre les interactions entre les molécules de l'inhibiteur et la surface de l'acier. Les différentes isothermes d'adsorption à savoir : Frumkin, Temkin, Langmuir, Freundlich, Flory-Huggins et El-Awady *et al.* ont été testées selon leurs équations respectives : II.13 ; II.14 ; II.15 ; II.16 ; II. 17 et II.18.

L'adsorption exige l'existence des forces attractives entre l'adsorbant (surface métallique) et l'adsorbat (inhibiteur), selon la nature de ces forces, l'adsorption est physisorbée ou chimisorbée [9,10].

Afin de déterminer le type d'isotherme correspondant à l'adsorption de l'OFI, les taux de recouvrement de la surface du métal (θ) ont été calculés à partir des impédances électrochimiques aux différentes concentrations de l'OFI, et selon l'équation suivante :

$$\theta = \frac{EI(\%)}{100} \quad (\text{éq. III.1})$$

Les valeurs de la pente et le coefficient de régression (R^2) pour les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, Flory-Huggins et El- Awady *et al.*, sont regroupées dans le [tableau III.4](#).

Tableau III.4. Modélisation des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en présence de l'OFI par différentes isothermes d'adsorption.

Isothermes d'adsorption	R ²	Pente
Langmuir	0,998	1,0774
Temkin	0,976	0,4361
Freundlich	0,983	0,1847
Frumkin	0,975	0,4459
Flory- Huggins	0,972	1,4622
El-Awady <i>et al.</i>	0,983	0,7136

D'après la [figure III.9](#), représentant (C_{inh} / θ) en fonction de (C_{inh}) , nous avons obtenu une courbe linéaire, dont le coefficient de régression $R^2=0,998$, qui est très proche de l'unité, confirmant que l'adsorption de l'OFI dans H₂SO₄ à 0,5M obéit à l'isotherme de Langmuir.

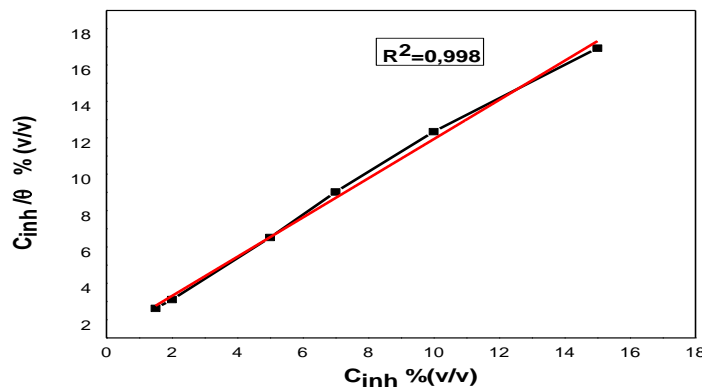


Figure III.9. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en présence d'OFI, après 2h d'immersion.

Bien que les données montrent un bon ajustement, la pente est déviée légèrement de l'unité. Ce qui ne correspond pas à l'hypothèse d'adsorption de l'isotherme de Langmuir, de l'adsorption monocouche de molécules inhibitrices à la surface du métal. Cet écart peut être expliqué en termes de la constante de séparation sans dimension de l'adsorption-inhibiteur (K_L), et elle est calculée par l'équation suivante [11-14]:

$$K_L = \left[\frac{1}{1 + K_{ads} C_{inh}} \right] \quad (\text{éq. III. 2})$$

Les valeurs de K_L calculées aux différentes concentrations de l'OFI à 25°C dans H₂SO₄ à 0,5M sont présentées dans le [tableau III.5](#).

Tableau III.5. Constante de séparation sans dimension de l'adsorption-inhibiteur (K_L) aux différentes concentrations de l'OFI à 25°C dans H_2SO_4 à 0,5M.

[OFI]	K_L
1,5	0,434
5	0,187
10	0,103
15	0,071
Moyenne	0,796

Idéalement, lorsque la valeur de $K_L < 1$, le processus d'adsorption est favorable et que les données expérimentales correspondent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Cependant, lorsque la valeur de $K_L > 1$, le processus d'adsorption est défavorable et lorsque $K_L = 1$, le processus d'adsorption est irréversible. La moyenne des valeurs de K_L aux différentes concentrations de l'OFI à 25°C est de 0,796, ce qui est inférieur à l'unité, indiquant que le processus d'adsorption est favorable et que l'OFI, forme une monocouche sur la surface de l'acier AISI 410, sans interaction moléculaire. Une étude similaire concernant l'adaptation de l'adsorption de l'isotherme de Langmuir a été faite précédemment [15-17].

La constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation de Gibbs l'équation .II.19).

D'après R. Idouhli *et al.* [18,19] si :

- la valeur de ΔG°_{ads} est comprise entre -20 et -40 kJ.mol⁻¹; la physisorption et la chimisorption contribuent toutes les deux à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal ;
- la valeur de $\Delta G^{\circ}_{ads} \leq -20$ kJ.mol⁻¹, c'est une physisorption, elle est associée à une interaction électrostatique entre les molécules chargées de l'inhibiteur et la surface du métal;
- la valeur de $\Delta G^{\circ}_{ads} \geq -40$ kJ. mol⁻¹, c'est une chimisorption, basée sur le partage de la charge ou le transfert des molécules de l'inhibiteur à la surface métallique pour former des liaisons de coordinations.

De plus, le signe négatif indique que l'adsorption est spontanée.

Dans notre étude, $\Delta G^{\circ}_{ads} = -16,76$ kJ. mol⁻¹. Ce qui indique que l'adsorption est spontanée [20,21] et de type physisorbée [22].

III.A.5. Etude morphologique

III.A.5.1. Observations microscopiques par MEB

Pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons effectué des analyses du film inhibiteur adsorbé sur la surface de l'acier AISI 410 par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies, obtenues de la surface de l'AISI 410 avant, après 2h d'immersion à 25°C dans H_2SO_4 à 0,5M, et en présence de 15% (v/v) OFI, sont représentées respectivement dans les *figures III.10, III.11* et *III.12*.

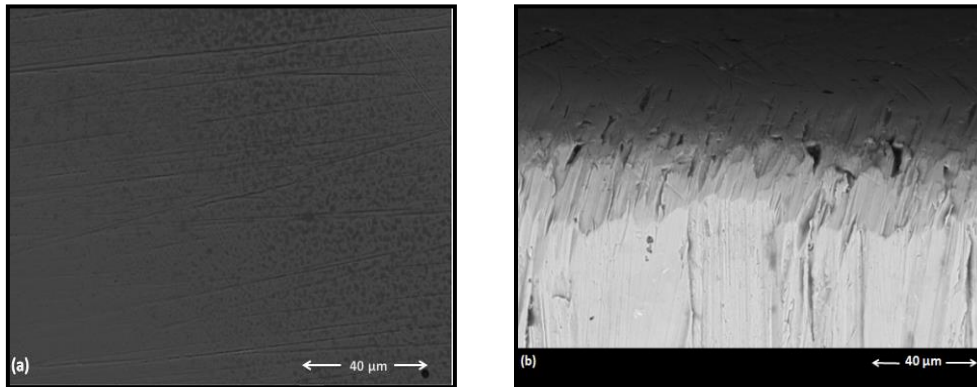


Figure III.10. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier AISI 410 : (a) vue de face, (b) coupe transversale.

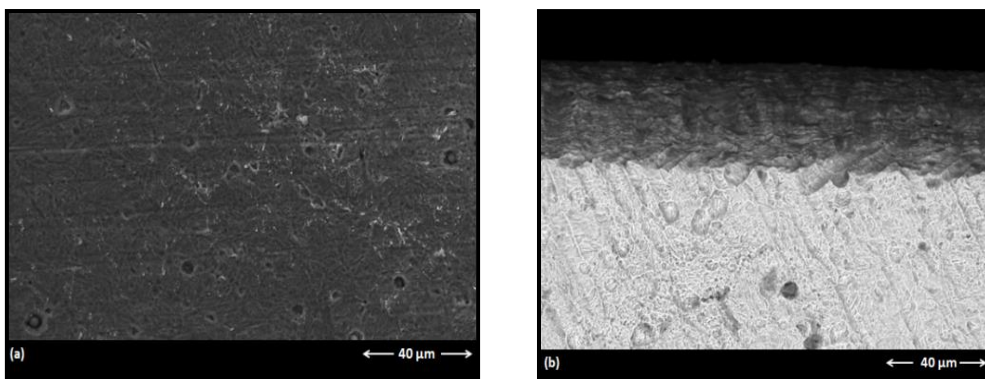


Figure III.11. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M : (a) vue de face, (b) coupe transversale.

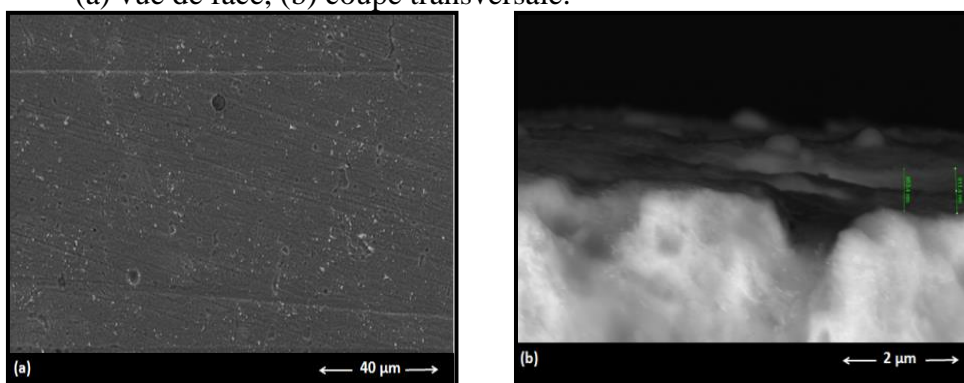


Figure III.12. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier AIS 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de 15% (v/v) OFI: (a) vue de face, (b) coupe transversale.

D'après les micrographies (MEB) de la surface de l'acier AISI 410 (*figures III.10.a* et *III.10.b*), après un polissage avec du papier abrasif de différentes granulométries, nous observons une surface lisse et homogène. Après l'immersion de l'acier AISI 410 dans l'acide sulfurique à 0,5M pendant 2h (*figures III.11.a* et *III.11.b*), nous observons que la surface est corrodée sous forme de piqûres de différentes tailles ; ce qui signifie que nous sommes en présence d'une corrosion par piqûres. En présence de 15% (v/v) OFI (*figures III.12.a* et *III.12.b*), nous remarquons que le nombre des piqûres à la surface de l'acier AISI 410 a diminué; ce qui est dû à la présence d'un film inhibiteur dont l'épaisseur est de 863,4 nm.

III.A.5.2. Spectres EDS

La Spectrométrie à Dispersion d'Energie (EDS) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée de l'acier AISI 410. Elle consiste à analyser les rayons X générés par l'acier AISI 410 placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'acier, est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux présents.

Les spectres EDS obtenus de la surface examinée de l'AISI 410 avant, après 2h d'immersion à 25°C dans H₂SO₄ à 0,5M, et en présence de 15%(v/v) OFI, sont représentées respectivement dans les *figures III.13.a*, *III.13.b* et *III.13.c*, les spectres révèlent l'apparition des pics d'oxygène dû à la formation de l'oxyde de fer. Ces derniers sont des produits de corrosion, formés sur la surface métallique.

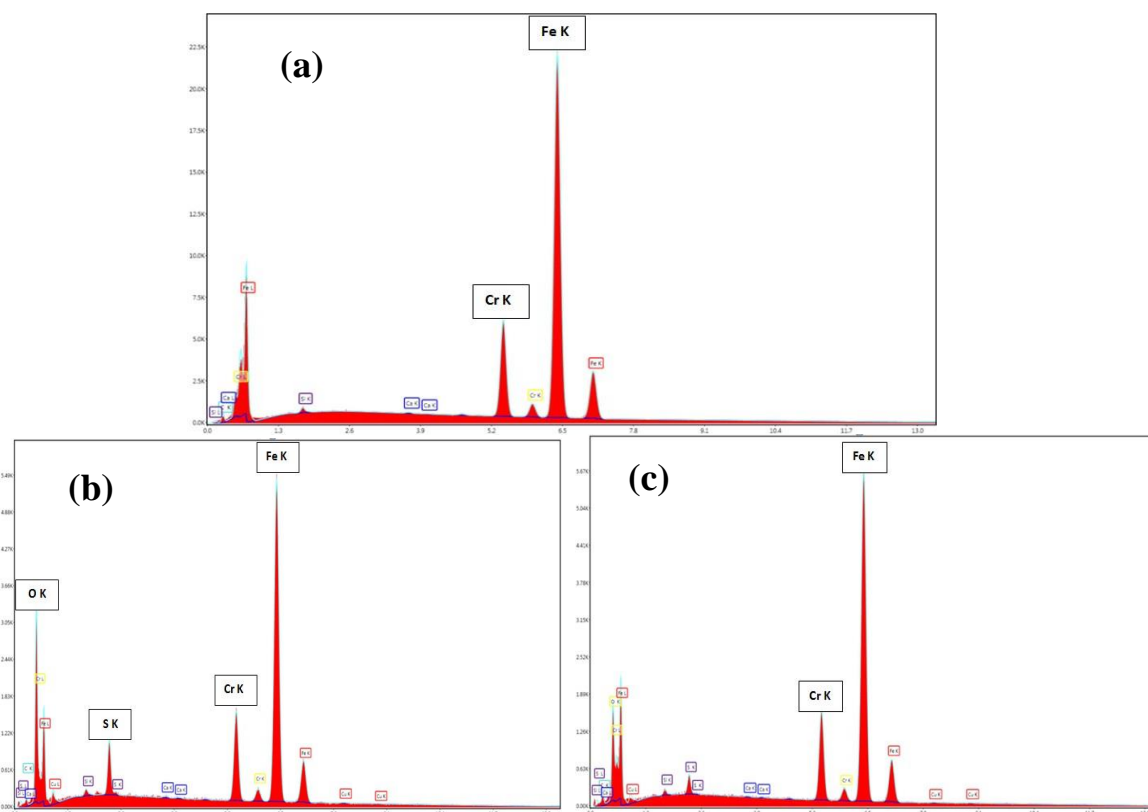


Figure III.13.EDS : (a) AISI 410, (b) AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, et (c) en présence de 15%(v/v) OFI.

Les pourcentages massiques des différents éléments formés sur la surface de l'acier AISI 410, sont regroupés dans le [tableau III.6](#). Par comparaison avec la composition de l'acier AISI 410 immergé dans H_2SO_4 à 0,5M, en absence et en présence de 15%(v/v) OFI, il y a une diminution des teneurs en O, Cu, S, et Ca. La diminution de la quantité de soufre, en ajoutant l'inhibiteur; est peut être due à une diminution de l'adsorption des ions sulfures agressifs suite à l'inhibition. L'augmentation de la teneur en Cr et Fe, confirme la formation du film protecteur de l'acier dans le cas de la solution inhibée. Ainsi que l'augmentation de la teneur en C, qui est principalement liée à l'adsorption des molécules organiques de l'inhibiteur sur la surface de l'acier.

Tableau III.6. Analyses EDS de la composition de la surface de l'AISI 410 avant et après immersion dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de 15%(v/v) OFI.

Éléments (% poids)	C	O	Cu	Si	S	Ca	Cr	Fe
AISI 410	2,52	-	-	0,32	-	0,06	12,07	85,05
AISI 410 + H_2SO_4 à 0,5M	2,09	13,37	3,96	0,35	2,84	0,14	10,35	66,89
AISI 410 + H_2SO_4 à 0,5M + 15%(v/v) OFI	3,67	6,64	2,73	0,32	1,1	0,07	10,97	74,49

III.A.5.3. Observations microscopiques par AFM

La méthode AFM est une technique puissante pour l'investigation de la morphologie de surface à l'échelle du micron et du nanomètre ; elle est devenue une nouvelle méthode pour l'étude de l'influence des inhibiteurs de corrosion à l'interface (métal/ électrolyte).

Les micrographies AFM de l'acier AISI 410 avant, après 2h d'immersion à 25°C dans H₂SO₄ à 0,5M, et en présence de 15%(v/v) OFI, sont représentées respectivement dans les *figures III.14.a, III.14.b* et *III.14.c*.

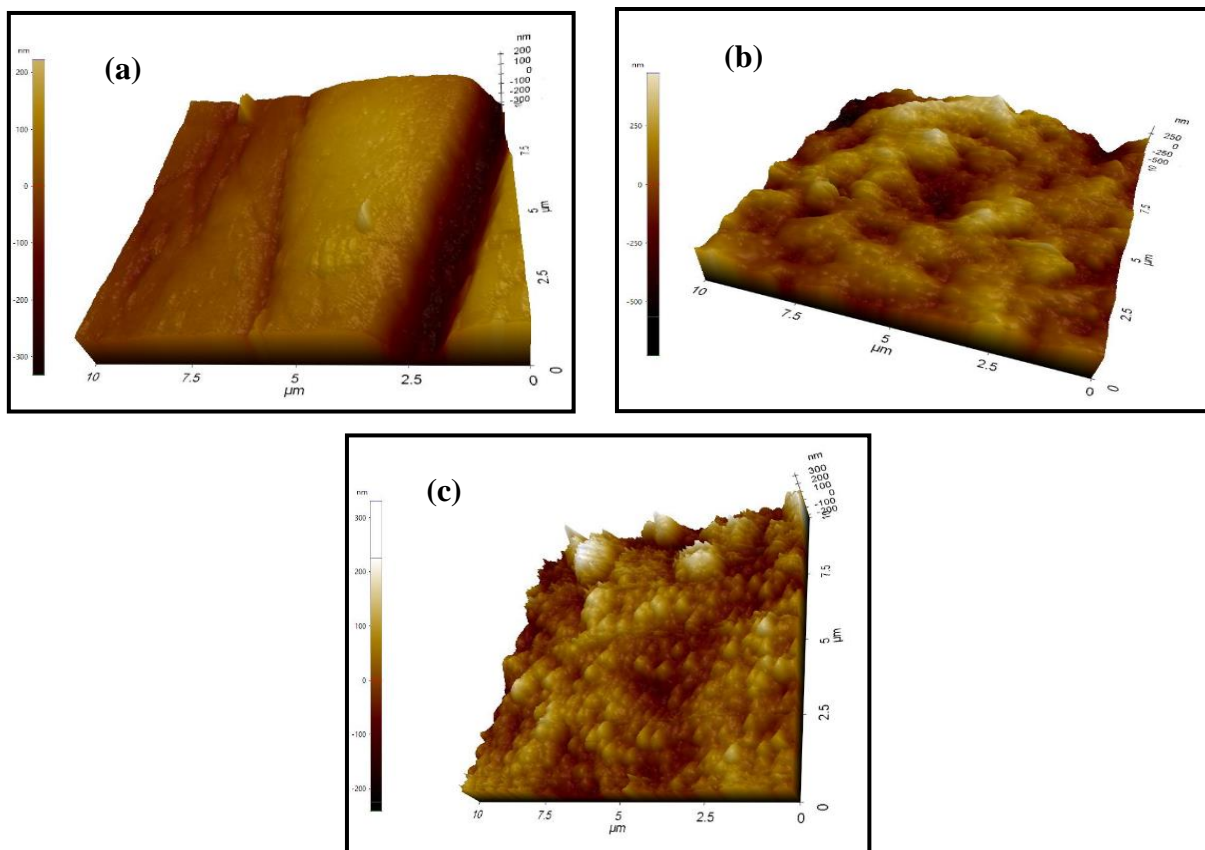


Figure III.14. Micrographies AFM : (a) AISI 410, (b) AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M, et (c) en présence de 15%(v/v) OFI.

D'après la *figure III.14.a*, représentant la micrographie AFM de l'acier AISI 410, nous observons une surface lisse et homogène avec une rugosité (Ra) de 83,450nm. Lors de l'attaque de l'acier AISI 410 par la solution corrosive (*figure III.14.b*), nous remarquons la présence de plusieurs piqûres ainsi que l'apparition sous forme de zones sombres, réparties à la surface, dont les reliefs constituent les produits de corrosion, avec une rugosité de 109,863nm. La présence de l'OFI (*figure III.14.c*) fait diminuer notablement le nombre de

piques par l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier, avec une rugosité de 35,127nm.

III.A.6. Effet de la température

L'influence de la température, sur l'efficacité inhibitrice de l'OFI à la meilleure concentration (15% (v/v)), a été étudiée en utilisant la polarisation potentiodynamique après 2h d'immersion aux températures 25, 35 et 45°C, où la température a été contrôlée par un bain thermostaté, sans agitation.

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, en absence et en présence de 15% (v/v) OFI, à différentes températures sont représentées dans la *figure III.15*.

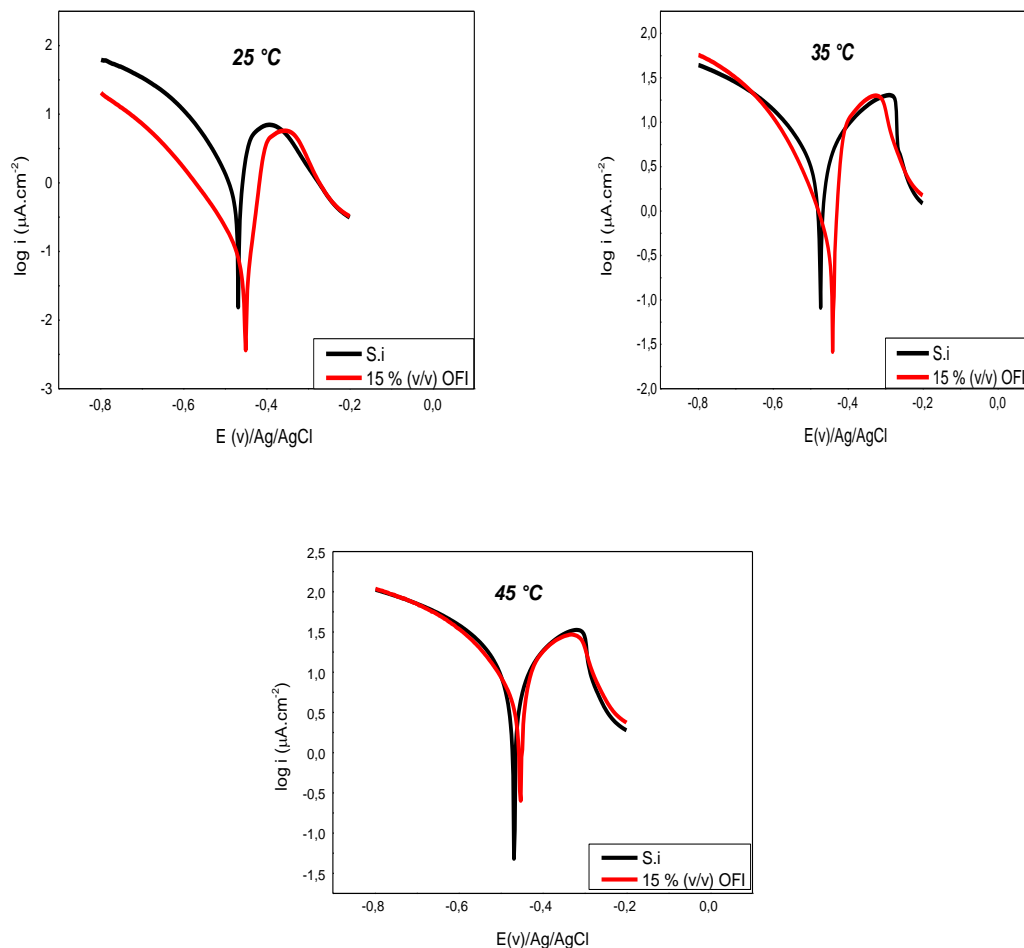


Figure III.15. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 15% (v/v) OFI, à différentes températures.

D'après la [figure III.15](#), représentant l'influence de la température sur les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 15% (v/v) OFI, après 2h d'immersion. Nous observons qu'aux températures 25 et 35°C, une diminution des densités de courant cathodiques et anodiques en présence de 15% (v/v) OFI respectivement, de 9 et 5 fois par rapport à celles en absence ainsi que le déplacement du potentiel de corrosion vers l'anoblissement. Par contre, à 45°C, la courbe de polarisation de l'acier AISI 410 est confondue avec celle en absence de l'OFI. Donc, l'augmentation de la température influe négativement sur l'efficacité inhibitrice (EI%). Ce qui nous mène à conclure que l'OFI agit mieux à température ambiante (25 °C), et cela a été confirmé par la valeur de son efficacité inhibitrice qui est de 92,34% ([tableau III.7](#)).

Tableau III.7. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans 0,5M H_2SO_4 en absence et en présence de 15%(v/v) OFI à différentes températures et efficacités inhibitrices calculées.

<i>T(°C)</i>	25		35		45	
	<i>S.I</i>	<i>H₂SO₄ à 0,5M + 15%(v/v) OFI</i>	<i>S.I</i>	<i>H₂SO₄ à 0,5M + 15%(v/v) OFI</i>	<i>S.I</i>	<i>H₂SO₄ à 0,5M + 15%(v/v) OFI</i>
<i>E_{corr}</i> (mV)/Ag/AgCl	-467,61	-445,48	-473,057	-439,891	-468,28	-453,345
<i>i_{corr}</i> ($\mu A.cm^{-2}$)	1120,27	58,14	4745,181	684,086	14520,96	9463,851
β_a (mV.dec⁻¹)	57,50	34,50	252,7	50,7	298,70	137,7
$-\beta_c$ (mV.dec⁻¹)	136,70	123,70	272,7	137,7	287,40	262,4
<i>R_p</i> ($\Omega.cm^2$)	0,02	0,20	0,012	0,017	0,006	0,005
<i>EI</i> (%)	-	94,81	-	85,58	-	34,82

III.A.6.1 Calculs des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques (Énergie d'activation E_a , Entropie S_a° , Enthalpie H_a°) pourraient être déterminés en utilisant les deux expressions d'Arrhenius ([équations II.20](#) et [II.21](#)).

La [figure III.16](#) représente la droite, $\log i_{corr} = f(1/T)$, de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 15%(v/v) OFI.

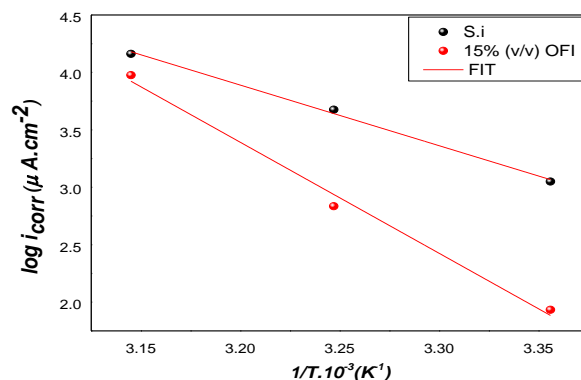


Figure III.16. Droites d'Arrhenius de $\log i_{corr}$ en fonction de $1/T$ de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 15%(v/v) OFI.

La **figure III.17** représente la droite $\ln (i_{corr}/T)$ en fonction de $(1/T)$, de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 15%(v/v) OFI.

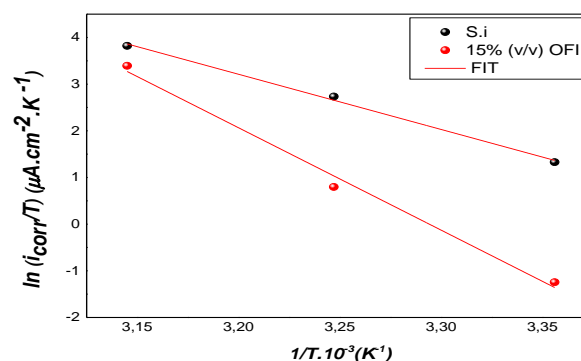


Figure III.17 Droites d'Arrhenius de $\ln (i_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 15%(v/v) OFI.

Tableau III.8. Paramètres thermodynamiques de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 15%(v/v) OFI.

Solutions Paramètres	H_2SO_4 à 0,5M	H_2SO_4 à 0,5M +15%(v/v)OFI
$E_a (Kj \cdot mol^{-1})$	101,011	184,99
$\Delta H_a^\circ (Kj \cdot mol^{-1})$	98,346	182,400
$-\Delta S_a^\circ (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	143,882	403,310

D'après le **tableau III.8**, nous observons que la valeur de l'énergie d'activation calculée en présence de 15%(v/v) OFI ($E_a = 184,99 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$) est supérieure à celle en absence d'inhibiteur ($E_a = 101,011 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$). Cette augmentation de E_a était associée à une diminution

de l'efficacité inhibitrice (EI%), en fonction de la température, ce qui suggère que l'adsorption des molécules de l'OFI sur la surface de l'AISI 410, est un processus de physisorption. L'augmentation de l'énergie d'activation en présence d'OFI fait augmenter la barrière énergétique du processus de la corrosion, c'est-à-dire que l'inhibiteur est efficace, et il ralentit la réaction de corrosion en formant une barrière physique sur la surface du métal. Ce résultat était compatible avec les résultats d'études antérieures [23-25].

Les valeurs de $\Delta H_a^\circ > 0$ indiquent que la dissolution de l'acier est endothermique [26]. Les valeurs négatives de ΔS_a° en présence de l'OFI, signifient la diminution du désordre moléculaire provoqué par la formation du complexe métal /espèces adsorbées. Cela implique la diminution de la dissolution de l'acier induisant l'augmentation de l'efficacité inhibitrice [27].

III.A.6.2 Etude morphologique

III.A.6.2.1.Observations microscopiques par MEB

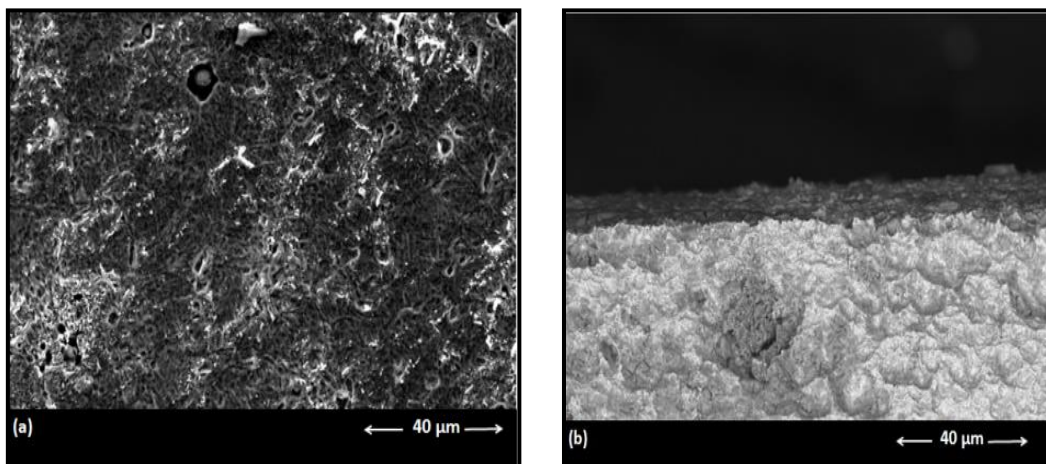


Figure III.18. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de 15% (v/v) OFI, après 2h d'immersion à $35^\circ C$: (a) vue de face (b) coupe transversale.

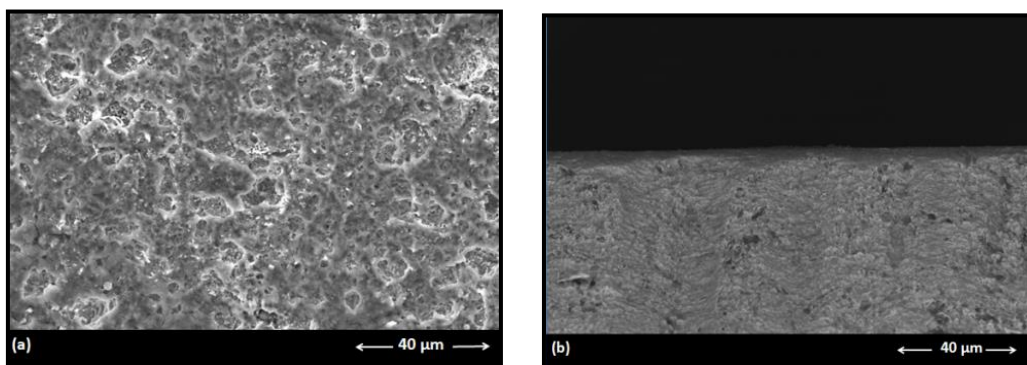


Figure III.19. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de 15% (v/v) OFI, après 2h d'immersion à $45^\circ C$: (a) vue de face (b) coupe transversale.

D'après les micrographies MEB *figures (III.18.a, III.18.b)* et *(III.19.a, III.19.b)* représentant respectivement la surface de l'acier AISI 410 à 35°C et 45°C, immergé pendant 2h dans H₂SO₄ à 0,5M, en présence de 15% (v/v) OFI. En comparant avec la micrographie (MEB) à 25°C (*figures III.12.a, III.12.b*), nous remarquons l'augmentation de la rugosité de la surface de l'acier, qui est due à la détérioration du film inhibiteur adsorbé sur la surface métallique.

III.B.
Etude de l'effet inhibiteur
de l'Agave Americana Râpée
(AAR)

III.B. Etude de l'effet inhibiteur de l'Agave Americana Râpée (AAR)

III.B.1. Caractérisation de l'AAR par FTIR

La [figure III.20](#) montre le spectre FTIR de l'AAR. Le pic qui apparaît à $3462,06\text{ cm}^{-1}$ est attribué à la bande d'étirement O-H. Le pic à $1634,23\text{ cm}^{-1}$ est le résultat de l'étirement C = O, qui est inférieur à celui de la normale C = O, en raison de la résonance. En général, la conjugaison affaiblit l'absorption. Le pic à $667,29\text{ cm}^{-1}$ correspond à l'étirement N-H.

La présence d'oxygène et d'azote dans l'AAR sont des caractéristiques principales des inhibiteurs de corrosion, ainsi que la présence d'hydroxyle et de la double liaison du carbone dans les groupements fonctionnels. Ce qui a été confirmé par plusieurs études [\[28-31\]](#).

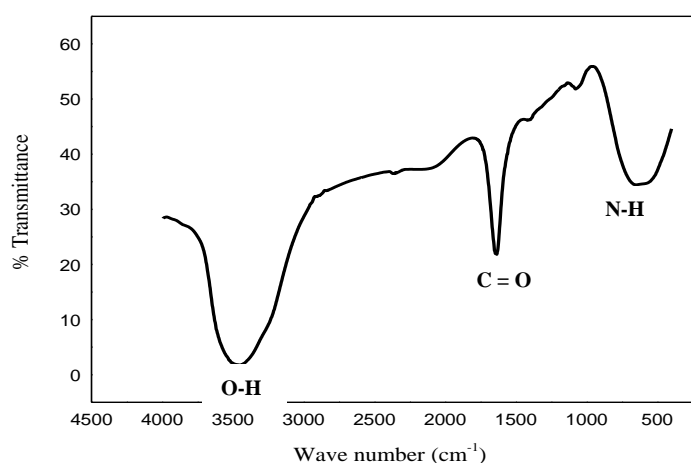


Figure III.20. Spectre FTIR de l'Agave Americana râpée.

III.B.2. Méthode de perte de masse

Le [tableau III.9](#) regroupe les résultats, obtenus par la méthode de perte de masse, du comportement de l'AISI 410 à la corrosion dans H_2SO_4 à 0,5M à 25°C , en absence et en présence de l'AAR aux concentrations 1,5 ; 5 et 10% (v/v). La vitesse de corrosion de l'AISI 410 en absence de l'AAR après 24h est de $156,410\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, alors qu'en présence de 1,5%(v/v) AAR, elle a chuté à $5,248\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ correspondant à un maximum d'efficacité de 96,64%. La présence de 5%(v/v) AAR, donne une vitesse de corrosion de $3,843\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, avec une efficacité de 97,54% .En doublant cette dernière concentration, la vitesse obtenue est de $2.106\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et l'efficacité s'est améliorée (98,65%).

Tableau III.9. Vitesses de corrosion de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, en absence et en présence de l'AAR à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

Temps d'immersion (h)	H_2SO_4 à 0,5M	1,5% (v/v) AAR		5% (v/v) AAR		10% (v/v) AAR	
	V ($\mu g \cdot mm^{-2} \cdot h^{-1}$)	V ($\mu g \cdot mm^{-2} \cdot h^{-1}$)	EI (%)	V ($\mu g \cdot mm^{-2} \cdot h^{-1}$)	EI (%)	V ($\mu g \cdot mm^{-2} \cdot h^{-1}$)	EI (%)
0	/	/	/	/	/	/	/
2	10,182	8,884	12,75	7,589	25,46	4,077	59,96
4	21,193	12,090	42,95	9,083	57,14	7,008	66,93
6	26,915	10,969	59,24	9,730	63,85	5,320	80,23
8	34,601	13,494	61,00	12,523	63,80	8,006	76,86
10	48,069	18,230	62,06	17,103	64,42	11,193	76,71
12	64,269	20,518	68,07	15,160	76,41	15,193	76,36
14	73,524	14,132	80,78	10,642	85,52	8,082	89,00
16	87,420	13,194	84,91	10,246	88,28	9,080	89,61
18	110,963	14,111	87,28	10,794	90,27	8,753	92,11
20	125,630	12,973	89,67	9,889	92,13	7,161	94,30
22	135,462	11,688	91,37	9,627	92,89	9,143	93,25
24	156,410	5,248	96,64	3,843	97,54	2,106	98,65

La variation de l'efficacité inhibitrice de l'AAR sur la corrosion de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5 M en fonction du temps est représentée dans la *figure III.21*, nous observons que l'augmentation de la concentration fait augmenter l'efficacité inhibitrice, et pour chaque concentration d'étude, correspond une efficacité maximale obtenue après 24h d'immersion, pour la concentration 1,5 % (v/v) AAR, l'efficacité est de 96,64% et pour 5% (v/v) AAR, elle est de 97,54%, ainsi que pour 10% (v/v) AAR, elle est de 98,65%.

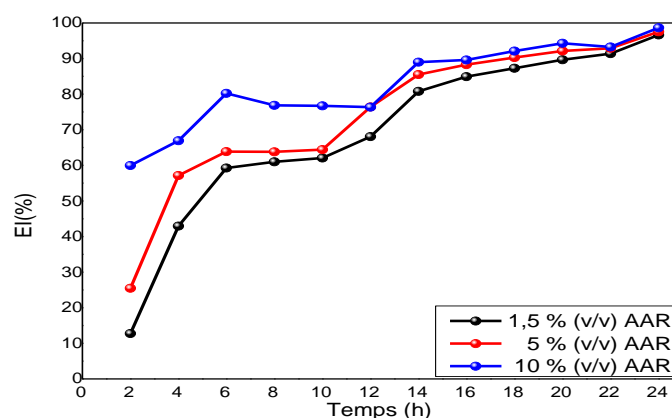


Figure III.21. Variation de l'efficacité inhibitrice de l'AAR à différentes concentrations sur l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5 M en fonction du temps.

III.B.3. Etude électrochimique

III.B.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

La [figure III.22](#) présente le potentiel de corrosion à circuit ouvert (OCP) en fonction du temps de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 10% (v/v) AAR, après 2h d'immersion, à 25°C. Nous remarquons qu'en absence d'inhibiteur, le potentiel à circuit ouvert stabilise après 5800s à une valeur de -0,490 (V)/Ag/AgCl. L'ajout de 10%(v/v) AAR déplace le potentiel vers des valeurs positives jusqu'à -0,445 (V)/Ag/AgCl, la présence de l'AAR provoque un déplacement de E_{CORR} vers des valeurs plus nobles par rapport à celles en absence, indiquant la présence d'un film protecteur adsorbé sur la surface de l'acier.

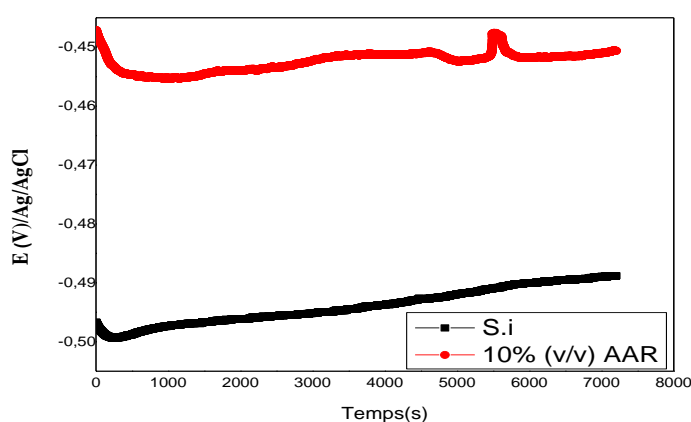


Figure III.22. OCP de l'AISI 410 en fonction du temps dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 10% (v/v) AAR, après 2h d'immersion, à 25°C.

III.B.3.2. Diagrammes d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique relatent le comportement de l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier.

En représentation de Nyquist ([figure III.23.a](#)), nous remarquons d'après ces spectres aux différentes concentrations de l'inhibiteur (0 ; 1,5 ; 2 ; 5 ; 7 et 10 % (v/v)), la présence de deux boucles, la première capacitive aux hautes fréquences dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, suivie d'une deuxième boucle inductive aux basses fréquences.

D'après la représentation de Bode en fonction de l'angle de phase ([figure III.23.b](#)), nous constatons la présence d'une seule constante de temps liée à des demi-cercles capacitifs.

D'après la représentation de Bode en fonction du module ([figure III.23.c](#)), nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'AAR favorise l'augmentation de la résistance de polarisation. Ce qui confirme les résultats obtenus en représentation de Nyquist.

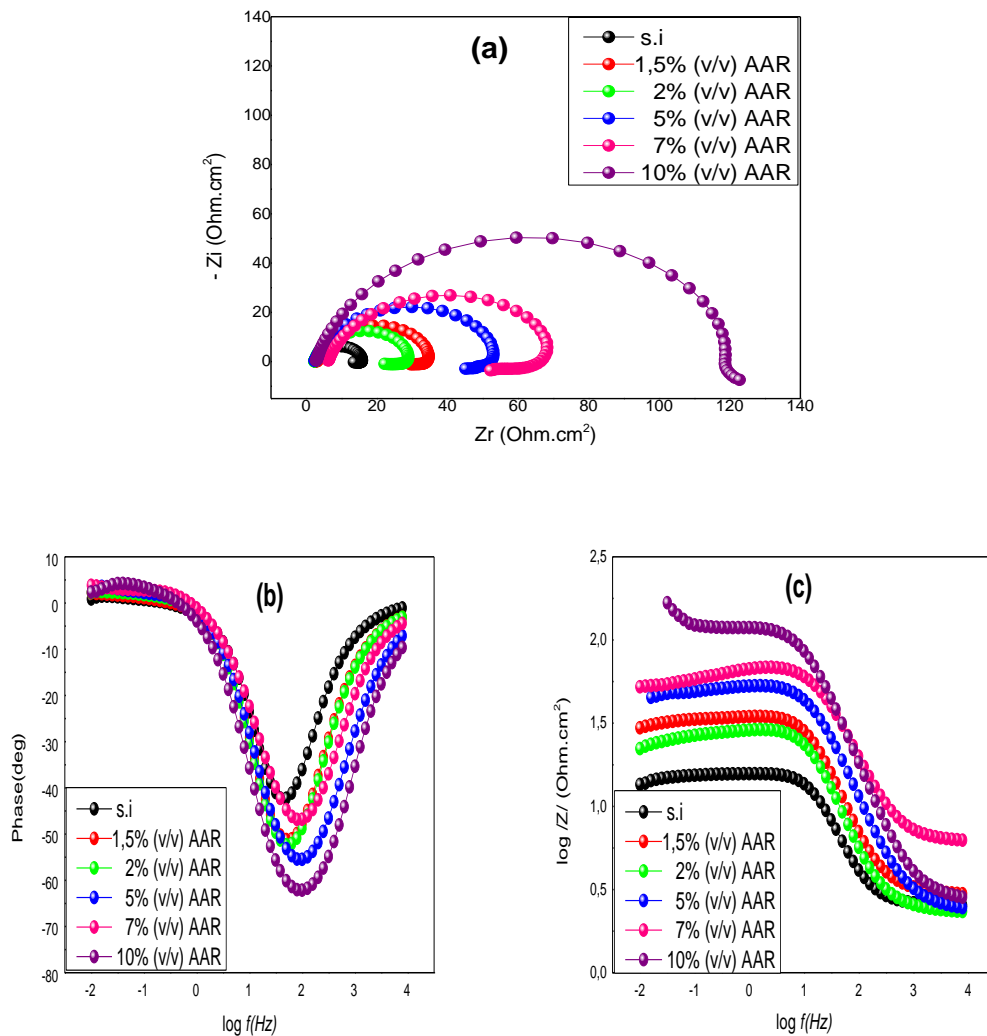


Figure III. 23. Diagrammes d’impédance électrochimique de l’AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en absence et en présence de l’AAR aux différentes concentrations après 2 h d’immersion, à 25°C : (a)Nyquist ; (b) Bode en fonction de l’angle de phase ; et (c) Bode en fonction du module.

Les résultats de la spectroscopie d’impédance électrochimique ont été bien ajustés avec le circuit électrique équivalent $R_1 + CPE_{dl} / (R_2 + L_1 / R_3)$ (figure III.24).

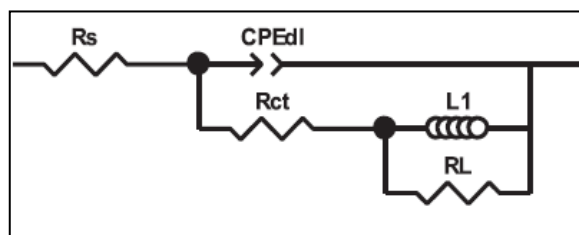


Figure III.24. Circuit électrique équivalent de l’acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en absence et en présence de l’AAR aux différentes concentrations.

D'après les paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en absence et en présence de l'AAR à différentes concentrations, après 2 h d'immersion (**tableau III.10**), nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'AAR induit dans un premier temps, la diminution de la capacité de la double couche (CPE)_{dl} à l'interface métal – électrolyte, de 845,10⁻⁶ à 162,10⁻⁶ μF.cm⁻², et en deuxième temps, l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) de 12,32 à 116 Ω.cm⁻², ainsi que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice (EI%) jusqu'à 89,38% à 10% (v/v) AAR. Ces variations sont peut-être dues, à la réduction de la constante diélectrique entre le métal et l'électrolyte, à l'adsorption des molécules organiques de l'AAR et à l'augmentation de l'épaisseur du film protecteur.

Tableau III.10. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en absence et en présence de l'AAR à différentes concentrations, après 2h d'immersion, à 25°C et efficacités inhibitrices calculées.

<i>Paramètres</i> [AAR] % (v/v)	R_s (Ω.cm ⁻²)	R_{tc} (Ω.cm ⁻²)	CPE_{dl} 10 ⁻⁶ (μF.cm ⁻²)	n	L (H)	R_L (Ω.cm ⁻²)	R_p (Ω.cm ⁻²)	EI (%)
S.I	2,53	12,32	845	0,946	1,790	1,012	13,54	/
1,5	2,97	28,74	392	0,949	1,956	3,642	29,63	57,13
2	2,32	30,00	350	0,927	0,953	3,131	22,22	58,93
5	2,42	47,24	291	0,880	1,523	5,028	45,15	73,92
7	2,22	58,8	178	0,900	1,00	5,394	52,21	79,05
10	2,77	116	162	0,918	0,783	3,243	121,43	89,38

III.B.3.3. Mécanisme d'inhibition de l'AAR par la méthode (PZC)

L'adsorption des molécules de l'AAR a été étudiée par la méthode du potentiel à zéro charge. La courbe obtenue représente une parabole dont le maximum correspond au potentiel à zéro charge E_{pzc} = -0,500 (V)/Ag/AgCl (**figure III.25**).

La valeur de E_r = +0,05V, ce qui nous permet de conclure que la surface de l'acier est chargée positivement ; ce qui indique que l'adsorption des anions est favorisée.

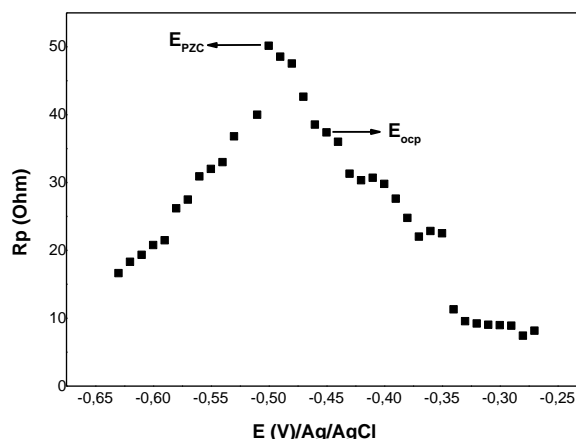


Figure III.25. Variation de la résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de 10% (v/v) AAR.

III.B.3.4. Courbes de polarisation potentiodynamique

La *figure III.26* représente les courbes de polarisation potentiodynamique de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de l'AAR à différentes concentrations, après 2 h d'immersion, à 25°C. Nous constatons que l'augmentation de la concentration de l'AAR fait diminuer les densités de courants anodiques et cathodiques et déplace le potentiel de corrosion vers l'anoblissement par rapport à celui en absence d'inhibiteur. Ce qui nous mène à conclure que l'AAR est un inhibiteur de corrosion de type mixte. La valeur de ΔE ($E_{corr\ inh} - E_{corr\ si} = 27,5\ mV < 85\ mV$), confirme que l'AAR est d'un inhibiteur mixte.

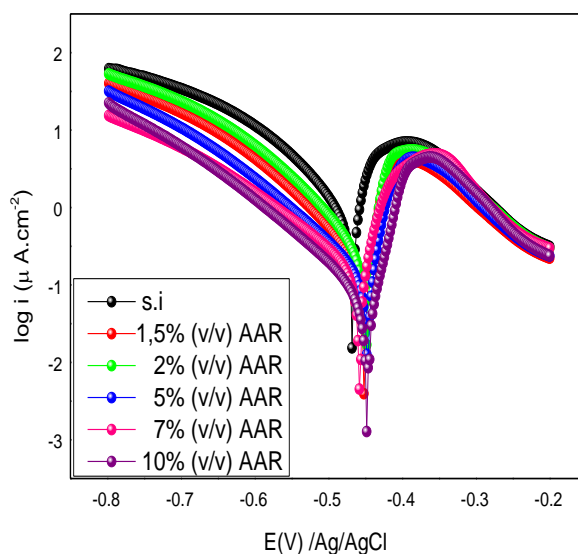


Figure III.26. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, en absence et en présence de l'AAR à différentes concentrations, après 2 h d'immersion, à 25°C.

D'après les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en absence et en présence de l'AAR à différentes concentrations, après 2 h d'immersion ([tableau III.11](#)). Nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'AAR induit la diminution de la densité de courant de corrosion de 1120,27 à 69,160 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ et l'augmentation du potentiel de corrosion de -467,614 à -440,085 (mV/Ag/AgCl), de la résistance de polarisation de 0,02 à 1,606 $\Omega.\text{cm}^{-2}$, et de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 93,83% correspondant à 10%(v/v)AAR. L'AAR est un bon inhibiteur de corrosion de l'AISI 410, dans H₂SO₄ à 0,5 M.

Tableau III.11. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en absence et en présence de l'AAR à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

<i>Paramètres</i> [AAR] % (v/v)	$-E_{corr}$ (Mv)/Ag/AgCl	i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	β_a (Mv.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (Mv.dec ⁻¹)	R_p ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	EI (%)
S.I	467,614	1120,270	57,5	136,7	0,020	-
1,5	451,755	241,222	30,0	119,9	0,043	78,47
2	448,600	230,900	32,6	120,9	0,048	79,39
5	446,747	159,876	31,2	131,1	0,068	85,73
7	444,890	75,450	29,8	114,5	0,182	93,26
10	440,085	69,160	32,9	115,1	1,606	93,83

III.B.4. Isothermes d'adsorption

Les valeurs de la pente et le coefficient de régression (R^2) pour les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, Flory-Huggins et El- Awady *et al.*, sont regroupées dans le [tableau III.12](#).

Les taux de recouvrement de la surface du métal (θ) ont été calculés à partir des impédances électrochimiques aux différentes concentrations de l'AAR, et selon l'[éq.III.1](#).

Tableau III.12. Les isothermes d'adsorption de l'AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en présence de l'AAR.

Isotherme d'adsorption	R^2	Pente
Langmuir	0,988	1,005
Temkin	0,971	0,165
Freundlich	0,994	0,229
Frumkin	0,917	0,814
Flory- Huggins	0,788	-0,994
El-Awady <i>et al.</i>	0,885	0,916

D'après la *figure III.27*, représentant $(\ln \theta)$ en fonction de $(\ln C)$, nous avons obtenu une courbe linéaire, dont le coefficient de régression $R^2=0,994$, est très proche de l'unité, confirmant que l'adsorption de l'AAR dans H_2SO_4 à 0,5M obéit à l'isotherme de Freundlich.

Dans notre étude, $\Delta G_{ads}^\circ = -15,487 \text{ KJ. mol}^{-1}$. Ce qui indique que l'adsorption est spontanée [32] et physisorbée.

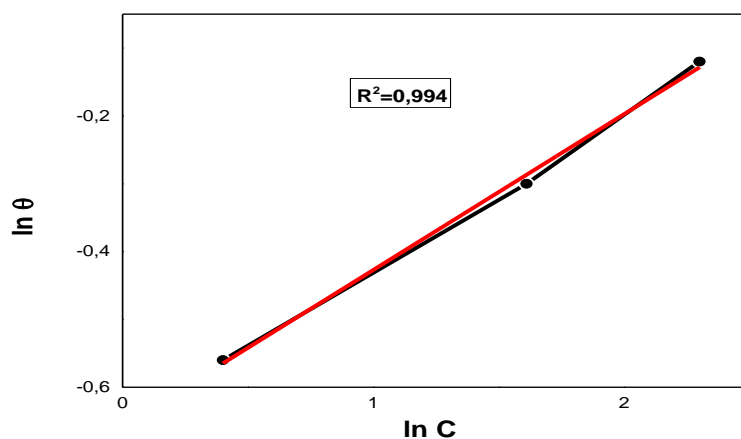


Figure III.27. Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence d'AAR, après 2h d'immersion.

III.B.5. Comparaison entre les différentes méthodes utilisées

D'après les courbes comparatives des efficacités inhibitrices de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0.5M en fonction des concentrations de l'AAR (*figure III.27*), nous observons que l'augmentation de la concentration fait augmenter l'efficacité inhibitrice. Ainsi la meilleure efficacité obtenue par chaque méthode à savoir (PM, SIE et PPD) est de 59,96 ; 89,38 et 93,83% respectivement, correspondant à la concentration de 10%(v/v) AAR.

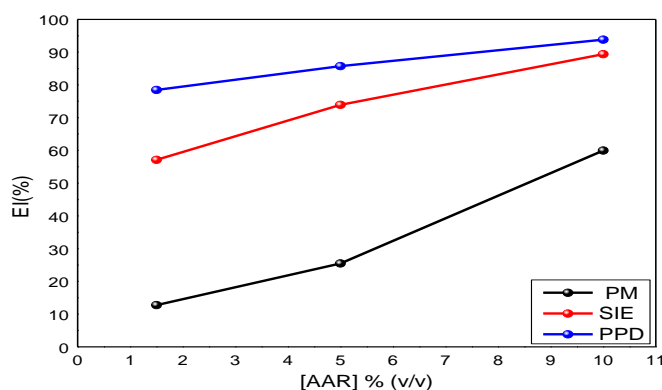


Figure III.28. Influence de la concentration de l'AAR sur l'efficacité inhibitrice par différentes méthodes : (a) PM, (b) SIE et (c) PPD.

III.B.6. Etude morphologique

III.B.6.1. Observations microscopiques par MEB

Les micrographies, obtenues de la surface de l'AISI 410 en présence de 10% (v/v) AAR, après 2h d'immersion à 25°C, sont représentées respectivement dans les *figures III.29*.

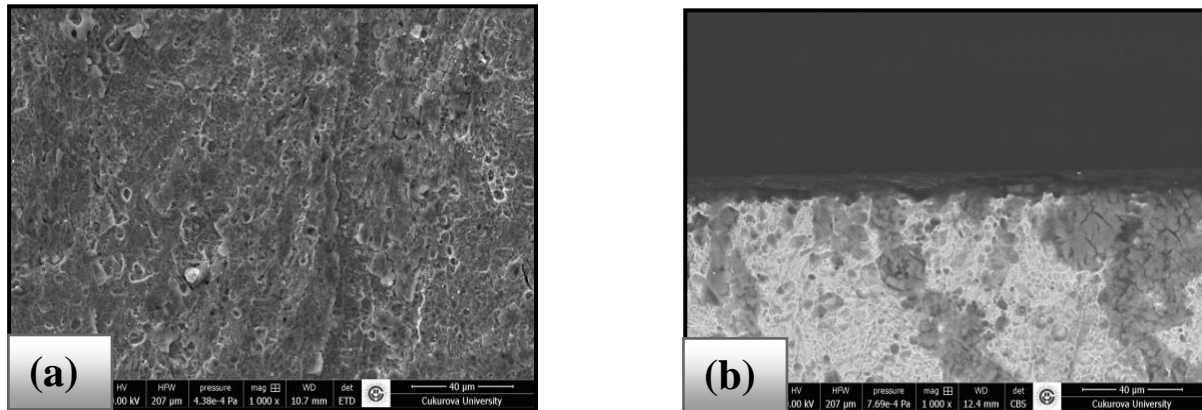


Figure III.29. Micrographies (MEB) de la surface de l'AIS 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en présence de 10% (v/v) AAR (a) Vue de face, et (b) Coupe transversale.

D'après les micrographies MEB (*figures III.29.a* et *III.29.b*), de la surface de l'AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en présence de 10% (v/v) AAR, nous remarquons que le nombre des piqûres a diminué par rapport à celui dans H₂SO₄ à 0,5M (*figures III.11.a* et *III.11.b*) ; ce qui est dû à la présence d'un film inhibiteur.

III.B.6.2. Spectre EDS

Le spectre EDS de la surface examinée après 2h d'immersion dans H₂SO₄ à 0,5M en présence de 10%(v/v) AAR, est représenté dans la *figure III.30*.

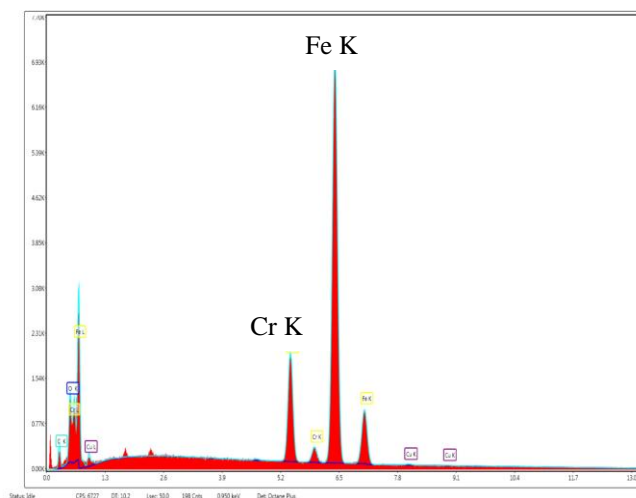


Figure III.30. Spectre EDS en présence de 10% (v/v) AAR, après 2h d'immersion à 25 °C.

Par comparaison des spectres EDS de la surface de l'AISI 410 immergé dans H_2SO_4 à 0,5M, en absence et en présence de 10 % (v/v) AAR (*figure III.13.b* et *figure III.30*), en révélant l'apparition des pics d'oxygène dû à la formation de l'oxyde de fer.

Les pourcentages massiques, des différents éléments formés, sont regroupés dans le *tableau III.13*. Par comparaison avec la composition de l'AISI 410 en absence et en présence de 10% (v/v) d'A.A.R, il y a une diminution des teneurs en O et Cu. L'augmentation de la teneur en Fe, confirme la formation du film protecteur de l'AISI 410 dans le cas de la solution inhibée. Ainsi que l'augmentation de la teneur en C, qui est principalement liée à l'adsorption des molécules organiques de l'inhibiteur sur la surface de l'AISI 410.

Tableau III.13. Analyse EDS (% en poids) de la composition de la surface de l'AISI 410 en absence et en présence de 10% AAR

Eléments (% poids)	C	O	Cu	Si	S	Ca	Cr	Fe
AISI 410 + H_2SO_4 à 0,5M	2,09	13,37	3,96	0,35	2,84	0,14	10,35	66,89
AISI 410 + H_2SO_4 à 0,5M + 10% (v/v) AAR	5,19	3,02	2,99	-	-	-	11,23	77,57

III.B.6.3. Observations microscopiques par AFM

La micrographie AFM de l'acier AISI 410 après 2h d'immersion dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de 10% (v/v) AAR, est représentée dans la *figure III.31*.

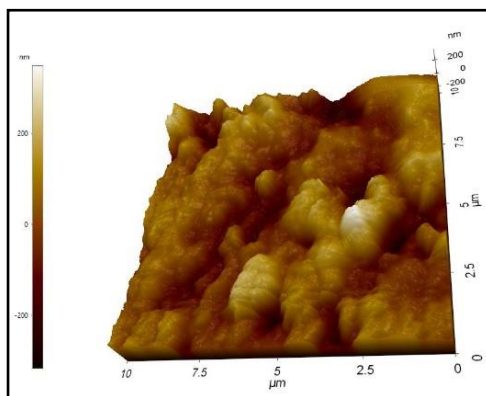


Figure III.31. Micrographie (AFM) de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de 10% (v/v) AAR après 2h d'immersion à 25 °C.

Par comparaison des micrographies (AFM) de la surface de l'AISI 410 en absence et en présence de 10 % (v/v) AAR (*figure III.14.b* et *figure III.31*), nous remarquons la diminution notable du nombre de piqûres par l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier, formant un film inhibiteur, induisant ainsi une diminution de la rugosité de 109,863 nm à 29,154 nm.

III.B.7.Effet de la température

Dans le but de déterminer les paramètres thermodynamiques, nous avons étudié l'effet de la température, en traçant les courbes de polarisation potentiodynamique de l'AISI 410, dans H_2SO_4 à 0,5M, en absence et en présence de 10% (v/v) AAR, après 2h d'immersion aux températures 25, 35 et 45 °C (figure III.32).

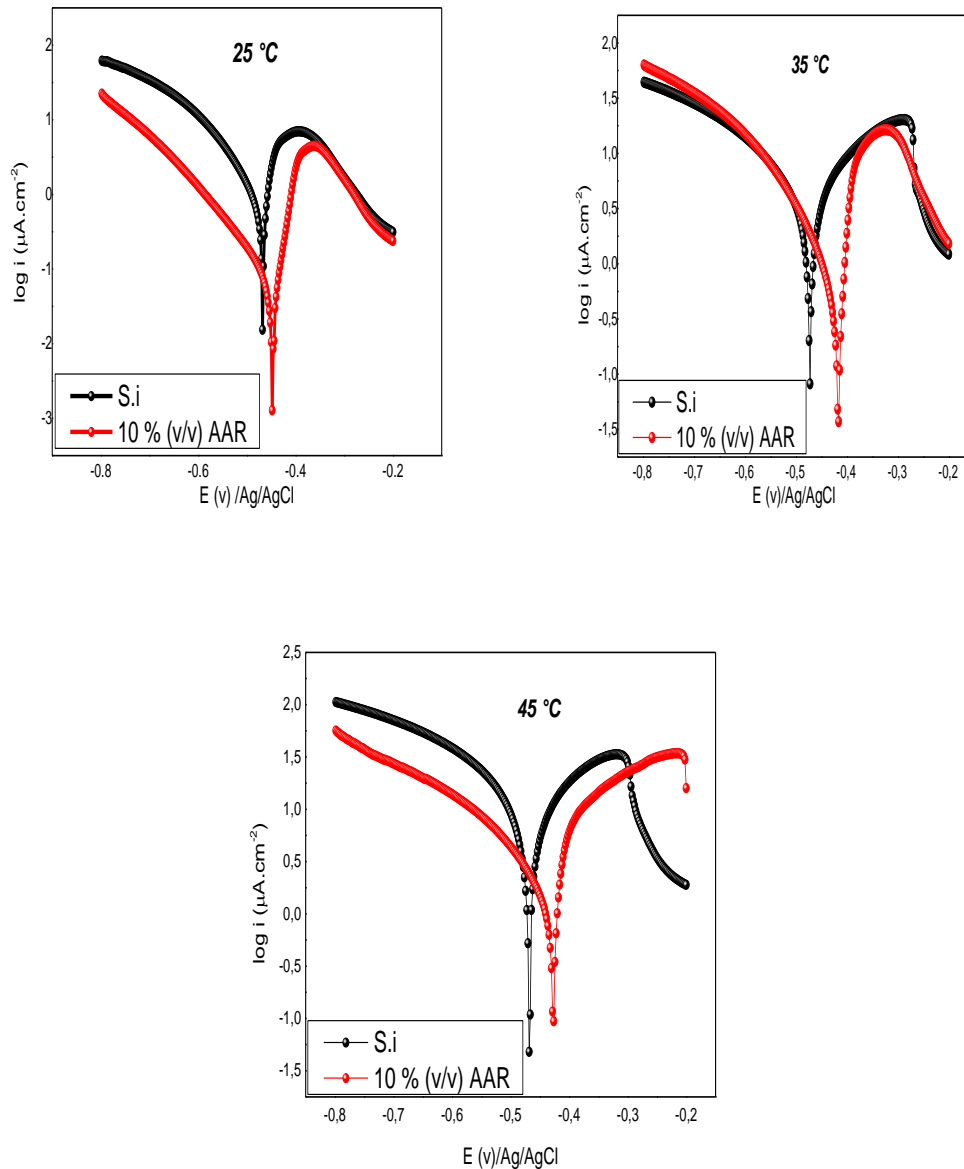


Figure III.32. Effet de la température sur la polarisation de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 10% (v/v) AAR, après 2h d'immersion.

Tableau III.14. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en absence et en présence de 10% (v/v) AAR aux différentes températures et efficacités inhibitrices calculées.

T(°C)	25		35		45	
	S.I	H ₂ SO ₄ à 0,5M + 10%(v/v) AAR	S.I	H ₂ SO ₄ à 0,5M + 10%(v/v) AAR	S.I	H ₂ SO ₄ à 0,5M + 10%(v/v) AAR
E_{corr} (mv)/Ag/AgCl	-467,61	-440,085	-473,057	-417,327	-468,28	-427,137
i_{corr} (μA.cm ⁻²)	1120,27	69,160	4745,181	884,438	14520,96	786,927
β_a (mv.dec ⁻¹)	57,5	32,9	252,7	35,7	298,70	26,6
-β_c (mv.dec ⁻¹)	136,70	115,1	272,7	144,0	287,40	82,2
R_p (Ω.cm ⁻²)	0,02	1,606	0,012	0,100	0,006	0,045
EI (%)	-	93,83	-	41,69	-	48,77

D'après La [figure III.32](#), nous observons la diminution de la densité de courant des branches cathodiques et anodiques, aux températures 25 et 45°C, par rapport à celles en absence ainsi que le déplacement du potentiel de corrosion vers l'anoblissement. Par contre, à 35°C, nous remarquons une légère diminution de la densité de courant de la branche anodique seulement par rapport à celle en absence. Ce qui nous mène à conclure que l'AAR agit mieux à température ambiante (25 °C), et cela a été confirmé par la valeur de son efficacité inhibitrice (93,83%) et sa résistance de polarisation qui a augmenté ([tableau III.14](#)).

III.B.7.1 Calculs des paramètres thermodynamiques

La [figure III.33](#) représente la droite, $\log i_{\text{corr}} = f(1/T)$, de l'AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en absence et en présence de 10%(v/v) AAR.

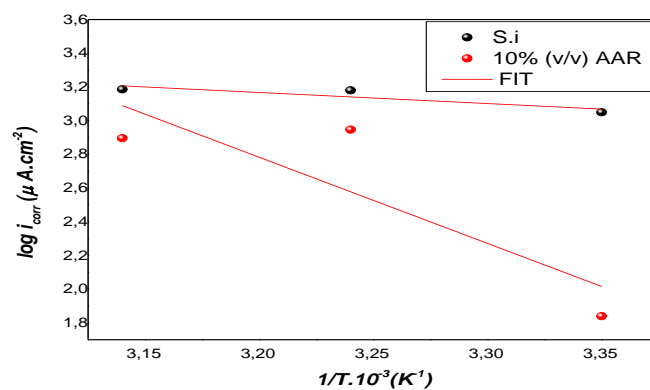


Figure III.33. Droites d'Arrhenius de $\log i_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ de l'AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en absence et en présence de 10%(v/v) AAR.

La **figure III.34** représente la droite $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $(1/T)$, de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 10%(v/v) AAR.

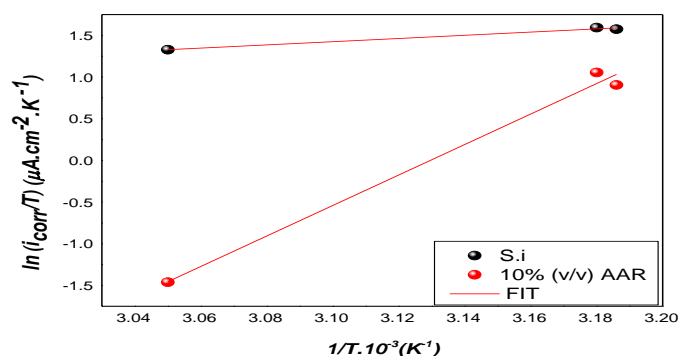


Figure III.34. Droites d'Arrhenius de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 10%(v/v) AAR.

Tableau III.15. Paramètres thermodynamiques et énergie d'activation de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de 10%(v/v) AAR.

Solutions Paramètres	H_2SO_4 à 0,5M	H_2SO_4 à 0,5M +10%(v/v) AAR
$E_a \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	101,011	97,885
$\Delta H_a^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	98,346	-152,074
$\Delta S_a^\circ \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$	143,882	-673,465

D'après le **tableau III.15**, nous observons que la valeur de l'énergie d'activation calculée en présence de 10% (v/v) AAR est inférieure à celle en absence d'inhibiteur. La valeur de l'énergie d'activation (E_a) est connue essentiellement pour déterminer le type de procédé d'adsorption (physisorption ou chimisorption) pour la réaction de corrosion du métal dans différents milieux corrosifs. Une explication du fait que l'énergie d'activation en présence d'AAR est plus petite que celle dans H_2SO_4 , selon Rodovici, cité par Popova *et al.* [33], cela indique un type spécifique d'adsorption des inhibiteurs, les molécules de l'inhibiteur adsorbées bloquent une partie essentielle des sites actifs sur la surface métallique qui est énergétiquement inhomogène. En général, les espèces adsorbées bloquent les sites les plus actifs, c'est-à-dire ceux avec la valeur E_a la plus faible. Ce résultat était compatible avec les résultats d'études antérieures [34,35].

Les valeurs de $\Delta H_a^\circ < 0$ indique que la dissolution de l'acier est exothermique [36]. Les valeurs négatives de ΔS_a° en présence de l'AAR signifient la diminution du désordre moléculaire provoqué par la formation du complexe métal /espèces adsorbées. Cela implique

la diminution de la dissolution de l'acier induisant l'augmentation de l'efficacité inhibitrice [37].

III.B.7.2 Etude morphologique

III.B.7.2.1. Observations microscopiques par MEB

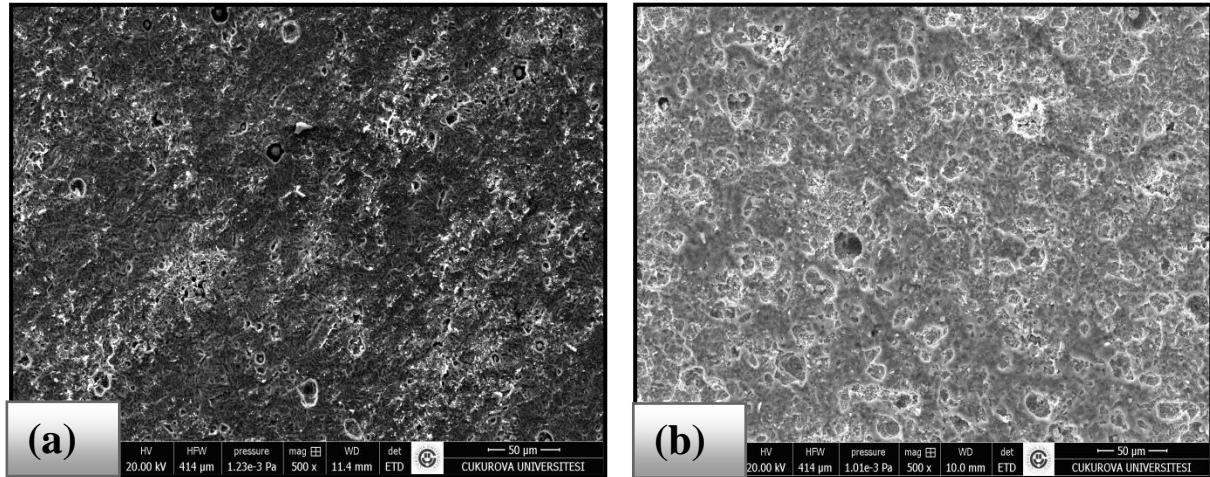


Figure III.35. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de 10% (v/v) AAR, après 2h d'immersion à : (a) 35°C et (b) 45°C

D'après les micrographies MEB *figures III.35.a* et *III.35.b* représentant respectivement la surface de l'acier AISI 410 à 35°C et 45°C, immergé pendant 2h dans H_2SO_4 à 0,5M, en présence de 10% (v/v) AAR. En comparant avec la micrographie (MEB) à 25°C (*figure III.29.a*), nous remarquons l'augmentation de la rugosité de la surface de l'acier, qui est due à la détérioration du film inhibiteur adsorbé sur la surface métallique.

***III.C.
Etude de l'effet inhibiteur de
l'Iodure de Potassium
(KI)***

III.C. Etude de l'effet inhibiteur de l'Iodure de Potassium (KI)

III.C.1. Etude électrochimique

III.C.1.1. Diagrammes d'impédance électrochimique

Les *figures III.36.a, III.36.b* et *III.36.c*, représentent les diagrammes d'impédance électrochimique de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence du KI aux différentes concentrations après 2 h d'immersion, à 25°C.

En représentation de Nyquist (*figure III.36.a*), aux concentrations (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} M), nous remarquons la présence d'une seule boucle capacitive, dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration du KI. Par contre à la concentration 10^{-4} M, nous avons deux boucles, la première capacitive, suivie d'une inductive.

D'après la représentation de Bode en fonction de l'angle de phase (*figure III.36.b*), nous constatons la présence d'une seule constante de temps liée à des demi-cercles capacitifs.

D'après la représentation de Bode en fonction du module (*figure III.36.c*), nous remarquons que l'augmentation de la concentration du KI favorise l'augmentation de la résistance de polarisation. Ce qui confirme les résultats obtenus en représentation de Nyquist.

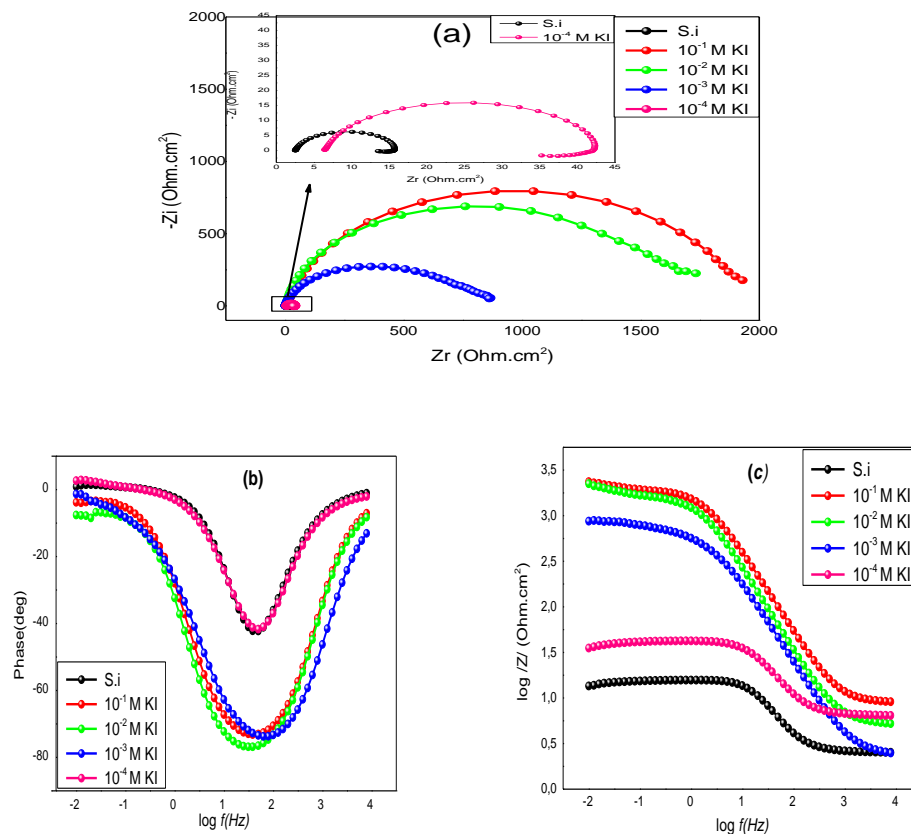


Figure III. 36. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence du KI aux différentes concentrations après 2 h d'immersion, à 25°C : (a)Nyquist; (b) Bode en fonction de l'angle de phase; et (c) Bode en fonction du module.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été bien ajustés avec les circuits électriques équivalents: $R_1 + (CPE_{dl} / R_2)$ et $R_1 + CPE_{dl} / (R_2 + L_1 / R_3)$ (figure III.37).

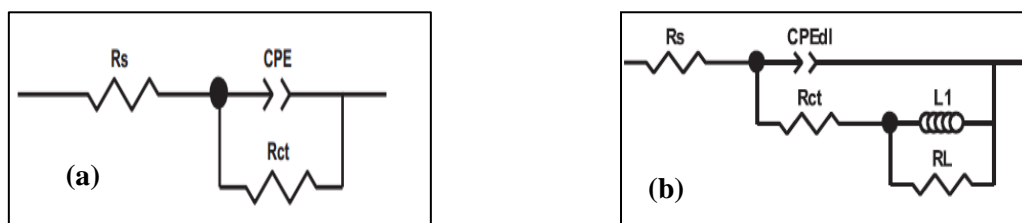


Figure III.37. Circuits électriques équivalents : (a) en présence du KI à $10^{-1}, 10^{-2}$ et 10^{-3} M, (b) en absence et en présence du KI à 10^{-4} M.

Le circuit électrique équivalent simulé (figure III.37.a) est constitué d'une résistance d'électrolyte ($R_s = R_1$) en série avec un élément à phase constante (CPE_{dl}) en parallèle avec une résistance de transfert de charge ($R_{tc} = R_2$).

Le circuit électrique équivalent simulé (figure III.37.b) est constitué d'une résistance d'électrolyte ($R_s = R_1$) en série avec un élément à phase constante (CPE_{dl}) en parallèle avec une résistance de transfert de charge ($R_{ct} = R_2$) et une induction ($L = L_1$) et cette dernière en parallèle avec une résistance d'induction ($R_L = R_3$).

Le tableau III.16 représente les paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence du KI aux différentes concentrations, après 2 h d'immersion.

D'après le tableau III.16, nous remarquons que l'augmentation de la concentration du KI induit dans un premier temps, la diminution de la capacité de la double couche (CPE_{dl}) à l'interface métal – électrolyte de $(845 \text{ à } 64) \cdot 10^{-6} \mu F \cdot cm^{-2}$, et en deuxième temps, l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) de 12,32 à $1924 \Omega \cdot cm^{-2}$, ainsi que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice (EI%) jusqu' à 99,36% obtenue à 10^{-1} M KI.

Tableau III.16. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence du KI aux différentes concentrations, après 2 h d'immersion et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres [KI] (M)	R_s ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	R_{tc} ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	CPE_{dl} $10^{-6}(\mu F \cdot cm^{-2})$	n	L (H)	R_L ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	R_p ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	EI (%)
S.I	2,530	12,32	845	0,946	1,790	1,012	13,54	/
10^{-4}	6,245	32,64	351	0,921	5,184	4,026	35,58	62,25
10^{-3}	2,400	749,8	187	0,804	/	/	/	98,35
10^{-2}	5,144	1621	85	0,904	/	/	/	99,24
10^{-1}	8,982	1924	64	0,881	/	/	/	99,36

III.C.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamique

D'après les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, en absence et en présence du KI aux différentes concentrations, après 2 h d'immersion (*figure III.38*). Nous remarquons que la diminution des densités de courant anodiques et cathodiques, ainsi que le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives par rapport à celui en absence d'inhibiteur, suite à l'augmentation de la concentration du KI. Ce qui nous mène à conclure que le KI est un inhibiteur de corrosion de type mixte. La valeur de ΔE ($E_{corr\ inh} - E_{corr\ si} = 83,8\text{ mV} < 85\text{mV}$), confirme que l'iodure de potassium est d'un inhibiteur mixte.

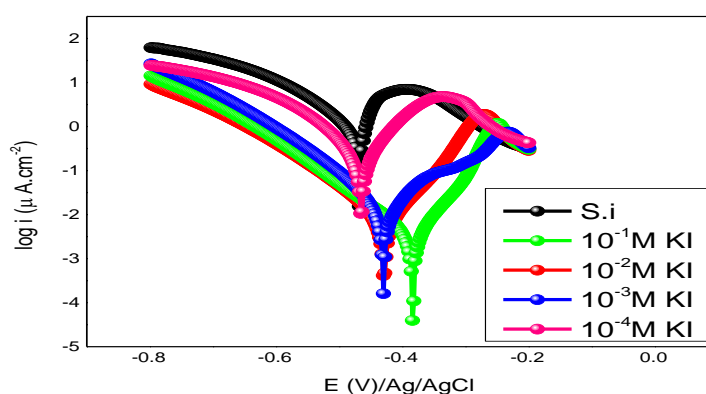


Figure III.38. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, en absence et en présence du KI aux différentes concentrations, après 2 h d'immersion, à 25°C.

D'après les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence du KI aux différentes concentrations, après 2 h d'immersion (*tableau III.17*). Nous remarquons que l'augmentation de la concentration du KI fait augmenter le potentiel de corrosion de -467,61 à -383,81 (mV)/Ag/AgCl, et la résistance de polarisation, de 0,02 à 105,71 $\Omega.cm^{-2}$, ainsi que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 99,92% correspondant à $10^{-1}M$, et elle fait diminuer la densité de courant de corrosion de 1120,27 à 0,88 $\mu A.cm^{-2}$.

Tableau III.17. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en absence et en présence du KI aux différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

<i>Paramètres</i> [KI] (M)	$-E_{corr}$ (mV)/Ag/AgCl	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	β_a (mV.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	R_p ($\Omega.cm^{-2}$)	IE (%)
S.I	467,61	1120,27	57,50	136,70	0,02	-
10^{-4}	464,83	154,13	64,70	71,80	0,10	86,24
10^{-3}	430,35	2,80	29,10	23,90	2,04	99,75
10^{-2}	428,81	1,67	23,50	25,50	3,18	99,85
10^{-1}	383,81	0,88	24,80	27,30	105,71	99,92

III.D.
Etude de l'effet synergique de
l'OFI et le KI

III.D. Etude de l'effet synergique de l'OFI et le KI

III.D.1. Etude électrochimique

III.D.1.1. Diagrammes d'impédance électrochimique

Les *figures III.39.a, III.39.b* et *III.39.c*, représentent les diagrammes d'impédance électrochimique de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de la synergie d'OFI à différentes concentrations avec le KI à 10^{-4}M , après 2 h d'immersion, à 25°C .

En représentation de Nyquist (*figure III.39.a*), nous observons la présence de deux boucles, la première capacitive, dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration de l'OFI, suivie d'une inductive.

D'après la représentation de Bode en fonction de l'angle de phase (*figure III.39.b*), nous constatons la présence d'une seule constante de temps liée à des demi-cercles capacitifs.

La représentation de Bode en fonction du module (*figure III.39.c*), montre que la synergie de l'OFI à différentes concentrations avec le KI à 10^{-4}M fait augmenter la résistance de polarisation par rapport à celle en absence.

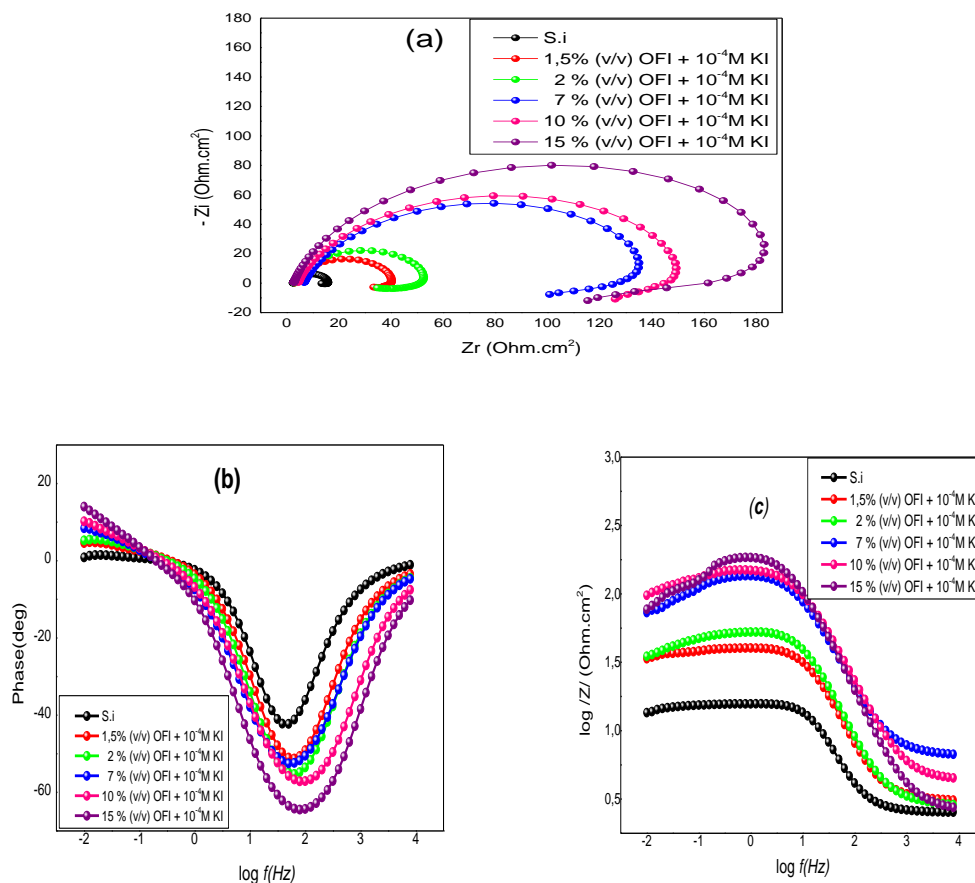


Figure III.39. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de la synergie, après 2 h d'immersion, à 25°C : (a)Nyquist; (b) Bode en fonction de l'angle de phase; et (c) Bode en fonction du module.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été bien ajustés avec le circuit électrique équivalent: $R_1 + CPE_{dl} / (R_2 + L_1 / R_3)$ (figure III.40).

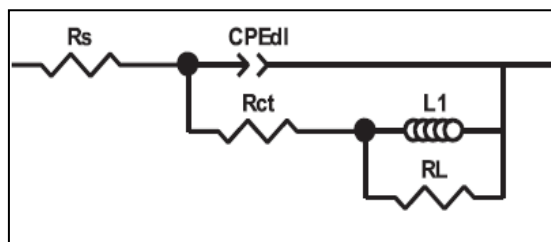


Figure III.40. Circuit électrique équivalent en absence et en présence de la synergie (OFI+ KI à $10^{-4}M$).

Le tableau III.18 représente les paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de la synergie OFI à différentes concentrations avec le KI à $10^{-4}M$, après 2 h d'immersion.

D'après les paramètres électrochimiques, nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'OFI en présence du KI à $10^{-4}M$, induit dans un premier temps, la diminution de la capacité de la double couche $(CPE)_{dl}$ à l'interface métal – électrolyte de $(845 \text{ à } 173)10^{-6} \mu F.cm^{-2}$, et en deuxième temps, l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) de 12,32 à $170,70 \Omega.cm^{-2}$, ainsi que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice (EI%) jusqu' à 92,78% obtenue à 15%(v/v)OFI + KI à $10^{-4}M$. L'augmentation des valeurs de R_{tc} est attribuée à l'amélioration de l'adsorption accrue de l'OFI à la surface du métal en raison de l'effet de synergie par les ions iodures. Cette co-adsorption conduit à l'augmentation du taux de recouvrement induisant ainsi l'amélioration de l'efficacité inhibitrice [38]. La diminution de la $(CPE)_{dl}$ peut être liée à une diminution de la constante diélectrique locale et / ou une augmentation de l'épaisseur de la couche formée à la surface de l'acier, par suite de la substitution des molécules d'eau initialement adsorbées sur la surface par les molécules de l'OFI et les ions iodures [39].

Tableau III.18. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence des synergies, après 2 h d'immersion et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres		R_s ($\Omega.cm^{-2}$)	R_{tc} ($\Omega.cm^{-2}$)	CPE_{dl} 10^{-6} ($\mu F.cm^{-2}$)	n	L (H)	R_L ($\Omega.cm^{-2}$)	R_p ($\Omega.cm^{-2}$)	EI (%)
Synergies									
[OFI] (% (v/v))	[KI] (M)								
S.I		2,53	12,32	845	0,946	1,790	1,012	13,54	/
$1,5 + 10^{-4}$		3,09	35,27	413	0,913	1,496	2,958	27,29	65,07
$2 + 10^{-4}$		2,85	45,96	363	0,920	1,954	4,763	43,15	73,19
$7 + 10^{-4}$		6,70	119,10	279	0,830	5,012	10,30	94,80	89,65
$10 + 10^{-4}$		4,44	141,00	192	0,855	5,663	24,51	122,880	91,26
$15 + 10^{-4}$		2,68	170,70	173	0,908	6,658	25,79	110,404	92,78

III.D.1.2. Mécanisme d'inhibition de la synergie (OFI+KI) par la méthode (PZC)

L'adsorption de la synergie (15%(v/v) OFI + KI à 10^{-4} M) a été étudiée par la méthode du potentiel à zéro charge. La courbe obtenue représente une parabole dont le maximum correspond au potentiel à zéro charge $E_{pzc} = -0,456$ (V)/Ag/AgCl (*figure III.41*).

La valeur de $E_r = +0,02$ V, ce qui nous permet de conclure que la surface de l'acier est chargée positivement ; ce qui indique que l'adsorption des anions est favorisée.

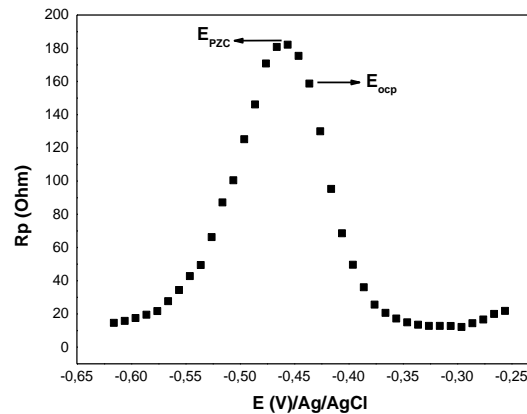


Figure III.41. Résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de 15% (v/v) OFI + KI à 10^{-4} M.

- **Paramètre de synergie (s)**

Le paramètre de synergie (s) a été calculé par la relation d'Aramaki et Hackerman (l'équation. II.22).

La valeur du paramètre de synergie est inférieure à l'unité ($s=0,8329$). Ceci indique que la synergie est compétitive [40].

III.D.1.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

D'après la *figure III.42*, représentant les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, en présence de la synergie de l'OFI aux différentes concentrations en présence du KI à 10^{-4} M, après 2 h d'immersion. Nous observons que l'augmentation de la concentration de l'OFI, fait diminuer les densités de courants anodiques et cathodiques et déplace le potentiel de corrosion vers l'anoblissement par rapport à celui en absence d'inhibiteur. Ce qui nous mène à conclure que la synergie (OFI + KI) est un inhibiteur de corrosion de type mixte. La valeur de ΔE ($E_{corr\ inh} - E_{corr\ si} = 38,08$ mV < 85mV), confirme que la synergie (OFI+ KI) agit comme un inhibiteur mixte.

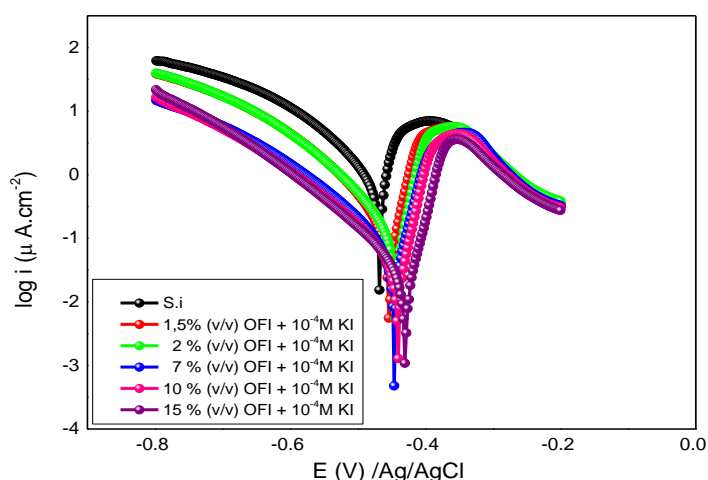


Figure III.42. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, après 2 h d'immersion en présence de la synergie (OFI+ KI à 10^{-4}M).

D'après les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de la synergie (OFI+ KI à 10^{-4}M), après 2 h d'immersion ([tableau III.19](#)), nous observons que l'augmentation de la concentration de l'OFI fait augmenter, le potentiel de corrosion de -467,61 à -429,53 (mV)/Ag/AgCl, la résistance de polarisation de 0,02 à 0,63 $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ et l'efficacité inhibitrice jusqu'à 99,26% obtenue à 15%(v/v)OFI + 10^{-4}M KI, et fait diminuer la densité de courant de corrosion de 1120,27 à 8,30 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Donc, la synergie (OFI + KI à 10^{-4}M), dans H_2SO_4 à 0,5 M inhibe bien le processus de corrosion de l'acier AISI 410.

Tableau III.19. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, en présence de la synergie (OFI+ KI à 10^{-4}M) et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres		$-E_{corr}$ (mV)/Ag/AgCl	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	β_a (mV.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	EI (%)
Synergies							
[OFI] (%(v/v))	[KI] (M)						
S.I		467,61	1120,27	57,50	136,70	0,02	-
$1,5 + 10^{-4}$		453,50	27,70	15,90	19,40	0,14	97,53
$2 + 10^{-4}$		443,09	23,43	14,70	20,00	0,16	97,90
$7 + 10^{-4}$		445,94	13,34	18,20	23,70	0,33	98,80
$10 + 10^{-4}$		440,63	9,29	15,90	21,10	0,42	99,17
$15 + 10^{-4}$		429,53	8,30	19,80	31,40	0,63	99,26

III.D.2. Isothermes d'adsorption

Les valeurs de la pente et le coefficient de régression (R^2) pour les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, Flory-Huggins et El- Awady *et al.*, sont regroupées dans le [tableau III.20](#).

Les taux de recouvrement de la surface du métal (θ) ont été calculés à partir des impédances électrochimiques, aux différentes concentrations de l'OFI en synergie avec le KI à $10^{-4}M$, et selon l'[éq.III.1](#).

Tableau III.20. Modélisation des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M par différentes isothermes d'adsorption : en présence de la synergie (OFI + KI à $10^{-4}M$).

Isotherme d'adsorption	R^2	Pente
Langmuir	0,999	1,0260
Temkin	0,905	5,3803
Freundlich	0,978	1,2456
Frumkin	0,977	0,4567
Flory- Huggins	0,879	1,3890
El-Awady <i>et al.</i>	0,987	0,6753

D'après la [figure III.43](#), représentant (C_{inh} / θ) en fonction de (C_{inh}) , nous avons obtenu une courbe linéaire, dont le coefficient de régression $R^2=0,999$, est très proche de l'unité, confirmant que l'adsorption de la synergie (OFI + KI à $10^{-4}M$) obéit à l'isotherme de Langmuir.

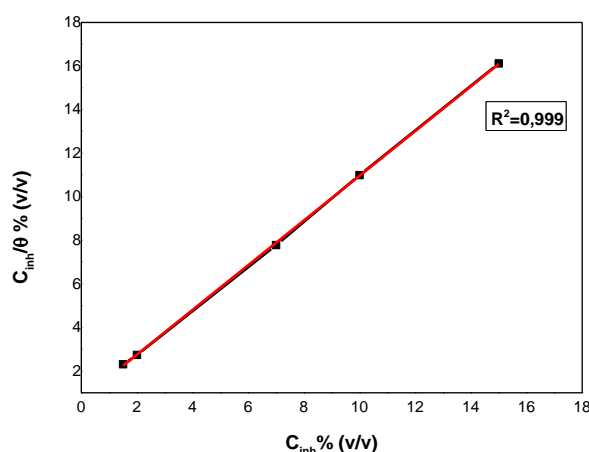


Figure III.43. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, après 2h d'immersion en synergie (OFI + KI à $10^{-4}M$).

Dans notre étude, en présence de la synergie (OFI + KI à 10^{-4}M), $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -17,99 \text{ kJ. mol}^{-1}$. Ce qui indique que l'adsorption des deux inhibiteurs en synergie est spontanée et de type physisorbé [41].

III.D.3. Etude morphologique

III.D.3.1. Observations microscopiques par MEB

Les micrographies de la surface de l'AISI 410, en présence de la synergie (15%(v/v) OFI + KI à 10^{-4}M), après 2h d'immersion à 25°C , sont représentées respectivement dans les (figures III.44.a et III.44.b).

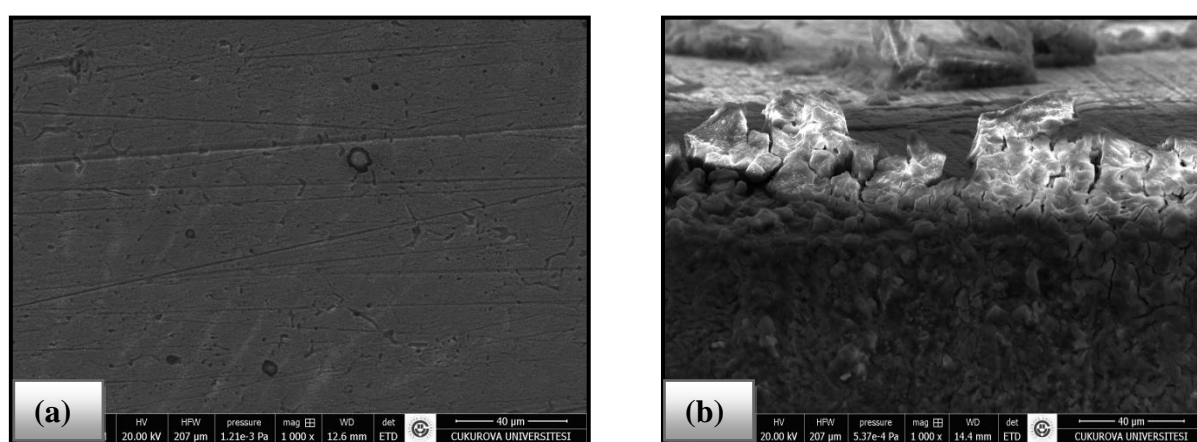


Figure III.44. Micrographies MEB de la surface de l'AISI 410 en présence de la synergie (15%(v/v) OFI + KI à 10^{-4}M) : (a) vue de face, (b) coupe transversale.

D'après les micrographies MEB (figures III.44.a et III.44.b), nous observons que la présence de la synergie (15%(v/v) OFI + KI à 10^{-4}M), diminue davantage le nombre de piqûres à la surface de l'acier et confirme la présence d'un film protecteur, par rapport à celles attaquées par H_2SO_4 à 0,5M (figures III.11.a et III.11.b) et inhibées de 15%(v/v) OFI (figures III.12.a et III.12.b).

III.D.3.2. Spectre EDS

Le spectre EDS de la surface examinée après 2h d'immersion dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de la synergie (15%(v/v) OFI + KI à 10^{-4}M), est représenté dans la figure III.45.

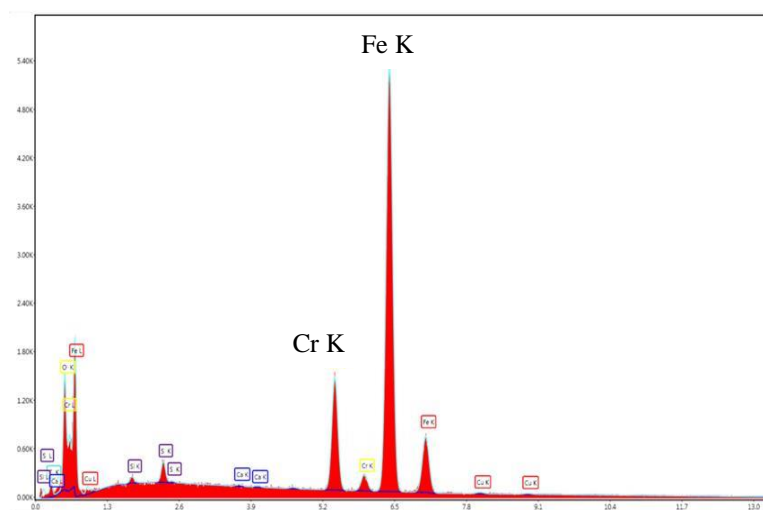


Figure III.45. Spectre EDS en présence de la synergie (15% (v/v) OFI + KI à 10^{-4} M).

La comparaison des spectres EDS de la surface de l'AISI 410 en absence et en présence de la synergie (15% (v/v) OFI + KI à 10^{-4} M) (*figure III.13.b* et *figure III.45*), révèle l'apparition des pics d'oxygène dû à la formation de l'oxyde de fer.

Les pourcentages massiques des différents éléments de la surface de l'acier AISI 410, dans les différents milieux à savoir : AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, dans la solution corrosive avec 15% (v/v) d'OFI, et dans la solution corrosive avec la synergie (15% (v/v) OFI + KI à 10^{-4} M), sont regroupés dans le *tableau III.21*. A partir duquel, nous remarquons l'augmentation de la teneur en Cr et Fe dans les différentes solutions corrosives, avec un maximum obtenu en synergie, ce qui confirme la présence d'un film inhibiteur. La présence de l'OFI seul a fait augmenter la teneur en carbone, qui est due à l'adsorption de ses molécules organiques, alors qu'en présence de la synergie, la teneur en carbone a diminué à cause de l'adsorption compétitive entre l'OFI et le KI. Pour ce qui est de la diminution des teneurs en O, Cu, Si, et S, elle est peut être du à la formation du film inhibiteur.

Tableau III.21. Analyses EDS (% en poids) de la composition de la surface AISI 410 dans les différents milieux corrosifs.

Eléments (% poids) Milieu	C	O	Cu	Si	S	Ca	Cr	Fe
AISI 410 + H_2SO_4 à 0,5M	2,09	13,37	3,96	0,35	2,84	0,14	10,35	66,89
AISI 410 + H_2SO_4 à 0,5M + 15% (v/v) OFI	3,67	6,64	2,73	0,32	1,1	0,07	10,97	74,49
AISI 410 + H_2SO_4 à 0,5M + (15% (v/v) OFI + KI à 10^{-4} M)	3,25	6,19	1,6	0,28	0,93	0,14	19,94	76,67

III.D.3.3. Observations microscopiques par AFM

La micrographie AFM de l'acier AISI 410 après 2h d'immersion dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de la synergie (15%(v/v) OFI + KI à 10^{-4}M), est représentée dans la [figure III.46](#).

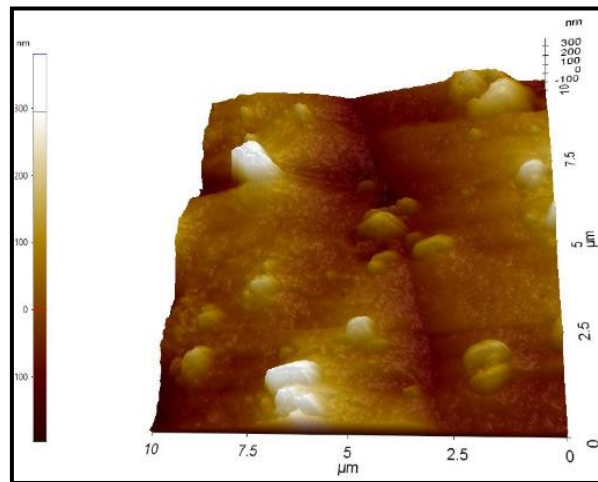


Figure III.46. Micrographie AFM de la surface l'AISI 410 en présence de la synergie (15%(v/v) OFI + KI à 10^{-4}M).

En comparant les micrographies (AFM) de la surface de l'AISI 410 attaquée par H_2SO_4 à 0,5M et inhibée par 15%(v/v) OFI ([figure III.14.b](#) et [figure III.14.c](#)), avec celle en présence de la synergie (15%(v/v) OFI + KI à 10^{-4}M) ([figure III. 46](#)), nous remarquons que la surface devient plus lisse et moins rugueuse (diminution de R_a de 35,127nm en présence d'OFI seul à 22,968nm en présence de la synergie) et une diminution notable du nombre de piquêtes.

III.E.
Etude de l'effet synergique
de l'AAR et le KI

III.E. Etude de l'effet synergique de l'AAR et le KI

III.E.1. Etude électrochimique

III.E.1.1. Diagrammes d'impédance électrochimique

Les *figures III.47.a, III.47.b* et *III.47.c*, représentent les diagrammes d'impédance électrochimique de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de la synergie d'AAR aux différentes concentrations avec le KI à $10^{-4}M$, après 2 h d'immersion, à $25^\circ C$.

En représentation de Nyquist (*figure III.47.a*), nous observons la présence de deux boucles, la première capacitive, suivie d'une inductive.

D'après la représentation de Bode en fonction de l'angle de phase (*figure III.47.b*), nous constatons la présence d'une seule constante de temps liée à des demi-cercles capacitifs.

La représentation de Bode en fonction du module (*figure III.47.c*), montre que la synergie de l'AAR aux différentes concentrations avec le KI à $10^{-4}M$ fait augmenter la résistance de polarisation par rapport à celle en absence.

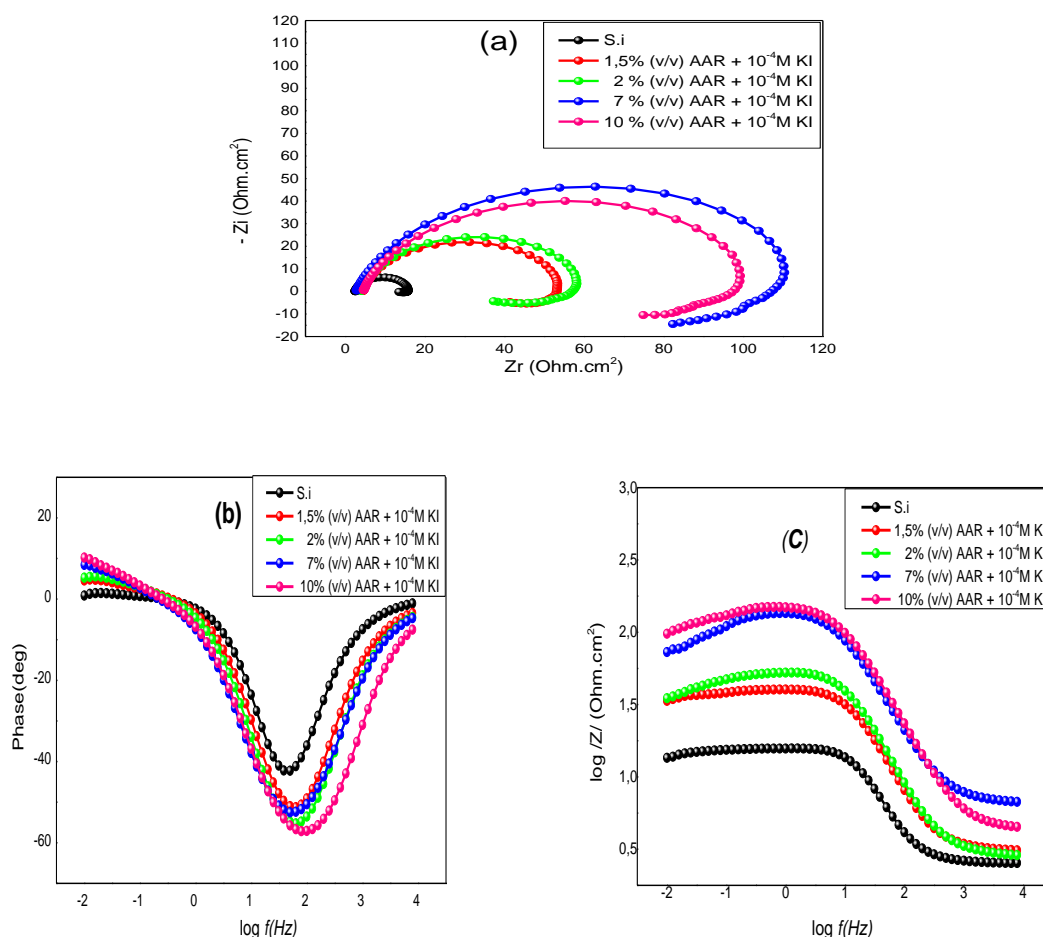


Figure III.47. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de la synergie, après 2 h d'immersion, à $25^\circ C$: (a)Nyquist; (b) Bode en fonction de l'angle de phase; et (c) Bode en fonction du module.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été bien ajustés avec le circuit électrique équivalent: $R_s + CPE_{dl} / (R_{ct} + L_1 / R_L)$ (figure III.48).

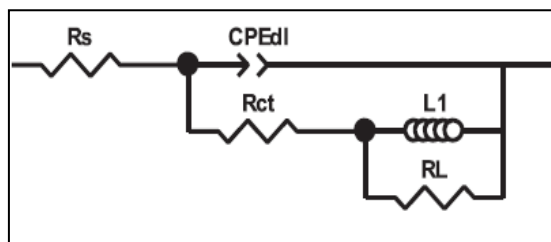


Figure III.48. Circuit électrique équivalent en absence et en présence de la synergie (AAR+ KI à $10^{-4}M$).

Le tableau III.22 représente les paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de la synergie d'AAR aux différentes concentrations avec le KI à $10^{-4}M$, après 2 h d'immersion.

D'après les paramètres électrochimiques, nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'AAR en présence du KI à $10^{-4}M$, induit dans un premier temps, la diminution de la capacité de la double couche $(CPE)_{dl}$ à l'interface métal – électrolyte de $(845 \text{ à } 191)10^{-6} \mu F.cm^{-2}$, et en deuxième temps, l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) de 12,32 à $100,4 \Omega.cm^{-2}$, ainsi que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice (EI%) jusqu'à 87,73% obtenue à 7%(v/v) AAR + KI à $10^{-4}M$.

En conclusion, l'ajout du KI, fait augmenter le diamètre des demi-cercles de Nyquist, donc augmente la valeur R_{tc} et diminue la vitesse de corrosion, ce qu'indique l'adsorption de l'AAR.

À faible concentration d'inhibiteur, la plupart des ions s'adsorbent sur des sites anodiques actifs. Cependant, à haute concentration, les ions restants vont bloqués d'autres sites de l'acier; par conséquent, la catégorie d'inhibition dans cette condition appartient au blocage géométrique [18-20]. Donc, la synergie avec des faibles concentrations d'AAR et du KI, donne une meilleure efficacité.

Tableau III.22. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, en présence de la synergie (AAR + KI à $10^{-4}M$), après 2 h d'immersion et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres		R_s ($\Omega.cm^{-2}$)	R_{tc} ($\Omega.cm^{-2}$)	CPE_{dl} $10^{-6}(\mu F.cm^{-2})$	n	L (H)	R_L ($\Omega.cm^{-2}$)	R_p ($\Omega.cm^{-2}$)	EI (%)
Synergie									
[A.A.R] (% (v/v))	[KI] (M)								
S.I		2,530	12,32	845	0,946	1,790	1,012	13,54	/
$1,5 + 10^{-4}$		4,388	42,46	426	0,911	1,060	6,879	40,20	70,98
$2 + 10^{-4}$		4,041	51,45	410	0,875	1,665	5,831	37,33	76,05
$7 + 10^{-4}$		2,823	100,4	191	0,902	4,671	9,524	81,99	87,73
$10 + 10^{-4}$		4,577	89,9	203	0,850	1,832	12,940	78,31	86,30

III.E.1.2. Mécanisme d'inhibition de la synergie (AAR+KI) par la méthode (PZC)

L'adsorption de la synergie (7%(v/v) AAR + KI à 10^{-4} M) a été étudiée par la méthode du potentiel à zéro charge. La courbe obtenue représente une parabole dont le maximum correspond au potentiel à zéro charge $E_{pzc} = -0,450$ (V)/Ag/AgCl (*figure III.49*).

La valeur de $E_r = +0,01$ V, ce qui nous permet de conclure que la surface de l'acier est chargée positivement ; ce qui indique que l'adsorption des anions est favorisée.

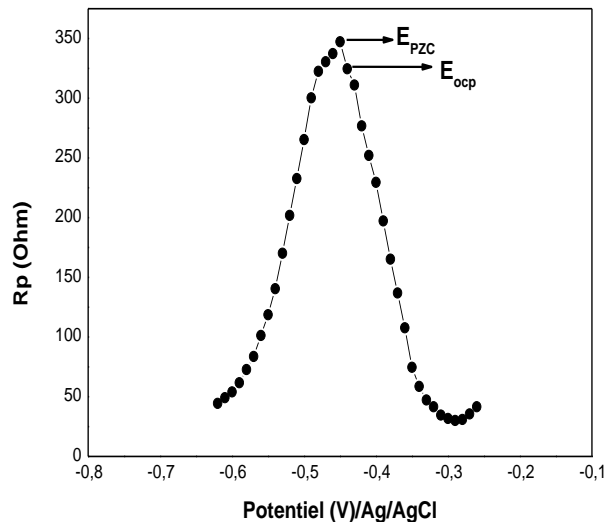


Figure III.49. Résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de 7 %(v/v) AAR + KI à 10^{-4} M.

- **Paramètre de synergie (s)**

La valeur du paramètre de synergie est inférieure à l'unité ($s=0,2927$). Ceci indique que la synergie est compétitive.

III.E.1.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

D'après la *figure III.50*, représentant les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, en présence de la synergie de l'AAR aux différentes concentrations en présence du KI à 10^{-4} M, après 2 h d'immersion. Nous observons que l'augmentation de la concentration de l'AAR, fait diminuer les densités de courants anodiques et cathodiques et déplace le potentiel de corrosion vers l'anoblissement par rapport à celui en absence d'inhibiteur. Ce qui nous mène à conclure que la synergie (AAR + KI) est un inhibiteur de corrosion de type mixte. La valeur de ΔE ($E_{corr\ inh} - E_{corr\ si} = 25,044$ mV < 85 mV), confirme que la synergie (AAR+ KI) agit comme un inhibiteur mixte.

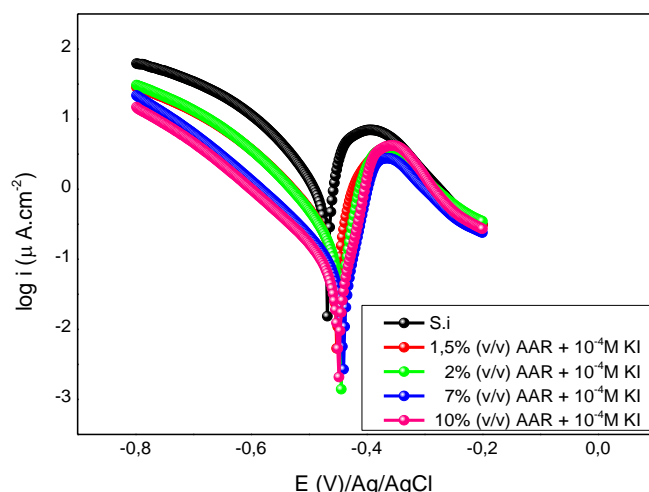


Figure III.50. Courbes de polarisation potentiodynamique de l’acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M, après 2 h d’immersion en présence de la synergie (AAR+ KI à 10⁻⁴M).

D’après les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l’acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en absence et en en présence de la synergie (AAR+ KI à 10⁻⁴M), après 2 h d’immersion (**tableau III.23**), nous observons que l’augmentation de la concentration de l’AAR fait augmenter, le potentiel de corrosion de -467,61 à -441,001 (mV)/Ag/AgCl, la résistance de polarisation de 0,02 à 0,34 Ω.cm⁻² et l’efficacité inhibitrice jusqu’à 99,21% obtenue à 7%(v/v)AAR + 10⁻⁴M KI, et fait diminuer la densité de courant de corrosion de 1120,27 à 8,85 (μA.cm⁻²).

Donc, la synergie (AAR + KI à 10⁻⁴M), dans H₂SO₄ à 0,5 M inhibe bien le processus de corrosion de l’acier AISI 410.

Tableau III.23. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l’acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M, en présence de la synergie (AAR+ KI à 10⁻⁴M) et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres		<i>- E_{corr}</i> (mV)/Ag/AgCl	<i>i_{corr}</i> (μA.cm ⁻²)	<i>β_a</i> (mV.dec ⁻¹)	<i>-β_c</i> (mV.dec ⁻¹)	<i>R_p</i> (Ω.cm ⁻²)	<i>EI</i> (%)
Synergie							
[AAR] (%(v/v))	[KI] (M)						
S.I		467,614	1120,27	57,50	136,70	0,02	-
1,5 + 10 ⁻⁴		452,206	44,940	16.20	26,7	0,09	95,99
2 + 10 ⁻⁴		443,694	19,369	12.60	16,3	0,16	98,27
7 + 10 ⁻⁴		441,001	8,850	13.20	14,5	0,34	99,21
10 + 10 ⁻⁴		442,570	15,480	24.20	29,00	0,37	98,62

III.E.2. Isothermes d'adsorption

Les valeurs de la pente et le coefficient de régression (R^2) pour les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, Flory-Huggins et El- Awady *et al.*, sont regroupées dans le [tableau III.24](#).

Les taux de recouvrement de la surface du métal (θ) ont été calculés à partir des impédances électrochimiques, aux différentes concentrations de l'AAR en synergie avec le KI à 10^{-4} M, et selon l'[éq.III.1](#).

Tableau III.24. Modélisation des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M par différentes isothermes d'adsorption : en présence de la synergie (AAR + KI à 10^{-4} M).

Isothermes d'adsorption	R^2	Pente
Langmuir	0,998	1,1105
Temkin	0,881	0,0835
Freundlich	0,918	0,1152
Frumkin	0,877	1,3556
Flory- Huggins	0,789	0,8345
El-Awady <i>et al.</i>	0,885	1,5678

D'après la [figure III.51](#), représentant (C_{inh} / θ) en fonction de (C_{inh}) , nous avons obtenu une courbe linéaire, dont le coefficient de régression $R^2=0,998$, est très proche de l'unité, confirmant que l'adsorption de la synergie (AAR + KI à 10^{-4} M) obéit à l'isotherme de Langmuir.

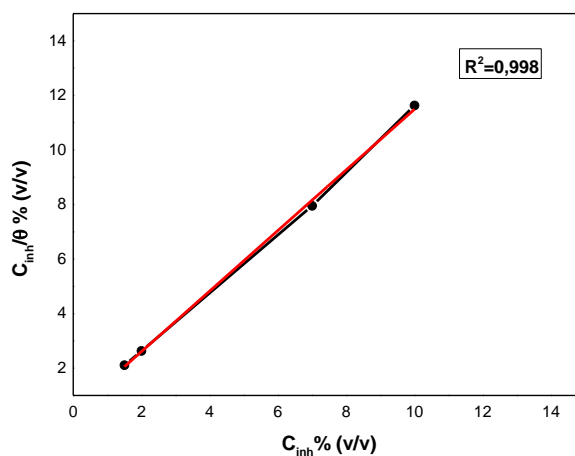


Figure III.51. Isothermes d'adsorptions de Langmuir de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, après 2h d'immersion en synergie (AAR + KI à 10^{-4} M).

Dans notre étude, en présence de la synergie (AAR + KI à 10^{-4}M), $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -19,46 \text{ kJ. mol}^{-1}$. Ce qui indique que l'adsorption des deux inhibiteurs en synergie est spontanée et de type physisorbé [42,43].

III.E.3. Etude morphologique

III.E.3.1. Observations microscopiques par MEB

Les micrographies MEB de la surface de l'AISI 410, en présence de la synergie (7%(v/v) AAR+ KI à 10^{-4}M), après 2h d'immersion à 25°C , sont représentées dans les (figures III.52.a et III.52.b).

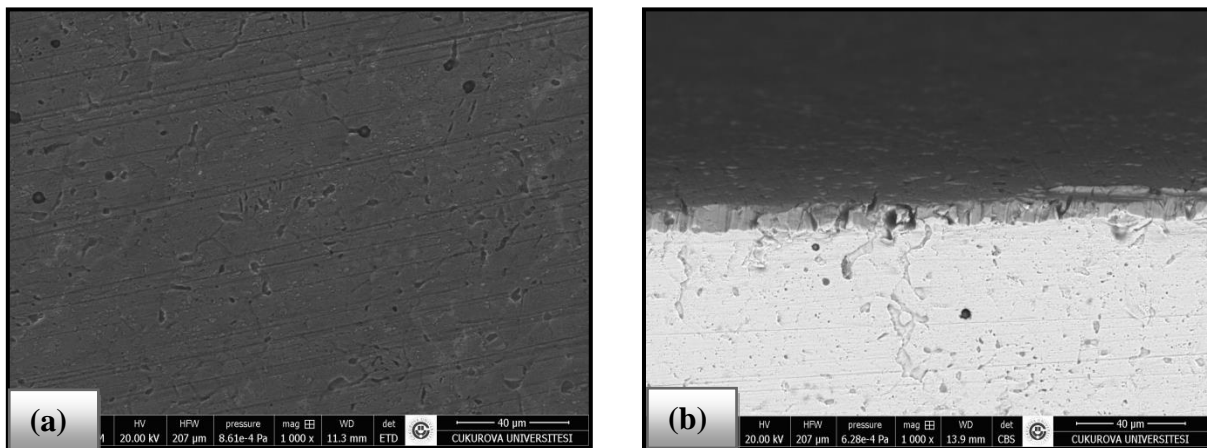


Figure III.52. Micrographies MEB de la surface de l'AISI 410 en présence de la synergie (7%(v/v) AAR+ KI à 10^{-4}M) : (a) vue de face, et (b) coupe transversale.

D'après les micrographies MEB (figures III.52.a et III.52.b), nous observons que la présence de la synergie (7%(v/v) AAR + KI à 10^{-4}M), diminue davantage le nombre de piqûres à la surface de l'acier et confirme la présence d'un film protecteur, par rapport à celles attaquées par H_2SO_4 à 0,5M (figures III.11.a et III.11.b) et inhibées par l'AAR seul (figures III.29.a et III.29.b).

III.E.3.2. Spectre EDS

Le spectre EDS de la surface examinée après 2h d'immersion dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de la synergie (7%(v/v) OFI + KI à 10^{-4}M), est représenté dans la figure III.53.

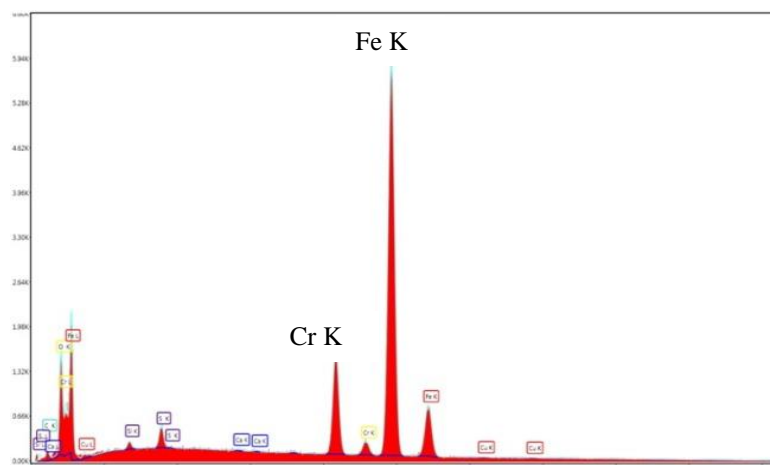


Figure III.53. Spectre EDS en présence de la synergie (7% (v/v) AAR + KI à 10^{-4} M).

La comparaison des spectres EDS de la surface de l'AISI 410 en absence et en présence de la synergie (7% (v/v) AAR + KI à 10^{-4} M) (*figure III.13.b* et *figure III.53*), révèle l'apparition des pics d'oxygène dus à la formation de l'oxyde de fer.

Les pourcentages massiques des différents éléments de la surface de l'acier AISI 410, dans les différents milieux à savoir : AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, dans la solution corrosive avec 10% (v/v) AAR, et dans la solution corrosive avec la synergie (7% (v/v) AAR + KI à 10^{-4} M), sont regroupés dans le *tableau III.25*.

En comparant les teneurs des éléments dans les solutions corrosifs, en absence, en présence de l'AAR seul, et en synergie, nous remarquons l'augmentation de la teneur en Cr et Fe, ce qui confirme la présence d'un film inhibiteur. La présence d'AAR seul a fait augmenter la teneur en carbone, qui est due à l'adsorption de ses molécules organiques, alors qu'en présence de la synergie, la teneur en carbone a diminué à cause de l'adsorption compétitive entre l'AAR et le KI. La diminution des teneurs d'O, Cu, et S, peut être due à la formation du film inhibiteur.

Tableau III.25. Analyses EDS (% en poids) de la composition de la surface AISI 410 dans les différents milieux corrosifs.

Eléments (%poids) Milieu	C	O	Cu	Si	S	Ca	Cr	Fe
AISI 410 + H_2SO_4 à 0,5M	2,09	13,37	3,96	0,35	2,84	0,14	10,35	66,89
AISI 410 + H_2SO_4 à 0,5M + 10% (v/v) AAR	5,19	3,02	2,99	-	-	-	11,23	77,57
AISI 410 + H_2SO_4 à 0,5M + (7% (v/v) AAR + 10^{-4} M KI)	2,97	6,19	1,58	0,4	1,12	0,11	10,96	76,68

III.E.3.3.Observations microscopiques par AFM

La micrographie AFM de l'acier AISI 410 après 2h d'immersion dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de la synergie (7%(v/v) AAR+ KI à $10^{-4}M$), est représentée dans la [figure III.54](#).

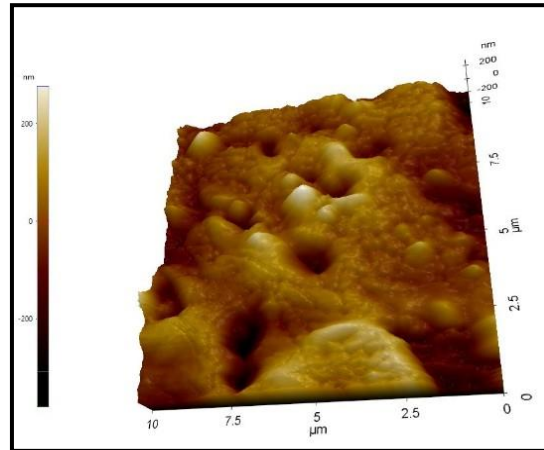


Figure III.54. Micrographie AFM de la surface l' AISI 410 en présence de la synergie (7%(v/v) AAR + KI à $10^{-4}M$).

En comparant les micrographies (AFM) de la surface de l' AISI 410 attaquée par H_2SO_4 à 0,5M et inhibée par 10%(v/v) AAR seul ([figure III.14.b](#) et [figure III.31](#)), avec celle en présence de la synergie (7%(v/v) AAR + KI à $10^{-4}M$) ([figure III. 54](#)), nous remarquons que la surface devient plus lisse et moins rugueuse (diminution de Ra de 29,154 nm en présence d'AAR seul à 19,680 nm en synergie) et la diminution notable du nombre de piqûres.

III.F.
Etude de l'effet synergique
de (l'OFI et l'AAR)
sans et avec le KI

III.F. Etude de l'effet synergique des deux inhibiteurs (l'OFI+ l'AAR) sans et avec le KI

III.F. Caractérisation de l'OFI et l'AAR par FTIR

La *figure III.55* montre la superposition des spectres FTIR de l'inhibiteur OFI, et l'AAR.

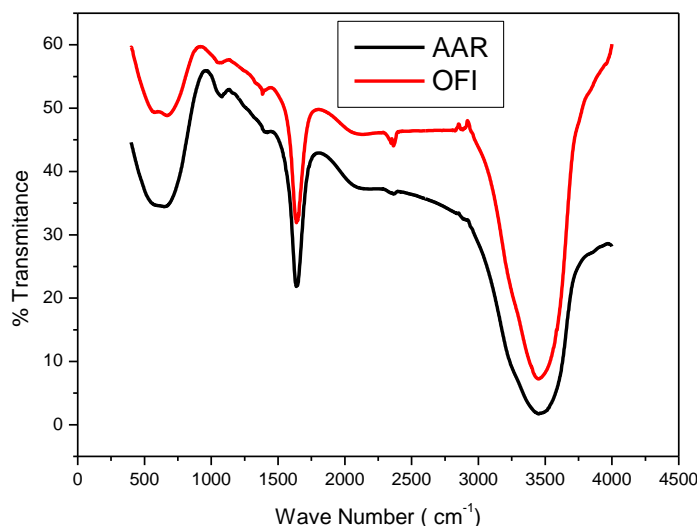


Figure III.55. Superposition des spectre FTIR des inhibiteurs.

III.F.1. Etude électrochimique

III.F.1.1. Diagrammes d'impédance électrochimique

Les *figures III.56.a* et *III.56.b*, représentent les diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations, sans et avec l'ajout du KI à $10^{-4}M$ respectivement, après 2 h d'immersion, à 25°C.

En représentation de Nyquist (*figure III.56.a* et *III.56.b*), nous observons la présence de deux boucles, la première capacitive, suivie d'une inductive. Sauf à la synergie (10%(v/v) OFI+10%(v/v) AAR) (*figure III.56.a*), nous remarquons la présence d'une seule boucle capacitive.

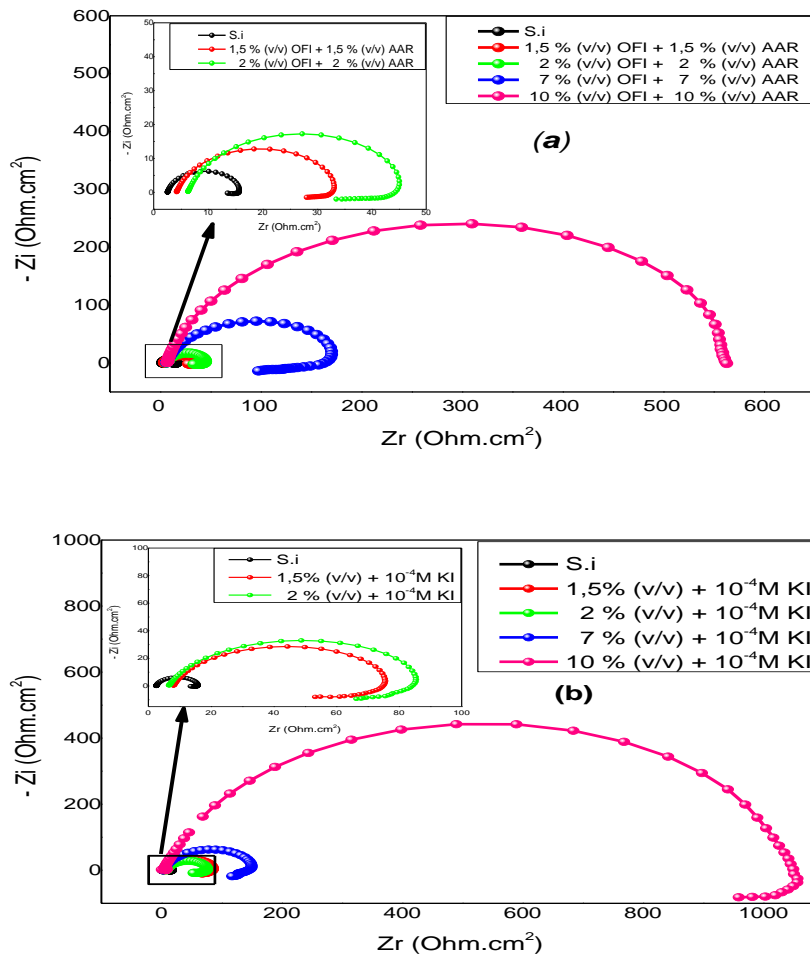


Figure III.56. Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en présence de la synergie (OFI+AAR), (a) sans KI et (b) avec KI à 10⁻⁴M.

Les *figures III.57.a* et *III.57.b*, représentent les diagrammes de Bode en fonction de l'angle de phase de l'AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations, sans et avec l'ajout du KI à 10⁻⁴M respectivement, après 2 h d'immersion, à 25°C, nous constatons la présence d'une seule constante de temps liée à des demi-cercles capacitifs.

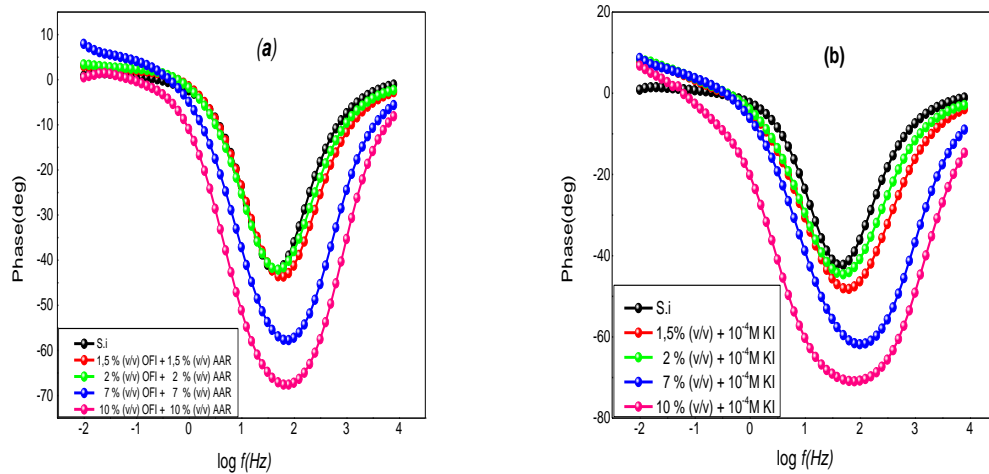


Figure III.57. Bode en fonction de l’angle de phase de l’AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en présence de la synergie (OFI +AAR), (a) sans KI et (b) avec KI à 10⁻⁴M.

Les figures III.58.a et III.58.b, représentent les diagrammes de Bode en fonction du module de l’AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations, sans et avec l’ajout du KI à 10⁻⁴M respectivement, après 2 h d’immersion, à 25°C, la synergie fait augmenter la résistance de polarisation par rapport à celle en absence.

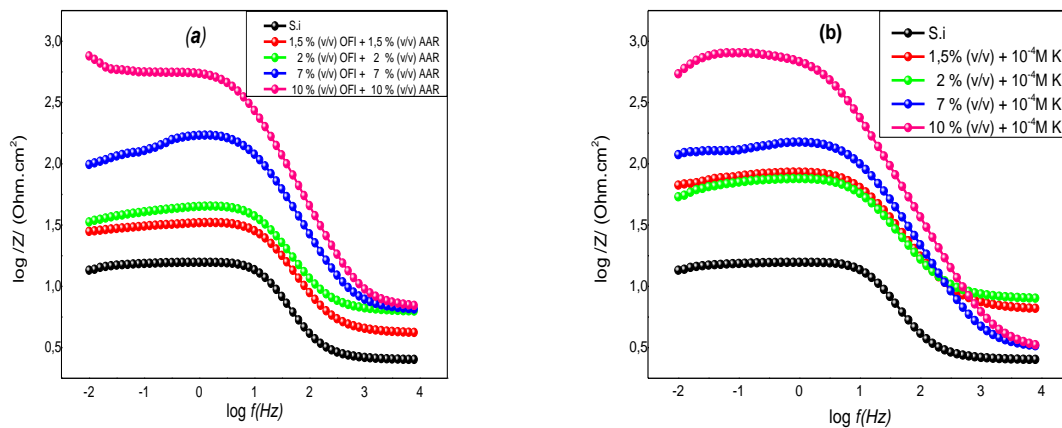


Figure III.58. Bode en fonction du module de l’AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en présence de la synergie (OFI +AAR), (a) sans KI et (b) avec KI à 10⁻⁴M.

Les résultats de la spectroscopie d’impédance électrochimique ont été bien ajustés avec les circuits électriques équivalents: $R_1 + (CPE_{dl} / R_2)$ et $R_1 + CPE_{dl} / (R_2 + L_1 / R_3)$ (figure III.59).

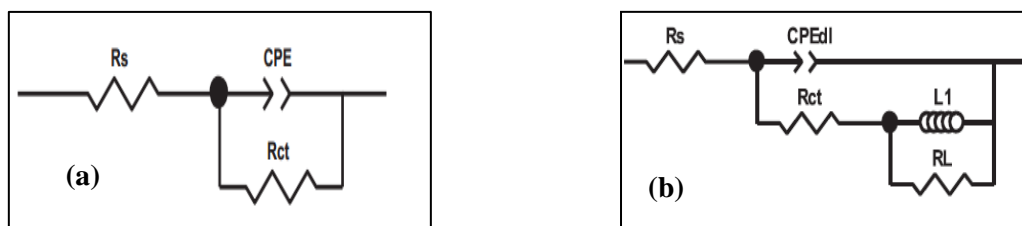


Figure III.59. Circuits électriques équivalents : (a) en présence de la synergie (10%(v/v) OFI+10%(v/v) AAR) (b) en absence et en présence de la synergie (OFI+AAR) sans et avec KI à $10^{-4}M$.

Le **tableau III.26** représente les paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l’acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations sans KI, après 2 h d’immersion.

D’après les paramètres électrochimiques, nous remarquons que l’augmentation de la concentration de la synergie (OFI + AAR) en absence de KI , induit dans un premier temps, la diminution de la capacité de la double couche $(CPE)_{dl}$ à l’interface métal – électrolyte de $(845 \text{ à } 71)10^{-6} \mu F.cm^{-2}$, et en deuxième temps, l’augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) de 12,32 à 561,60 $\Omega.cm^{-2}$, ainsi que l’augmentation de l’efficacité inhibitrice (EI%) jusqu’ à 97,81 % obtenue à 10%(v/v) OFI +10%(v/v) AAR.

Tableau III.26. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l’acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, en absence et en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations sans KI, après 2 h d’immersion et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres								
Synergie	R_s	R_{tc}	CPE_{dl}	n	L	R_L	R_p	EI
[OFI]+[AAR] (%(v/v))	($\Omega.cm^{-2}$)	($\Omega.cm^{-2}$)	$10^{-6} (\mu F.cm^{-2})$		(H)	($\Omega.cm^{-2}$)	($\Omega.cm^{-2}$)	(%)
S.I	2,53	12,32	845	0,946	1,790	1,012	13,54	/
1,5	4,19	27,36	427	0,914	0,848	2,081	29,33	54,97
2	6,26	33,84	346	0,907	1,77	6,400	32,10	63,59
7	6,46	148,90	131	0,882	6,55	27,00	100,85	91,72
10	6,88	561,60	71	0,904	-	-	-	97,81

Le **tableau III.27** représente les paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l’acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations avec KI à $10^{-4}M$, après 2 h d’immersion.

D’après les paramètres électrochimiques, nous remarquons que l’augmentation de la concentration de la synergie (OFI + AAR) en présence de KI à $10^{-4}M$, induit dans un premier temps, la diminution de la capacité de la double couche $(CPE)_{dl}$ à l’interface métal – électrolyte de $(845 \text{ à } 72)10^{-6} \mu F.cm^{-2}$, et dans un deuxième temps, l’augmentation de la

résistance de transfert de charge (R_{tc}) de 12,32 à 1039 $\Omega.cm^{-2}$, ainsi que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice (EI%) jusqu'à 98,81 % obtenue à 10%(v/v) OFI +10%(v/v) AAR + KI à $10^{-4}M$.

Donc, la synergie 10%(v/v) OFI +10%(v/v) AAR + KI à $10^{-4}M$, donne une meilleure efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier AISI 410.

Tableau III.27. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, en absence et en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations avec KI à $10^{-4}M$, après 2 h d'immersion et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres		R_s ($\Omega.cm^{-2}$)	R_{tc} ($\Omega.cm^{-2}$)	CPE_{dl} 10^{-6} ($\mu F.cm^{-2}$)	n	L (H)	R_L ($\Omega.cm^{-2}$)	R_p ($\Omega.cm^{-2}$)	EI (%)
Synergie									
[OFI]+ [AAR] (%(v/v))	[KI] (M)								
S.I		2,53	12,32	845	0,946	1,790	1,012	13,54	/
$1,5 + 10^{-4}$		6,97	63,04	280	0,890	5,164	6,168	56,18	80,45
$2 + 10^{-4}$		6,57	72,17	264	0,867	5,000	9,890	69,80	82,92
$7 + 10^{-4}$		3,21	139	205	0,845	5,404	20	174,80	91,13
$10 + 10^{-4}$		6,11	1039	72	0,888	6,000	30	999,16	98,81

III.F.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamique

D'après la [figure III.60.a](#) et [III.60.b](#), représentant les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations, sans et avec l'ajout du KI à $10^{-4}M$ respectivement, après 2 h d'immersion, à 25°C. Nous observons que l'augmentation de la concentration de (OFI+AAR) sans et avec l'ajout du KI à $10^{-4}M$, fait diminuer les densités de courants anodiques et cathodiques et déplace le potentiel de corrosion vers l'anoblissement par rapport à celui en absence d'inhibiteur. Ce qui nous mène à conclure que la synergie (OFI + AAR) en absence et en présence de KI à $10^{-4}M$ est un inhibiteur de corrosion de type mixte. Les valeurs du ΔE en absence du KI ($E_{corr_{inh}} - E_{corr_{si}} = 19,226 \text{ mV} < 85\text{mV}$), et en présence du KI ($E_{corr_{inh}} - E_{corr_{si}} = 31,306 \text{ mV} < 85\text{mV}$) confirment que la synergie (OFI +AAR) en absence et en présence de KI à $10^{-4}M$, agit comme un inhibiteur mixte [45].

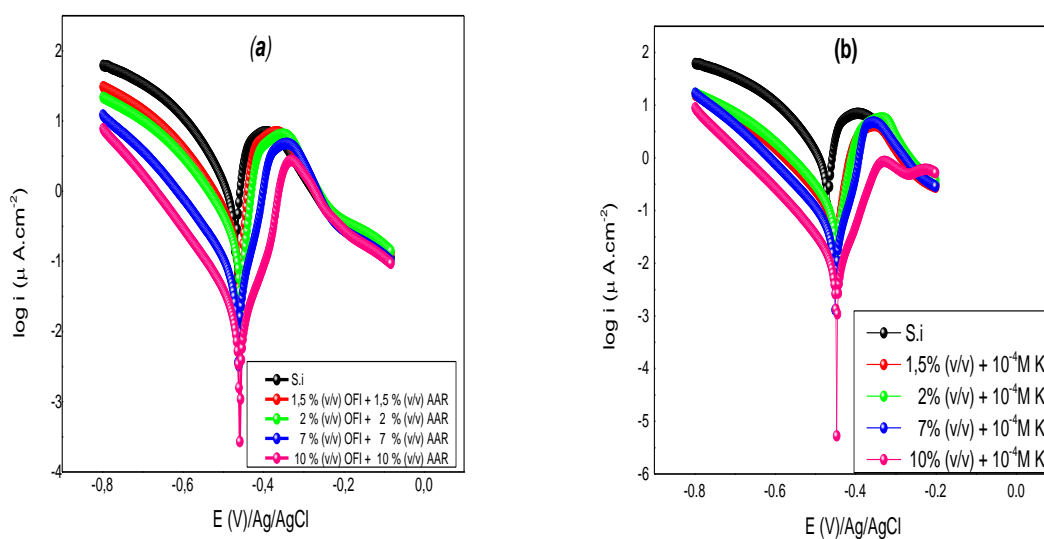


Figure III.60. Courbes de polarisation potentiodynamique de l’acier AISI 410 après 2 h d’immersion dans H₂SO₄ à 0,5M, en présence de la synergie (OFI+AAR), (a) sans KI et (b) avec KI à 10⁻⁴M.

D’après les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l’acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M en absence et en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations sans KI, après 2 h d’immersion (*tableau III.28*), nous observons que la synergie (OFI+AAR) en absence du KI, fait augmenter le potentiel de corrosion de -467,61 à -448,388 (mV)/Ag/AgCl, la résistance de polarisation de 0,02 à 1,60 Ω.cm⁻² et l’efficacité inhibitrice jusqu’à 99,76% obtenue à 10%(v/v) OFI +10%(v/v) AAR, et fait diminuer la densité de courant de corrosion de 1120,27 à 2,64 (μA.cm⁻²).

Donc, la synergie (OFI +AAR), dans H₂SO₄ à 0,5 M inhibe le processus de corrosion de l’acier AISI 410.

Tableau III.28. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l’acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M, en absence et en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations sans le KI à 10⁻⁴M, et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres						
Synergie	- E _{corr}	i _{corr}	β _a	-β _c	R _p	EI
[OFI] + [AAR] (%(v/v))	(mV)/Ag/AgCl	(μA.cm ⁻²)	(mV.dec ⁻¹)	(mV.dec ⁻¹)	(Ω.cm ⁻²)	(%)
S.I	467,614	1120,27	57,50	136,70	0,02	-
1,5	457,375	71,252	16,5	32,2	0,06	93,64
2	454,412	26,820	12,5	18,2	0,11	97,60
7	450,695	6,142	10,9	15,3	0,45	99,45
10	448,388	2,643	19,4	19,7	1,60	99,76

D'après les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M en absence et en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations avec le KI à $10^{-4}M$, après 2 h d'immersion ([tableau III.29](#)), nous observons que la synergie (OFI+AAR+ KI à $10^{-4}M$), fait augmenter le potentiel de corrosion de -467,61 à -436,308 (mV)/Ag/AgCl, la résistance de polarisation de 0,02 à 2,52 $\Omega.cm^{-2}$ et l'efficacité inhibitrice jusqu'à 99,88% obtenue à (10%(v/v)OFI + 10%(v/v)AAR + KI à $10^{-4}M$), et fait diminuer la densité de courant de corrosion de 1120,27 à 1,32 ($\mu A.cm^{-2}$).

Donc, la synergie (OFI+ AAR + KI à $10^{-4}M$), dans H_2SO_4 à 0,5 M inhibe davantage le processus de corrosion de l'acier AISI 410.

Tableau III.29. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, en absence et en présence de la synergie (OFI+AAR) aux différentes concentrations avec KI à $10^{-4}M$, et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres		$-E_{corr}$ (mV)/Ag/AgCl	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	β_a (mV.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	R_p ($\Omega.cm^{-2}$)	EI (%)
Synergie							
[OFI] + [AAR] (%(v/v))	[KI] (M)						
S.I		467,614	1120,27	57,50	136,70	0,02	-
$1,5 + 10^{-4}$		446,855	14,670	11,40	17,5	0,02	98,69
$2 + 10^{-4}$		444,360	14,474	12,00	18,9	0,22	98,71
$7 + 10^{-4}$		440,098	5,505	11,90	19,20	0,58	99,51
$10 + 10^{-4}$		436,308	1,324	15,40	15,30	2,52	99,88

III.F.2. Isothermes d'adsorption

Les valeurs de la pente et le coefficient de régression (R^2) pour les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, Flory-Huggins et El- Awady *et al.*, sont regroupées dans le [tableau III.30](#).

Les taux de recouvrement de la surface du métal (θ) ont été calculés à partir des impédances électrochimiques, aux différentes concentrations de la synergie (OFI +AAR) sans et avec KI à $10^{-4}M$, selon l'[éq.III.1](#).

Tableau III.30. Modélisation des courbes de polarisation de l'acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M par différentes isothermes d'adsorption : en présence de la synergie (OFI+AAR) sans et avec KI à 10⁻⁴M.

Isotherme d'adsorption	sans KI à 10 ⁻⁴ M		avec KI à 10 ⁻⁴ M	
	R ²	Pente	R ²	Pente
Langmuir	0,999	0,9931	0,998	0,9855
Temkin	0,880	0,0266	0,921	0,0873
Freundlich	0,845	0,0113	0,897	1,3388
Frumkin	0,870	0,0534	0,833	1,2365
Flory- Huggins	0,944	0,9765	0,983	0,9345
El-Awady <i>et al.</i>	0,835	0,0678	0,866	1,3421

D'après les *figures III.61.a* et *III.61.b*, représentant (C_{inh} / θ) en fonction de (C_{inh}) , en présence de la synergie (OFI+AAR) sans et avec KI à 10⁻⁴M. Nous avons obtenu des courbes linéaires, dont les coefficients de régression (R²) sont de 0,999 et 0,998 en absence et en présence de KI à 10⁻⁴ M respectivement. Ces derniers sont très proche de l'unité, confirmant ainsi, que l'adsorption des deux synergies obéit à l'isotherme de Langmuir.

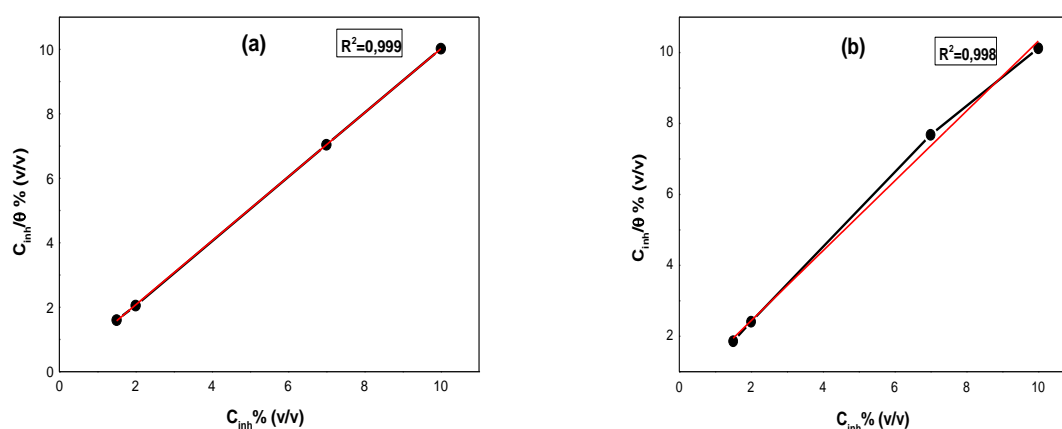


Figure III.61. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier AISI 410 dans H₂SO₄ à 0,5M, après 2h d'immersion en présence de la synergie (OFI+AAR), (a) sans KI et (b) avec KI à 10⁻⁴M.

Dans notre étude, en présence de la synergie (OFI + AAR) en absence de KI, $\Delta G^{\circ}_{ads} = -23,14 \text{ kJ. mol}^{-1}$. Ce qui indique que l'adsorption est spontanée et de type physichimisorption. Dans le cas de la synergie (OFI + AAR) avec l'ajout de KI à 10⁻⁴M, $\Delta G^{\circ}_{ads} = -19,002 \text{ kJ. mol}^{-1}$. Ce qui indique que l'adsorption est spontanée et de type physisorbé.

III.F.3. Etude morphologique

III.F.3.1. Observations microscopiques par MEB

Les micrographies MEB de la surface de l'AISI 410, après 2h d'immersion dans H_2SO_4 à 0,5M à 25°C, en présence des synergies (10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR), et (10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI), sont représentées respectivement dans les [figures III.62.a](#) et [III.62.b](#).

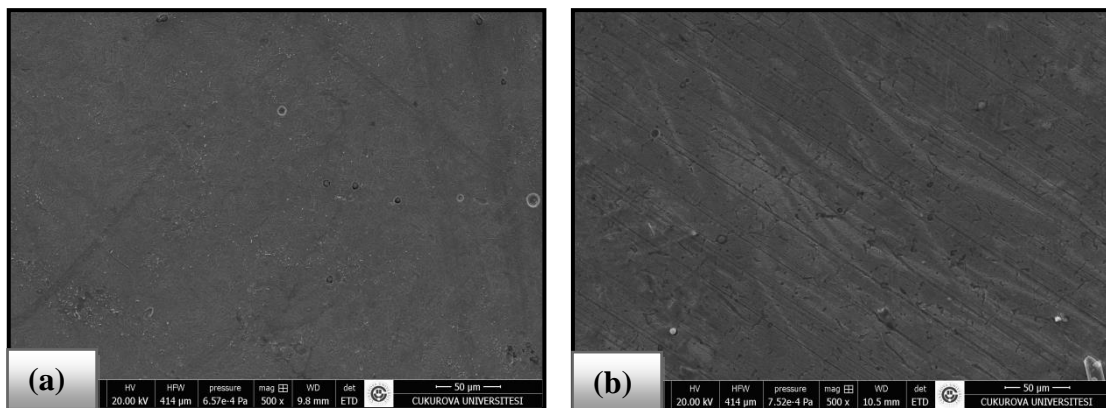


Figure III.62. Micrographies MEB de la surface de l'AISI 410 :
 (a) 10%(v/v) OFI +10%(v/v) AAR et
 (b) 10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI.

D'après les micrographies MEB ([figures III.62.a](#) et [III.62.b](#)), nous observons qu'en présence des deux synergies (10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR), et (10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI), le nombre de piqûres diminue davantage à la surface de l'acier et confirme la présence d'un film protecteur, par rapport à celles attaquées par H_2SO_4 à 0,5M ([figures III.11.a](#) et [III.11.b](#)).

III.F.3.2. Spectres EDS

Les spectres EDS de la surface examinée, après 2h d'immersion dans H_2SO_4 à 0,5M à 25°C, en présence des synergies (10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR), et (10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI), sont représentées respectivement dans les [figures III.63.a](#) et [III.63.b](#).

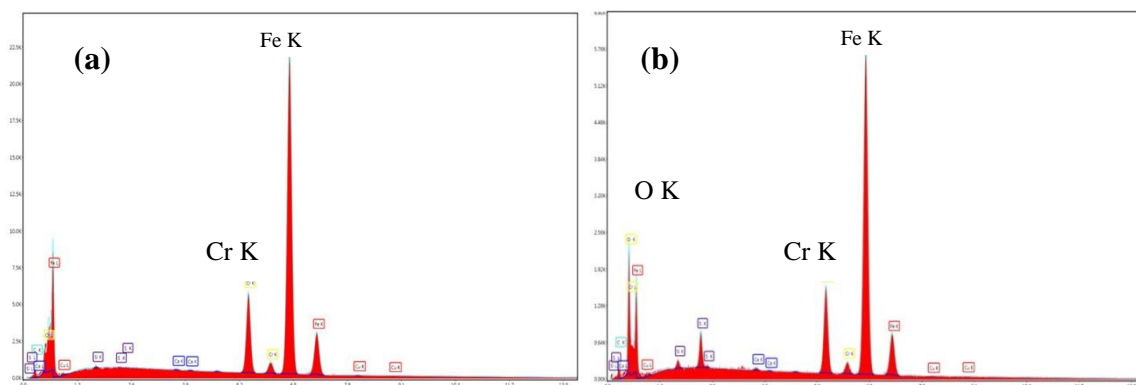


Figure III.63. Spectre EDS :(a) 10%(v/v) OFI +10%(v/v) AAR et
(b) 10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI.

En comparant les spectres EDS de la surface de l'AISI 410 en présence de la synergie (10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR) (*figure III.63.a*), et la synergie (10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + KI à 10^{-4} M) (*figure III.63.b*), nous remarquons l'apparition des pics d'oxygène dus à la formation de l'oxyde de fer.

Les pourcentages massiques des différents éléments de la surface de l'acier AISI 410, dans les différents milieux à savoir : AISI 410 dans H_2SO_4 à 0,5M, 10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR, et 10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + KI à 10^{-4} M, sont regroupés dans le *tableau III.31*.

En comparant les teneurs des éléments dans les solutions corrosifs, en présence des synergies, par rapport à celles en absence d'inhibiteur, nous remarquons l'augmentation de la teneur en Cr et Fe, ce qui confirme la présence d'un film inhibiteur. La teneur en carbone a augmenté en présence des synergies, ce qui est due à l'adsorption de ses molécules organiques. La diminution des teneurs de Cu, et S, peut être due à la formation du film inhibiteur.

Tableau III.31. Analyses EDS (% en poids) de la composition de la surface AISI 410 dans les différents milieux corrosifs.

Eléments (%poids)	C	O	Cu	Si	S	Ca	Cr	Fe
Milieux								
AISI 410 + H_2SO_4 à 0,5M	2,09	13,37	3,96	0,35	2,84	0,14	10,35	66,89
AISI 410 + H_2SO_4 à 0,5M + (10%(v/v) OFI +10%(v/v) AAR)	2,21	-	1,40	0,13	0,02	0,09	11,25	84,89
AISI 410 + H_2SO_4 à 0,5M + (10%(v/v) OFI+10%(v/v) AAR+ 10^{-4} M KI)	4,34	9,86	1,63	0,52	1,99	0,9	10,70	71,15

III.F.3.3.Observations microscopiques par AFM

Les micrographies AFM de la surface de l'AISI 410, après 2h d'immersion dans H_2SO_4 à 0,5M à 25°C, en présence des synergies (10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR), et (10%(v/v)

OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI), sont représentées respectivement dans les *figures III.64.a et III.64.b.*

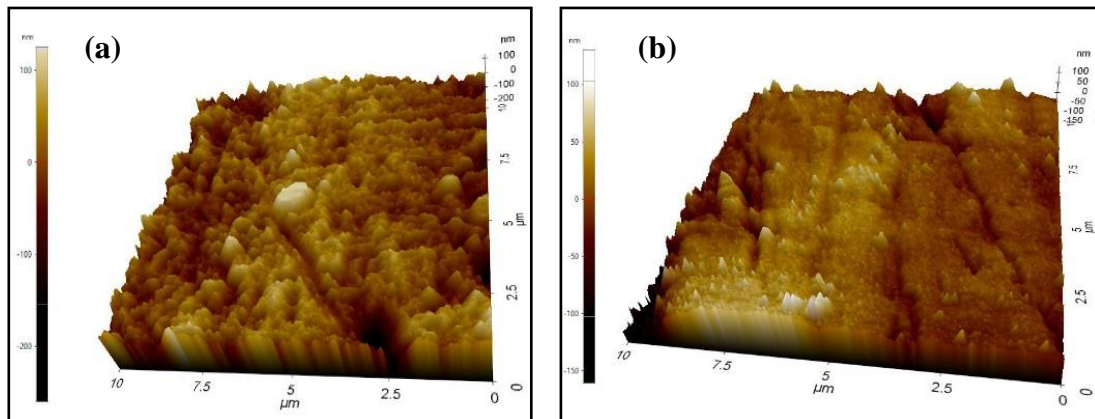


Figure III.64. Micrographies AFM:(a) 10%(v/v) OFI +10%(v/v) AAR et (b) 10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI.

En comparant les micrographies (AFM) de la surface de l'AISI 410 attaquée par H_2SO_4 à 0,5M (*figure III.14.b*), avec celle en présence des deux synergies (10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR), et (10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI) (*figures III.64.a et III.64.b*), nous remarquons que la surface devient plus lisse et moins rugueuse ce qui a été confirmé par la diminution de Ra de 109,863nm à 25,667nm obtenue avec la synergie 10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR, et à 17,934nm obtenue avec la synergie 10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI, ainsi que la diminution notable du nombre de piqûres.

Références Bibliographiques

- [1] Amin M. A. & Ibrahim M. M. (2011) « Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized glycine derivative». *Corrosion Science*, 53(3), 873-885.
- [2] Umoren S. A., Gasem Z. M. and Obot I. B. (2013) «Natural products for material protection inhibition of mild steel corrosion by date palm seed extracts in acidic media». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(42), 14855-14865.
- [3] Odewunmi N. A., Umoren S. A. and Gasem Z. M. (2015) «Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media ». *Journal o Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 239-247.
- [4] Zhang DQ, Cai QR, He XM, Gao LX, Kim GS. (2009) «Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc ions». *Mater Chem Phys*, 114(2–3):612–617.
- [5] Al-Moubaraki, A.H. (2018) «Potential of borage flowers aqueous extract, *Borago officinalis* L., against the corrosion of mild steel in phosphoric acid». *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 65(1), 53-65.
- [6] McCafferty, E. (2005) «Validation of corrosion rates measured by the tafel extrapolation method», *Corrosion Science*, 47(12),3202-3215.
- [7] Saxena A., Prasad D. and Haldhar R. (2018) «Use of *Asparagus racemosus* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄» *Journal of materials science*, 53(11), 8523-8535.
- [8] Haldhar R., Prasad D. and Saxena A. (2018) «*Armoracia rusticana* as sustainable and ecofriendly corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations». *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 5230-5238.
- [9] Nwosu F. O., Nnanna L. A. and Okeoma K. B. (2013) «Corrosion inhibition for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution using *Achyranthes aspera* L. leaf extract». *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 7(2), 56-60.
- [10] Nnanna L. A & Owate I. O. (2015) «Electrochemical study of corrosion inhibition of mild steel in acidic solution using *Gnetum africana* leaves extracts». *British Journal of Applied Science & Technology*, 5(6), 556.
- [11] Eduok, U.M.; Khaled, M. (2015) «Corrosion inhibition for low-carbon steel in 1 M solution by phenytoin: evaluation of the inhibition potency of another anticorrosive drug». *Res. Chem. Intermed*, 41, 6309
- [12] Umoren, S.A.; Eduok, U.M.; Israel, A.U.; Obot, I.B.; Solomon, M.M. (2012) « Coconut coir dust extract: a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Al in HCl solutions». *Green Chem. Lett. Rev*, 5, 303– 313
- [13] Singh, A.; Ansari, K.; Quraishi, M.; Lgaz, H. (2018) «Effect of electron donating functional groups on corrosion inhibition of J55 steel in a sweet corrosive environment: experimental, density functional theory, and molecular dynamic simulation». *Materials (Basel)*, 12, 17
- [14] Hossain, S.Z., Al-Shater, A., Kareem, S.A., Salman, A., Ali, R.A., Ezuber, H., Hossain, M.M. and Razzak, S.A. (2019) « Cinnamaldehyde as a Green Inhibitor in Mitigating AISI 1015 Carbon Steel Corrosion in HCl». *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(6), 5489-5499.
- [15] Cheng, S.; Chen, S.; Liu, T.; Chang, X.; Yin, Y. (2007) «Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor formild steel in 1 M HCl». *Mater. Lett*, 61, 3276–3280
- [16] E.A. Noor. (2009). *Mater. Chem. Phys*, 114, 533–541
- [17] S.A. Umoren, U.M. Eduok, A.U. Israel, I.B. Obot, M.M. Solomon. (2012) *Green Chem. Lett. Rev*,5,303–313

- [18] R. Idouhli, A. Abouelfda, A. Benyaich, and A. Aityoub. (2016) «Cuminum Cyminum Extract- A Green Corrosion Inhibitor of S300 Steel in 1 M HCl». *Chemical and Process Engineering*, 44, 6–25.
- [19] D. Jeroundi, H. Elmsellem, S. Chakroune et al. (2016) «Physicochemical study and corrosion inhibition potential of dithiolo[4,5- b][1,4]dithiepine for mild steel in acidic medium». *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(11), 4024– 4035,.
- [20] Haque, J.; Ansari, K.R.; Srivastava, V.; Quraishi, M.A.; Obot, I.B. (2017) «Pyrimidine derivatives as novel acidizing corrosion inhibitors for N80 steel useful for petroleum industry: A combined experimental and theoretical approach». *J. Ind. Eng. Chem.*, 49, 176–188.
- [21] Singh, A., Ansari, K., Quraishi, M. and Lgaz, H. (2019) «Effect of electron donating functional groups on corrosion inhibition of J55 steel in a sweet corrosive environment: experimental, density functional theory, and molecular dynamic simulation». *Materials*, 12(1), p.17.
- [22] Flores de los Ríos, J.P., Sánchez-Carrillo, M., Nava-Dino, C.G., Chacón-Nava, J.G., González-Rodríguez, J.G., Huape-Padilla, E., Neri-Flores, M.A. and Martínez-Villafañe, A. (2015) «Opuntia ficus-indica extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution». *J. Spectrosc.* <http://dx.doi.org/10.1155/2015/714692>
- [23] Al-Moubaraki, A.H. (2018) «Potential of borage flowers aqueous extract, *Borago officinalis* L., against the corrosion of mild steel in phosphoric acid». *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 65(1), 53-65.
- [24] Ganash, A.A. (2018) «Theoretical and experimental studies of dried marjoram leaves extract as green inhibitor for corrosion protection of steel substrate in acidic solution». *Chemical Engineering Communications*, 205(3), 350-362.
- [25] Ganash, A., Baali, A., Alajlani, L., Alhrbi, R. and Sukkar, E. (2019) «Evaluation of Shazab extract as eco-friendly green corrosion inhibitor for 420 stainless steel in hydrochloric acid». *Materials Research Express*. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2de9>
- [26] Fouda, A.S., Shalabi, K. and Shaaban, M.S. (2019) «Synergistic Effect of Potassium Iodide on Corrosion Inhibition of Carbon Steel by *Achillea santolina* Extract in Hydrochloric Acid Solution». *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 5(3),71. <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0260-6>.
- [27] Haldhar, R., Prasad, D., Saxena, A., & Kumar, R. (2018) «Experimental and theoretical studies of *Ficus religiosa* as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution». *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 9, 95-105.
- [28] V. S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini. (2007) «Corrosion Prevention And Protection: Practical Solutions». Wiley, New Jersey,
- [29] H. Hassannejad, A. Nouri. (2018) *J. Mol. Liq*, 254, 377.
- [30] M. H. M. Hussein, M. F. El-Hady, H. A. H. Shehata, M. A. Hegazy, H. H. H. Hefni, J. (2012) *Surfactants Deter*, 73, 456.
- [31] Haris, N. I. N., Sobri, S., Yusof, Y. A., & Kassim, N. (2019) «Oil palm empty fruit bunch extract and powder as an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel: A comparison study». *Materials and Corrosion*, 70(12), 2326-2333.
- [32] S. Athmani, S. Abderrahmane, F. Benachour & G.Kardas. (2018) «A study of the effect of *Agave Americana* extract inhibitor on the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄». *Materials research express*, 6(1), 016504.
- [33] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva and M. Christov. (2003) «AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives». *Corrosion Science*, 45,33–58. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00072-0).
- [34] T. Szauer and A. Brandt. (1981) «Adsorption of oleates of various amines on iron in acid solution». *Electrochim. Acta*. 26,1253–1256. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85107-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85107-9).

- [35] A. Popova. (2007) «Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles». *Corrosion Science*, 49(5), 2144-2158. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.020>.
- [36] Brindha, T., Parimalagandhi, K., & Mallika, J. (2020) «Thermodynamic and Electrochemical Analysis of Synergistic Corrosion Inhibition Performance of Natural Polysaccharides with Metal Halides on Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution». *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 6(1), 3.
- [37] Muthukrishnan. P., Jeyaprabha. B., Prakash. P. (2013) «Corrosion inhibition and adsorption behavior of *Setaria verticillata* leaf extract in 1M sulphuric acid». *Journal of materials engineering and performance*, 22(12), 3792-3800.
- [38] S.A. Umoren, Y. Li, F.H.Wang. (2010) «Synergistic effect of iodide ion and polyacrylic acid on corrosion inhibition of iron in H₂SO₄ investigated by electrochemical techniques». *Corrosion Science*. 52 ,2422-2429.
- [39] E. Baran, A. Cakir, B. Yazici . (2016) « Inhibitory effect of *Gentiana olivieri* extracts on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl: Electrochemical and phytochemical evaluation». *Arabian Journal of Chemistry*.
- [40] K. Aramaki. (2002) «Synergistic inhibition of zinc corrosion in 0.5 M NaCl by combination of cerium (III) chloride and sodium silicate». *Corrosion Science*. 44, 871-886.
- [41] Mahalakshmi, D., Hemapriya, V., Subramaniam, E. P., & Chitra, S. (2019) «Synergistic effect of antibiotics on the inhibition property of aminothiazolyl coumarin for corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄». *Journal of Molecular Liquids*, 284, 316-327.
- [42] A.H. Ali. (2018) «Electrochemical study of candesartan drug as corrosion inhibitor for carbon steel in acid medium». *J. Adv. Electrochem*, 4 (1), 152–157.
- [43] Fekkar, G., Yousfi, F., Elmsellem, H., Aiboudi, M., Ramdani, M., Abdel-Rahman, I., ... & Bouyazza, L. (2020) «Eco-friendly *Chamaerops humilis* L. fruit extract corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl». *Int. J. Corros. Scale Inhib*, 9(2), 446-459.
- [44] M.M EL-Rabiei, H. Nady, E. G. Zaki, M. Negem. (2019) «Theoretical and Experimental Investigation of the Synergistic Influence of Tricine and Iodide Ions on the Corrosion Control of Carbon Steel in Sulfuric Acid Electrolyte». *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 5, 103.
- [45] Sovizi, M. Reza, R. Abbasi. (2020) «Effect of carboxymethyl cellulose on the corrosion behavior of aluminum in H₂SO₄ solution and synergistic effect of potassium iodide», *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1-15.

CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'utilisation des inhibiteurs verts contre la corrosion des aciers inoxydables, est une thématique de recherche en développement, si on se fie au nombre de publications parues chaque année. Le but de ce travail de thèse est l'étude de l'action inhibitrice des feuilles de l'*Opuntia Ficus Indica* Râpée (OFI) et l'*Agave Americana* Râpée (AAR) comme inhibiteurs verts, biodégradables, respectueux de l'environnement, aisément disponibles et renouvelables, contre la corrosion de l'acier AISI 410 en milieu acide sulfurique à 0,5M.

La démarche de cette étude s'est articulée autour de deux axes principaux : le premier porte sur l'étude de l'évaluation du pouvoir inhibiteur de l'OFI seul et l'AAR seul. Et dans le deuxième axe, nous avons essayé d'améliorer les propriétés inhibitrices de l'OFI et l'AAR, par l'ajout d'un additif (l'iodure de potassium), pour cela nous avons étudié les synergies suivantes : OFI+KI ; AAR+KI ; OFI+AAR et OFI+AAR+KI.

Cette étude a été réalisée par différentes méthodes : la méthode de perte de masse (PM), les méthodes électrochimiques stationnaires (la polarisation potentiodynamique (PPD)), transitoires (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) et la méthode du potentiel à zéro charge (PZC)). La caractérisation de l'inhibiteur a été réalisée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et celle de la surface de l'acier en absence et en présence d'inhibiteur par la Microscopie Electronique à Balayage associé à un spectromètre de dispersion d'énergie (MEB-EDS) et la Microscopie à Force Atomique (AFM). L'influence de la température en absence et en présence d'inhibiteur a été aussi étudiée.

Les résultats obtenus par l'utilisation des inhibiteurs et de leurs synergies sont :

❖ *Opuntia Ficus Indica* Râpé (OFI)

- Le spectre FTIR de l'OFI, montre l'apparition d'une bande large attribuée au groupement OH lié probablement à une liaison hydrogène d'une molécule d'eau, ainsi qu'un groupement C=O, N-H et - N≡N-.
- La variation de la vitesse de corrosion ainsi que l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion par la PM, ont montré que l'ajout de **15% (v/v)** OFI provoque la diminution de la vitesse de corrosion au bout de 12h, induisant l'augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à **95,12 %**.
- Le tracé des spectres d'impédance en présence de l'OFI se caractérise par la présence de deux boucles, la première capacitive aux hautes fréquences, attribuée au phénomène de transfert de charge, suivie d'une deuxième boucle inductive aux basses

Conclusion Générale

fréquences due à la relaxation des espèces adsorbées. L'efficacité inhibitrice maximale obtenue est de **90,08%** à **15%** (v/v) OFI.

- La surface de l'acier AISI 410 en présence de l'OFI est chargée positivement.
- Les courbes de la PPD ont montré que la présence de l'OFI induit, une diminution de la densité de courant anodique et cathodique, donc l'OFI se comporte comme un inhibiteur mixte. L'efficacité inhibitrice maximale obtenue est de **94,81%** à **15%** (v/v) OFI.
- L'adsorption de l'OFI suit l'isotherme de Langmuir et d'après la valeur de $\Delta G^{\circ}_{ads} = -16,76 \text{ kJ. mol}^{-1}$, le processus est spontané et les molécules sont physisorbées à la surface de l'acier AISI 410.
- La micrographie AFM, obtenue en présence de l'OFI, a montré que la rugosité de la surface de l'acier a été réduite de 3 fois, ce qui met en évidence l'effet inhibiteur de l'OFI.
- Les micrographies MEB ont confirmé les résultats obtenus par AFM.
- Le spectre EDS confirme la formation du film inhibiteur sur la surface de l'acier.
- L'influence de la température sur le phénomène d'adsorption, a été étudiée aux températures (25 ; 35 ; et 45°C). L'efficacité inhibitrice maximale (**94,81%**) a été obtenue à 25°C, à **15%** (v/v) OFI.
- L'augmentation de l'énergie d'activation (E_a) est une caractéristique du mécanisme de physisorption.
- Le processus de dissolution de l'acier est endothermique.
- La désorption du film inhibiteur induit l'augmentation du désordre moléculaire.

❖ *L'Agave Americana Râpée (AAR)*

- Le spectre FTIR de l'AAR, montre l'apparition d'une bande large attribuée au groupement OH, ainsi qu'un groupement C=O et N-H.
- La PM a montré que l'ajout de **10%** (v/v) AAR provoque la diminution de la vitesse de corrosion au bout de 24h, induisant l'augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à **98,65%**.
- Les spectres SIE en présence de l'AAR se caractérisent par la présence de deux boucles, la première capacitive aux hautes fréquences, suivie d'une deuxième boucle inductive aux basses fréquences. L'efficacité inhibitrice maximale obtenue est de **89,38%** à **10%** (v/v) AAR.

Conclusion Générale

- La surface de l'acier AISI 410 en présence de l'AAR est chargée positivement.
- Les courbes de la PPD ont montré que la présence de l'AAR induit, une diminution de la densité de courant anodique et cathodique, donc l'AAR se comporte comme un inhibiteur mixte. L'efficacité inhibitrice maximale obtenue est de **93,83%** à **10% (v/v) AAR**.
- L'adsorption de l'AAR suit l'isotherme de Freundlich et d'après la valeur $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -15,487 \text{ kJ. mol}^{-1}$, le processus est spontané et les molécules sont physisorbées à la surface de l'acier AISI 410.
- La micrographie AFM, obtenue en présence de l'AAR, a montré que la rugosité de la surface de l'acier a été réduite de 3,7 fois, ce qui met en évidence l'effet inhibiteur de l'AAR.
- Les micrographies MEB ont confirmé les résultats obtenus par AFM.
- Le spectre EDS confirme la formation du film inhibiteur sur la surface de l'acier.
- L'efficacité inhibitrice maximale (**93,83%**) a été obtenue à 25°C, en présence de **10% (v/v) AAR**.
- Le processus de dissolution de l'acier AISI 410 est exothermique.
- La valeur de l'entropie ($\Delta S^{\circ}_a < 0$) signifie l'adsorption du film inhibiteur induit la diminution du désordre moléculaire.

❖ *L'iodure de potassium (KI)*

- Les spectres SIE en présence du KI aux concentrations (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} M), se caractérisent par la présence d'une seule boucle capacitive. Par contre celui obtenu à 10^{-4} M, se caractérise par la présence de deux boucles, la première capacitive, suivie d'une inductive.
- L'efficacité inhibitrice maximale obtenue est de **99,36%** à 10^{-1} M KI.
- Les courbes de la PPD ont montré que la présence du KI induit, une diminution de la densité de courant anodique et cathodique, donc le KI se comporte comme un inhibiteur mixte. L'efficacité inhibitrice maximale obtenue est de **99,92%** à 10^{-1} M KI.

❖ *Premier effet de synergie (OFI + KI)*

- L'addition de 10^{-4} M KI fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice de l'OFI à **15 % (v/v)** de **94,81%** à **99,26%**. Leur adsorption est compétitive.

Conclusion Générale

- La surface de l'acier est chargée positivement.
- L'adsorption de la synergie (OFI + 10^{-4} M KI) suit l'isotherme de Langmuir. D'après la valeur de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -17,99 \text{ kJ. mol}^{-1}$, le processus est spontané et les molécules sont physisorbées à la surface de l'acier AISI 410.

❖ *Deuxième effet de synergie (AAR + KI)*

- L'addition de 10^{-4} M KI fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice de l'AAR à 7% (v/v) de **93,26%** à **99,21%**. Leur adsorption est compétitive.
- La surface de l'acier est chargée positivement.
- L'adsorption de la synergie (AAR + 10^{-4} M KI) suit l'isotherme de Langmuir, le processus est spontané et les molécules sont physisorbées à la surface de l'acier AISI 410 ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -19,46 \text{ kJ. mol}^{-1}$).

❖ *Troisième effet de synergie (OFI + AAR) sans et avec KI*

- L'addition de 10^{-4} M KI fait augmenter l'efficacité inhibitrice de la synergie (10%(v/v) OFI +10%(v/v) AAR) de **99,76%** à **99,88%**.
- Les courbes de la PPD ont montré que les synergies (OFI + AAR) en absence et en présence du KI à 10^{-4} M se comportent comme des inhibiteurs mixtes.
- L'adsorption de la synergie (OFI + AAR) sans et avec KI à 10^{-4} M suit l'isotherme de Langmuir.
- D'après la valeur de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -23,14 \text{ kJ. mol}^{-1}$, le processus d'adsorption de la synergie (OFI + AAR) en absence du KI est spontané et de type physichimisorption.
- D'après la valeur de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -19,002 \text{ kJ. mol}^{-1}$, le processus d'adsorption de la synergie (OFI + AAR) en présence du KI à 10^{-4} M est spontané et de type physisorbé.
- La micrographie AFM, obtenue de la synergie (10%(v/v) OFI + 10%(v/v) AAR + 10^{-4} M KI), a montré que la rugosité de la surface de l'acier a été réduite de 6 fois, par rapport à celle obtenue dans la solution corrosive (H_2SO_4 à 0,5M).
- Les micrographies MEB ont confirmé les résultats obtenus par AFM.

PERSPECTIVES

Il serait intéressant d'effectuer ce qui suit :

- La caractérisation des inhibiteurs (OFI et AAR) par des techniques spectroscopiques telles que :
 - La spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV) ;
 - La spectroscopie Raman ;
 - La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ;
 - La spectrométrie de masse;
- La caractérisation du film inhibiteur par la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ;
- L'étude de l'effet du régime hydrodynamique sur l'efficacité inhibitrice de l'OFI et l'AAR ;
- L'étude de l'influence de l'effet synergique avec d'autres additifs ;
- L'étude de l'effet inhibiteur de l'OFI et l'AAR dans d'autres milieux agressifs (HCl, H₃PO₄ et NaCl), et biologique (la salive) ;
- L'Etude de l'effet de la température sur les effets synergiques étudiés.

ANNEXE 1



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Badji Mokhtar - ANNABA

Faculté de l'Ingéniorat

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux



Intitulé de la thèse :

Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation

Doctorante :

Melle. BOULMERKA RIHANE

Questionnaire:

1- Quelles sont les étapes de la stérilisation utilisées dans un cabinet dentaire ?

Lavage
Rinçage
Séchage
stérilisation à l'autoclave

2- Combien de fois l'instrument dentaire est stérilisé ?

Après chaque utilisation

3- Quels sont les produits de prédésinfection utilisés lors de la stérilisation ?

L'eau de javel

4- Quel est le type ou la marque des pinces les plus recommander ?

WITTEN

5- Quel est la durée de vie d'une pince avant d'être hors service ?

/

BOULMERKA RIHANE
BOULMERKA RIHANE
BOULMERKA RIHANE

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Badji Mokhtar - ANNABA

Faculté de l'Ingénierat

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux



Intitulé de la thèse :

Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation

Doctorante :

Melle. BOULMERKA RIHANE

Questionnaire:

1- Quelles sont les étapes de la stérilisation utilisées dans un cabinet dentaire ?

Lavage + Rinçage
- séchage
- stérilisation à l'autoclave.

2- Combien de fois l'instrument dentaire est stérilisé ?

2 fois / jour.

3- Quels sont les produits de prédésinfection utilisés lors de la stérilisation ?

* Eau de Javel.
* Savon liquide ou poudre.

4- Quel est le type ou la marque des pinces les plus recommander ?

Les pinces les plus recommander =
Les miroirs & les éleveurs & les baviers
les précellles les sondes (WITT ex).

5- Quel est la durée de vie d'une pince avant d'être hors service ?

Cela dépend du matériel et du type de matériaux
et le nombre d'utilisation.

Dr. Boulmerka
Docteur en Médecine
Dentaire

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Badji Mokhtar - ANNABA

Faculté de l'Ingénierat

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux



Intitulé de la thèse :

Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation

Doctorante :

Melle. BOULMERKA RIHANE

Questionnaire:

1- Quelles sont les étapes de la stérilisation utilisées dans un cabinet dentaire ?

→ Nettoyage
→ Rinçage
→ séchage
→ stérilisation à l'autoclave

2- Combien de fois l'instrument dentaire est stérilisé ?

Après chaque utilisation

3- Quels sont les produits de prédésinfection utilisés lors de la stérilisation ?

l'eau de javel

4- Quel est le type ou la marque des pinces les plus recommander ?

la marque wittex

5- Quel est la durée de vie d'une pince avant d'être hors service ?

indéterminée

Dr. N. ZERKOUT
Chirurgien Dentiste



Intitulé de la thèse :

Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation

Doctorante :

Melle. BOULMERKA RIHANE

Questionnaire:

1- Quelles sont les étapes de la stérilisation utilisées dans un cabinet dentaire ?

- 1- Rinsage à l'eau de robinet et à l'aide d'une brosse à dents
- 2- à l'eau de javel et savon poudre
- 3- séchage à l'air (sur un tissu sec)
- 4- stérilisation à l'autoclave (45 min à 121°C)

2- Combien de fois l'instrument dentaire est stérilisé ?

2 fois par jour

3- Quels sont les produits de prédésinfection utilisés lors de la stérilisation ?

l'eau de javel
Dento-virachis

4- Quel est le type ou la marque des pinces les plus recommander ?

WITEX, Dentar
stainless, AR

5- Quel est la durée de vie d'une pince avant d'être hors service ?

plus que 10 ans

DR. BENMEBAREK Ali
Chirurgien Dentiste

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Badji Mokhtar - ANNABA

Faculté de l'Ingénierat

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux



Intitulé de la thèse :

Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation

Doctorante :

Melle. BOULMERKA RIHANE

Questionnaire:

1- Quelles sont les étapes de la stérilisation utilisées dans un cabinet dentaire ?

- 1- Prédésinfection.....
- 2- Nettoyage (Detergent).....
- 3- Rinçage.....
- 4- Séchage.....
- 5- Conditionnement et mise en autoclave.....
- 6- Autoclave en marche.....

2- Combien de fois l'instrument dentaire est stérilisé ?

Après chaque utilisation.....

3- Quels sont les produits de prédésinfection utilisés lors de la stérilisation ?

liquide et lingettes :
(Denta-sep 1) (Dentalnasept)
(A-Fultima) (A-F-wipes)

4- Quel est le type ou la marque des pinces les plus recommander ?

A.R.....

5- Quel est la durée de vie d'une pince avant d'être hors service ?

indéterminés.....

Dr. BOUAROUDJ S.
Docteur
en Médecine Dentaire

Secrétaire
(privé)

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Badji Mokhtar - ANNABA

Faculté de l'Ingénierat

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux



Intitulé de la thèse :

Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation

Doctorante :

Melle. BOULMERKA RIHANE

Questionnaire:

1- Quelles sont les étapes de la stérilisation utilisées dans un cabinet dentaire ?

nettoyage manuel avec Brossage
Rinçage (permet d'éliminer toute la saleté)
Séchage
Conditionnement
Stérilisation à l'autoclave

2- Combien de fois l'instrument dentaire est stérilisé ?

2 fois par jour

3- Quels sont les produits de préréinfection utilisés lors de la stérilisation ?

l'eau de javel
savon en poudre

4- Quel est le type ou la marque des pinces les plus recommander ?

les types de pinces : miroir, de couriers, les élévateurs,
les pinceaux, les sondes, la marque WITEX

5- Quel est la durée de vie d'une pince avant d'être hors service ?

plus de cinq ans

BOULMERKA RIHANE
Chirurgien Dentiste

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Badji Mokhtar - ANNABA

Faculté de l'Ingénierat

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux



Intitulé de la thèse :

Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation

Doctorante :

Melle. BOULMERKA RIHANE

Questionnaire:

1- Quelles sont les étapes de la stérilisation utilisées dans un cabinet dentaire ?

- Prédésinfection
- Nettoyage
- Rinçage et Séchage
- Conditionnement
- Stérilisation

2- Combien de fois l'instrument dentaire est stérilisé ?

- 2 fois

3- Quels sont les produits de prédésinfection utilisés lors de la stérilisation ?

- l'hypochlorite de Sodium (eau de javel)

4- Quel est le type ou la marque des pinces les plus recommander ?

- Matière : acier inoxydable
- Marque : Wittesc

5- Quel est la durée de vie d'une pince avant d'être hors service ?

- 6 mois - 1 an

Dr. FENGHOUR A. Ep. BOUNAB
Docteur en Médecine Dentaire
Spécialiste en Prothèse Dentaire



Intitulé de la thèse :

Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation

Doctorante :

Melle. BOULMERKA RIHANE

Questionnaire:

1- Quelles sont les étapes de la stérilisation utilisées dans un cabinet dentaire ?

Prédésinfection
Nettoyage
Rinçage et séchage
Conditionnement
Stérilisation

2- Combien de fois l'instrument dentaire est stérilisé ?

2 fois

3- Quels sont les produits de prédésinfection utilisés lors de la stérilisation ?

bleau de pavel

4- Quel est le type ou la marque des pinces les plus recommander ?

acier inoxydable
Witte

5- Quel est la durée de vie d'une pince avant d'être hors service ?

6 mois - 1 an

Dr. LAMRI ZEGAR F
Spécialiste
en PARODONTOLOGIE

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Badji Mokhtar - ANNABA

Faculté de l'Ingénierat

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux



Intitulé de la thèse :

Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation

Doctorante :

Melle. BOULMERKA RIHANE

Questionnaire:

1- Quelles sont les étapes de la stérilisation utilisées dans un cabinet dentaire ?

- le 1^{er} le Rinçage - Nettoyage - Rinçage - séchage
- Férication des dispositifs médicaux - stérilisation
au Autoclave - conditionnement des dispositifs
médicaux.

2- Combien de fois l'instrument dentaire est stérilisé ?

- 1 cycle de stérilisation

3- Quels sont les produits de prédésinfection utilisés lors de la stérilisation ?

- Eau de javel

4- Quel est le type ou la marque des pinces les plus recommander ?

- plateaux d'examen (Laminoire, La pince - La sonde.)
- Les divers d'Extraction, les elevateurs, les fraises de Paterson
les excavateurs, les spatules abond.

5- Quel est la durée de vie d'une pince avant d'être hors service ?

- 6 mois à 1 ans

Dr KENDOUCHA J.
Chirurgien Dentiste



Intitulé de la thèse :

Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation

Doctorante :

Melle. BOULMERKA RIHANE

Questionnaire:

1- Quelles sont les étapes de la stérilisation utilisées dans un cabinet dentaire ?

Pré désinfection
Nettoyage
Rinsage et séchage

2- Combien de fois l'instrument dentaire est stérilisé ?

1 fois

3- Quels sont les produits de prédésinfection utilisés lors de la stérilisation ?

l'eau de javel

4- Quel est le type ou la marque des pinces les plus recommander ?

marque F.M.O. recommandable
marque F.M.O. recommandable

5- Quel est la durée de vie d'une pince avant d'être hors service ?

6 mois

Dr CHY DJERAIMI
Chirurgien Dentiste