

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

ليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

تليج

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Par :

Gasmi wahid fares & Menad Abdelmalek

THEME

***Effet inhibiteur d'un antibiotique (céfixime) sur la performance
sur la corrosion de laiton dans un milieu acide.***

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr Doulache Marzek M.C.B	M.C.B	<i>Président</i>
Mme HAMEDI Fatma. Z	M.A.A	<i>Examineur</i>
Mr BENALIA .Mohamed	M.C.B	<i>Examineur</i>
Mr SEBIANE Sofiane	M.A.A	<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire 2017- 2018

Remerciements

En préambule à ce mémoire nous remerciant ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur **Mr.SEBIANE.S** (M.A.A) à l'UAT de Laghouat, pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un rapport considérable sans lequel ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité. aussi nous tenons à remercier l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à commencer par **Mr.DOULACH.M** (M.C.B) à l'UAT de Laghouat, pour avoir accepté de présider ce jury .

Nous voudrions remercier **Madame.Hamdi.Fatima.Z** (M.A.A), membre de jury, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime ma gratitude à **Mr.Benalia.M** (M.C.B) à l'UAT de Laghouat , membre de jury , pour sa disponibilité à examiner et à juger ce travail.

Dédicaes

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me comble. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

Et bien sûr a mes frères Zahro et Mohamed et ma petite sœur Chaima, Ma grande mère et tout la famille MENAD & KEDDICI .

Sans oublié mes chères amis et mon binôme Gasmi wahid fares

Menad.A

Je dédie ce travail à :

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, mon soutien, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore

Aux personne dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à tous mes frère Housseem et Khalil, et bien sûr sans oublier Hamani, à mon grand-père Boudkhil & grande mère, mes tantes et leur filles Fatima.Z, Chahrazed, Keltoum, Ibtissam, Sabah et Amina ,à mon deuxième mère qui la reste en paix Djemaa, toute la famille GASMI & MADANI.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'étude supérieures, mes aimables amis ; Hamza, Soufiane, Halima, Kaouthar , collègues d'étude et frères de cœur, toi Amine, Messaoud, Keddour, Belkacem, Brahim et Nordinne. Et bien sur mon binôme Menad Abdelmalek

Aux enseignants et personnels de département de sciences de la matière de Laghouat

Gasmi.W.F

Liste des illustrations

Liste des abréviations

DMF : -diméthylformamide.

DRX : La cristallographie aux rayons X.

EIS : L'évaluation des impacts sur la santé.

FTIR : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

ECS : L'électrode au calomel saturée.

ET : L'électrode de travail.

ER : L'électrode de référence.

CE : La contre électrode.

V_{corr} : La vitesse de corrosion ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

i_{corr} : La densité de courant de la corrosion ($\mu\text{A.cm}^2$).

E_{corr} : Le potentiel de corrosion (mV).

E_a : L'énergie d'activation (KJ.mol^{-1}).

EI : L'efficacité inhibitrice (%).

G_{ads}° : L'enthalpie libre d'adsorption (KJ).

S_a° : Entropie d'activation ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

H_a° : Enthalpie d'activation (KJ.mol^{-1}).

K_{ads} : Le coefficient d'adsorption.

Liste des figures

Numéro	Titre	page
Première partie : Notion théoriques sur la corrosion et la protection des métaux		
Figure 1	Les propriétés mécaniques des laitons	4
Deuxième partie : Dispositifs expérimentaux, milieu et méthodes et résultats et discussion		
❖ Dispositifs expérimentaux, milieu et méthodes		
Figure 1	schéma de l'électrode de travail	11
Figure 2	La structure développée de la céfixime.	12
Figure 3	Chaine électrochimiques	13
Figure 4	Montage à trois électrodes	13
Figure 5	(a) cellule de mesure. (b) contre électrode en platine. (c) électrode de référence	14
Figure 6	Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte métal/solution.	15
Figure 7	Courbe de polarisation linéaire d'une électrode métallique	16
Figure 8	Dispositif expérimental de la masse perdue	17
❖ Résultats et discussion		
Figure 1	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de HNO ₃ à 25°C.	19
Figure 2	courbes de polarisation à différentes température de laiton (Cu-Zn40) dans HNO ₃ 0.5M	22
Figure 3	Effet de température sur la vitesse de corrosion de laiton (Cu-Zn40) dans 0.5M HNO ₃	23
Figure 4	Droites d'Arrhenius pour laiton (Cu-Zn40) dans HNO ₃ 0.5M	25
Figure 5	Droites d'Arrhenius pour laiton (Cu-Zn40) dans HNO ₃ 0.5M	26
Figure 6	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de céfixime 25°C	27
Figure 7	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de céfixime à différente concentration de HNO ₃ à 25°C.	29
Figure 8	Isothermes d'adsorption de Langmuir pour différentes concentration de céfixime et HNO ₃ à 25°C	30
Figure 9	Effet de la température sur le phénomène de l'inhibition	31
Figure 10	le spectre FTIR de la Céfixime pure et du film formé à la surface du laiton	33

Liste des tableaux

Numéro	Titre	page
❖ Résultats et discussion		
Tableau.1.	Variations de masse de l'échantillon et la vitesse de corrosion à différentes concentration de HNO ₃	20
Tableau.2.	paramètre électrochimique de laiton dans 0.5M HNO ₃ .	23
Tableau.3.	variation de vitesse de corrosion dans HNO ₃ 0.5M à différentes températures avec et en absence de l'inhibiteur (céfixime).	24
Tableau.4.	Paramètres thermodynamique d'activation Ea ; H°a et S°a de laiton (Cu-Zn40)dans 0.5M HNO ₃	26
Tableau.5.	Variation de la vitesse de corrosion à différents concentration de céfixime à 25°C	28
Tableau.6.	Evolution de l'efficacité inhibitrice à différentes concentration de céfixime à 25°C	29
Tableau.7.	Paramètres d'adsorption K _{ads} et G° _{ads} pour différentes concentration de céfixime et HNO ₃ à 25°C	31
Tableau.8.	Influence de la température sur les paramètres électrochimique de laiton dans le système (HNO ₃ 0.5M/Céfixime)	32
Tableau.9.	Groupement fonctionnels présents et leur position pour la céfixime	33

Sommaire

Sommaire

Liste abréviations

Liste figures

Liste tableaux

	page
Introduction générale	1
Première partie : Notion théoriques sur la corrosion et la protection des métaux	
I. Introduction	3
I.1. Présentation	3
I.2. Diagramme de phase binaire Cu-Zn	3
I.2.A. Laiton « 1er titre » monophasé : CuZn5 à CuZn35	4
I.2.B. Laiton « 2nd titre » biphasé + : CuZn40	4
I.2.C. Passage de la solution désordonnée à la solution stable	4
I.2.D. La concentration limite en Zinc pour les usages commerciaux : 42%	5
I.3. Application	5
II. Corrosion du zinc et du cuivre	5
II.1. Comportement à la corrosion des alliages de cuivre-zinc	6
II.2. Dézincification de laiton	6
II.3. Mécanisme de dézincification du laiton	6
II.3.1. Dissolution préférentielle du zinc	6
II.3.2. Dissolution simultanée du cuivre et du zinc	6
II.3.3. Combinaison du mécanisme ci-dessus	7
III. Dezincification de laiton dans divers environnement	8
III.1. Atmosphérique	8
III.2. Dezincification du laiton dans les environnements acides	8
III.3. Dézincification du laiton dans des environnements neutres	9
IV. Contrôle de la dézincification du laiton	10

IV.1.	Effet des inhibiteurs et du comportement du laiton dans divers environnements	10
IV.1.A	Milieu acides	10
IV.1.B	Milieu neutres	10

Deuxième partie Dispositifs expérimentaux, milieu et méthodes et résultats et discussion

❖ Dispositifs expérimentaux, milieu et méthodes

	Introduction	11
I.	Matériau et milieux d'étude	11
I.1	Matériau	11
I.2	Elaboration de l'électrode de travail	11
I.3	Milieux d'étude et produits utilisés	11
I.3.1	Milieux	11
I.3.2	Inhibiteur de corrosion	12
II.	Appareillages et méthodes d'évaluation de la corrosion	12
II.1	Chaine électrochimique	12
II.2	Cellule à trois électrodes	13
II.3	Méthodes d'évaluation de la corrosion	14
II.3.1	Suivi du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps d'immersion	14
II.3.2	Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel	15
II.3.3	Mesure de la résistance de polarisation linéaire	16
II.3.4	Technique de perte de masse	17
III.	Spectroscopie IR	18
III.1.	Interprétation des spectres IR	18

❖ Résultats et discussion

	Introduction	19
I.	L'effet de la concentration de l'acide nitrique sur la tenue à la corrosion	19

II	Réactions mise en jeu lors du processus de corrosion	20
III.	Etude détaillée de l'effet de la température sur le tenu à la corrosion de laiton (Cu-Zn40) en milieu HNO ₃ 0.5M	21
IV.	Grandeurs thermodynamiques	24
V.	Etude de l'effet d'inhibition par le Céfixime sur le comportement de laiton Cu-Zn40 dans différentes concentration de la HNO ₃ à 25 °C	27
VI.	Isothermes d'adsorption	29
VII.	Effet de température sur l'inhibition de la corrosion de laiton Cu-Zn	31
VIII.	Analyse par la spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier	32
	Conclusion générale	34
	Références	36

Introduction générale

Première partie

**Notion théoriques sur la corrosion et la
protection des métaux**

Introduction générale

Les alliages de cuivre et de zinc portent le nom de laitons. Ces alliages de cuivre sont beaucoup utilisés dans divers domaines d'application très variés tels que les équipements industriels, électriques, architecturaux, les objets décoratifs à valeur de patrimoine culturel. Dans l'artisanat, le laiton est utilisé pour la confection des statues, des statuettes et bien d'autres objets d'arts culturels. Un grand nombre de ces objets est destiné généralement à une exposition prolongée en plein air, dans les rues ou les jardins des centres urbains. De nos jours, avec la pollution atmosphérique croissante dans les villes, les pluies sont acides et les ouvrages artistiques en alliage de cuivre, exposés en plein air sont devenus plus sensibles à la corrosion. Des études précédentes ont montré que la dissolution simultanée du zinc et du cuivre dans les alliages binaires Cu-Zn est toujours précédée par une période d'attaque préférentielle du zinc.

L'utilisation des solutions acides est largement répandue dans le monde de l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide des matériaux métalliques, l'élimination des dépôts localisés (la rouille, dépôts bactériens ...), d'autre part les solutions acides trouvent un énorme usage dans de nombreux procédés industriels.

Cependant, ces solutions constituent des milieux agressifs vis-à-vis des métaux et alliages. En outre la corrosion acide est considérée parmi les plus nocives, puisqu'elle ronge l'ensemble de la surface exposée à la même vitesse, de ce fait, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion s'avère indispensable pour limiter la vitesse de la corrosion des matériaux métalliques.

Ce travail se décline en deux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, qui s'articule autour de deux grands points. Le premier recense les propriétés mécaniques des laitons d'une manière générale, mettant en évidence les différents types de laitons. Le second décrit les principales études faites sur la corrosion sélective ou la dézincification de différents laitons dans divers environnements, mettant en évidence le type de mécanisme de dissolution et l'approche cinétique de la corrosion aqueuse et de protection contre la corrosion soulignant ainsi l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion.

Les méthodes électrochimique et gravimétrique ainsi que les conditions expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude, sont présentées dans le premier point de second chapitre.

Quant au dernier point du second chapitre, il est dévolu à l'exposé des divers résultats expérimentaux recueillis au cours de notre étude. Nous avons examiné uniquement l'action de diverses concentrations de l'acide nitrique allant de 0,5 N à 2 M sur le comportement électrochimique du laiton (Cu-Zn), en faisant varier la température de 25°C à 55°C en utilisant la méthode de polarisation potentiodynamique linéaire et la gravimétrie.

L'étude de l'effet d'addition d'un composé pharmaceutique; la céfixime; sur la corrosion sélective du laiton au contact de l'acide nitrique aux concentrations [0,5M- 2M] choisies aux diverses températures, par la technique de la masse perdue, Cette investigation est enrichie par l'examen de la molécule de céfixime pure et le film formé sur la surface du laiton après immersion dans le milieu acide nitrique par un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR).

Une conclusion générale, regroupant les principaux résultats auxquels a abouti cette étude, clôt ce manuscrit.

I.Introduction

Les alliages cuivre-zinc dont la teneur en zinc varie de 3% à 39%, et sont des alliages de cuivre les plus populaires et les plus polyvalents. Ils ont des conductivités électriques et thermiques raisonnablement élevées avec une bonne résistance à la corrosion dans la plupart des environnements naturels tels que l'air, l'eau, le sol, etc [1]. Ils offrent une excellente formabilité et des caractéristiques de dessin. Les propriétés mécaniques du laiton dépendent de la composition chimique de l'alliage. La résistance à l'élongation et à la traction augmente avec l'augmentation de la teneur en zinc. La dézincification est la forme la plus courante de la corrosion des laitons, deux types de processus de dézincification se produisent: l'un est de type uniforme et l'autre est de type localisé. Le mécanisme de dézincification peut être expliqué par trois méthodes

1. Dissolution préférentielle du zinc.
2. Dissolution simultanée du zinc et du cuivre, suivi de la redéposition du cuivre.
3. En présence des chlorures, une combinaison des deux mécanismes ci-dessus se produit.

L'alliage cuivre-zinc le plus répandu est l'alliage (60/40). Il est généralement utilisé en fonderie et convient particulièrement à la coulée en coquille. Cet alliage présente une excellente ductibilité aux températures de déformation à chaud et existe dès lors aussi à l'état forgé par extrusion et laminage à chaud. Parmi les applications de cet alliage on note les échangeurs thermiques et les plaques tubulaires des condenseurs des centrales thermiques.

I.1.Présentation

Ils contiennent de 5 à 45% en poids de zinc et, éventuellement, d'autres éléments tels le plomb, l'étain, le manganèse, l'aluminium, le fer, le silicium, le nickel l'arsenic, qui sont ajoutés en faibles proportions, sont destinés à améliorer certaines propriétés. Suivant leur teneur en zinc et la présence d'éléments d'addition, les laitons peuvent être moulés et corroyés à chaud ou à froid. Ils sont utilisés sous forme de tôles, bandes, barres, profilés, tubes, fils et pièces moulées. Ils présentent une excellente aptitude à la mise en œuvre, supérieure à la plupart des autres alliages industriels, par tous les procédés tels que matricage, emboutissage, usinage, frappe à froid.

I.2.Diagramme de phase Cu-Zn

Le diagramme d'équilibre Cu-Zn indique une solubilité maximale de 39% de Zn vers 456°C : phase alpha de structure cubique face centrée (CFC), zone jaune sur le diagramme de phase ci-dessous. Mais en pratique industrielle : la phase bêta de structure cubique centrée, hors équilibre, apparaît au delà de 35% de Zn.

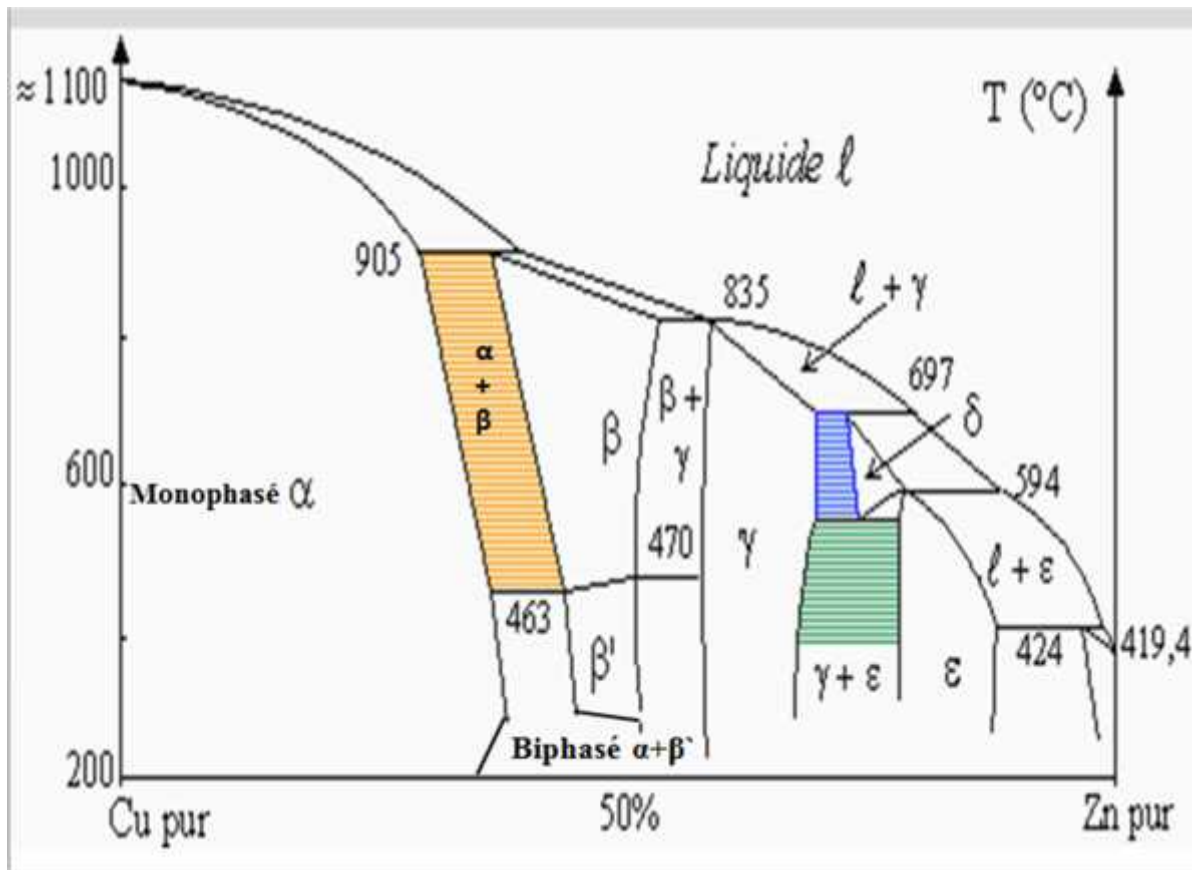


Fig.1. Le diagramme d'équilibre Cu-Zn

I.2. A/ Laiton « 1er titre » monophasé : CuZn5 à CuZn35

Les alliages contenant jusqu'à 35% de Zinc sont monophasés. Ils sont réputés pour leurs propriétés de ductilité et leur aptitude à la déformation à froid.

L'alliage de type le plus largement utilisé est l'alliage (64/36). Il est l'alliage le meilleur marché (le zinc est généralement moins cher que le cuivre). Toutefois, l'alliage à 30% de zinc offre une meilleure ductibilité et une résistance à la corrosion supérieure.

I.2. B/ Laiton « 2nd titre » biphasé + : CuZn40

Au-delà de 35% de Zinc : la phase apparaît et la dureté augmente. La ductibilité à froid des alliages + n'est pas très bonne, mais ils présentent une excellente ductibilité à chaud en raison de la plasticité de la phase à haute température.

I.2. C/ Passage de la solution désordonnée à la solution stable '

Aux environs de 450°C à 470°C : la phase se transforme pour donner la phase '. Cette modification de structure est liée au passage des atomes de Zinc d'une structure aléatoire à une structure ordonnée dans le réseau. L'aspect de la microstructure n'est pas affecté par ce changement dont l'influence sur les propriétés mécaniques est négligeable.

C'est donc toujours cette phase ' qui est présente dans l'alliage à température ambiante (CFC, zone + 'sur le diagramme de phase).

La phase δ est dure et fragile. En ce sens, elle ne permet pas la déformation à froid, et favorise donc le fractionnement des copeaux et, par conséquent, l'usinabilité du métal. Les laitons duplex présentent une excellente ductibilité aux températures de déformation à chaud et existent dès lors aussi à l'état forgé par extrusion et laminage à chaud.

I.2. D/ La concentration limite en Zinc pour les usages commerciaux : 42%

La concentration limite en Zinc est de 42%. Au delà de cette limite, les alliages sont trop fragiles et n'ont pas d'utilité commerciale.

Il est généralement utilisé en fonderie et convient particulièrement à la coulée en coquille. Cet alliage présente une excellente ductibilité aux températures de déformation à chaud et existe dès lors aussi à l'état forgé par extrusion et laminage à chaud. Parmi les applications de cet alliage on note les échangeurs thermiques et les plaques tubulaires des condenseurs des centrales thermiques.

I.3.Application

Les laitons sont largement utilisées pour la fabrication de vannes, écrans, réservoirs, échangeurs de chaleur, pièces de moteur, hélices, etc., utilisés dans les raffineries de pétrole, climatisation, réfrigération, usines chimiques et ingénierie marine. En raison de leur couleur dorée brillante et de la facilité de fabrication, les laitons ont également été utilisés pour fabriquer des statues artificielles, bijoux, grilles et autres objets de décoration. En augmentant le pourcentage de zinc dans l'alliage et donnant un traitement thermomécanique approprié, une grande variété d'alliages Cu-Zn ayant des propriétés et utilisations distinctes a été développé.

II. Corrosion du zinc et du cuivre

Le processus de corrosion est le résultat des réactions intervenant entre un métal et son environnement. Les phénomènes de corrosion en milieux aqueux des métaux et alliages sont principalement de nature électrochimique : un transfert d'électrons à l'interface métal/électrolyte.

Cet transfert implique obligatoirement l'action simultanée de deux réactions élémentaires : réaction anodique (oxydation) et réaction cathodique (réduction). Les deux réactions se passent en même temps et avec la même vitesse. Ainsi les principes d'électroneutralité et de conservation de la matière sont respectés.

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique.

L'approche thermodynamique prévoit la possibilité ou non de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion.

II.1. Comportement à la corrosion des alliages de cuivre-zinc

Dans le cas des alliages (Cu-Zn), la superposition de leurs diagrammes d'équilibre potentiel-pH, montre l'existence d'une zone dans laquelle le zinc peut se dissoudre alors que le cuivre est dans son état d'immunité ou de passivité, il s'agit en particulier du milieu peu oxydant acide ou légèrement alcalin, cette attaque préférentielle résulte du caractère amphotère de l'hydroxyde de zinc. On souligne aussi que le domaine de passivation du zinc est très sensible à la nature du milieu : la présence éventuelle de gaz carbonique, d'anhydride sulfureux dissous, de l'élévation de température, du manque d'aération, de la stagnation et de la présence de chlorure sont autant de facteurs aggravant la dézincification des alliages (Cu-Zn).

II.2. Dézincification de laiton

La dézincification est la forme la plus courante de la corrosion spécifique des alliages (Cu-Zn). Les alliages (Cu-Zn) contenant plus de 15% de zinc sont sensibles à un processus de délestage, appelé dézincification; élimination sélective du zinc des alliages Cu-Zn.

L'approche thermodynamique bien qu'importante reste insuffisante pour une interprétation des processus de corrosion. En effet, cette approche ne tient pas compte des étapes réactionnelles intermédiaires, de la formation des espèces intermédiaires stables et/ou instables, des phénomènes d'adsorption/désorption, du rôle de la morphologie des produits de corrosion et des modifications locales de pH.

II.3. Mécanisme de dézincification du laiton

L'étude de la cinétique et du mécanisme du processus de dézincification du laiton est assez important pour la recherche sur la corrosion. Le processus de dissolution du laiton dépend principalement de la nature, de la composition et de milieu corrosif tel que les solutions acides, alcalines et neutres [1].

II.3.1. Dissolution préférentielle du zinc

Polushkin et / et Langenegger et / ont signalé que la dézincification se produit en raison de l'enlèvement sélectif ou dissolution préférentiel du zinc se produisant à la surface du laiton en contact avec un milieu corrosif [2]. L'accélération de la dézincification sous stimulation anodique à révélé que la séparation du zinc doit être compensée par la diffusion des atomes de zinc dans le réseau, d'où le zinc est attaqué préférentiellement sur les sites de dézincification active. L'extraction exclusive du zinc de la matrice de laiton est seulement possible théoriquement. En pratique, du cuivre se dissout avec le zinc.

II.3.2. Dissolution simultanée du cuivre et du zinc

Evans a indiqué que les atomes de zinc ne peuvent pas facilement quitter l'alliage à moins que les atomes de cuivre les accompagnent [3]. Il a expliqué que la dézincification lente du laiton placé dans une solution de NaCl a lieu en particulier dans la phase- β du laiton - , aux joints de

grains, où des zones relativement riches en zinc existent. À ces endroits, le zinc passe dans la solution en laissant du cuivre résiduel. Ces sites de cuivre résiduels agissent comme des cathodes dans la cellule galvanique qui est installée dans l'alliage. A la cathode, le cuivre est déposé en quantité équivalente au cuivre entrant dans la solution à l'anode.

Warraky a indiqué que la dissolution simultanée de Cu et Zn était suivi de la redéposition du cuivre dans le processus de dézincification [4].

II.3.3. Combinaison du mécanisme ci-dessus

Langenegger et Callaghan ont déterminé le taux de dézincification du laiton (+) dans le milieu chloruré et ont rapporté que le zinc se dissolvait préférentiellement aux stades initiaux de la dézincification et la redéposition du cuivre semblait être une deuxième étape [5].

Heidersbach et Verink [6] ont étudié le mécanisme de dézincification de la phase unique () et de la phase (+) utilisant la diffraction des rayons X, absorption atomique et techniques électrochimique, où les échantillons ont été soumis à des essais de corrosion accélérée dans des solutions non oxydantes de 1N NaCl et de 5N HCl. Ils ont rapporté que les deux mécanismes ci-dessus pourraient se produire sur le même échantillon.

Pushpa Gupta et / ont tenté d'étudier le mécanisme de dézincification par analyse de la solution et les techniques électrochimiques, de laiton (70/30) dans H₂SO₄ dilué, et ils ont observé que dans la première étape, le taux de la dissolution du zinc à été plus grand que celui du cuivre. Ils ont suggéré que dans les étapes initiales, en raison de l'établissement de la cellule galvanique (Cu-Zn), il y a dissolution préférentielle du zinc dans la solution, mais comme un film poreux d'oxyde de cuivre-cuivre est formé sur la surface de l'électrode, la vitesse de la dézincification s'accompagne d'une diminution de la densité de courant. La deuxième étape du mécanisme de dézincification commence par la formation d'une couche poreuse de Cu-CuO à la surface du métal. Pendant cette étape, la densité de courant diminue avec la formation du film poreux Cu-CuO. Dans ces conditions, une dissolution simultanée de cuivre et de zinc a lieu, suivi de la redéposition du cuivre du solution [7].

Rehim et / ont employé la technique de voltamétrie cyclique pour étudier le laiton riche en cuivre (13- 39% Zn) dans des solutions de NaCl aérées et ont signalé que la dissolution préférentielle de zinc moins noble a été produite dans la première étape alors que les deux composants de l'alliage ont été dissous simultanément dans la seconde. Ils ont suggéré que la dissolution préférentielle de zinc a été limitée par une diffusion non stable d'atomes de zinc à partir de cœur à la surface de l'alliage [8]. La vitesse de dissolution préférentielle augmente avec l'augmentations de la teneur en zinc, la concentration de NaCl et avec une vitesse de balayage croissantes. Le taux de dissolution simultanée a été diminué avec une augmentation de taux de zinc contenu dans le film passif de l'alliage. Il est probable que la présence de ZnO dans le film

passif de l'alliage pourrait augmenter sa protection. Par conséquent, le mécanisme de dézincification du laiton dans les milieux corrosifs pourrait être divisé en deux types de séquences de réaction ou une combinaison des deux suivants.

A/ Dissolution préférentielle du zinc de l'alliage (Cu-Zn).

B/ La dissolution simultanée du cuivre et du zinc suivie de la redéposition du cuivre sur la surface du laiton.

III. Dezincification de laiton dans divers environnement

III.1. Atmosphérique

Sterling et / ont travaillé sur la corrosion atmosphérique des laitons (90/10 et 70/30) et de cuivre en utilisant trois tests atmosphériques accélérés tels acidifié, neutre et pulvérisation de sel, et ont signalé que parmi ces alliages, le laiton (70/30) présentait une dézincification. Les alliages avec P, Sn, Zn ou Si n'ont pas amélioré la résistance à la corrosion atmosphérique. Le taux de corrosion le plus élevé a été attribué aux contaminants résiduels du laminage [9].

Mattsson et Holm ont étudié la corrosion atmosphérique du cuivre et de ses alliages et ils ont rapporté que la formation de la patine verte oxyde de Cu(I) et un/ou plusieurs sels basiques de Cu (CuSO_4 , CuCl , CuCO_3) à la surface de métal indiquent que le laiton a subi une dézincification laissant une matrice de cuivre à la surface [10].

Chung et al ont étudié les étapes initiales de la corrosion atmosphérique du zinc en présence de chlorure en utilisant l'impédance électrochimique in situ (EIS), dans un électrolyte non aqueux (méthanol), et les techniques FTIR, DRX et ils ont signalé que l'hydroxy-carbonate de zinc et l'oxyde de zinc ont été trouvé responsable de la protection de la surface contre les chlorures contaminés, c'est-à-dire la zincite (ZnO), hydrozincite, $[\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6]$ [11].

Herman et Castillo ont étudié la corrosion atmosphérique à court terme de divers alliages à base de cuivre après deux et quatre ans d'exposition à l'environnement (à New Haven, Connecticut, Brooklyn, New York et Daytona Beach, Floride) et ont signalé des changements significatifs dans le pourcentage d'élongation d'alliages Cu70-Zn30 et Cu56-Zn25. L'enquête métallographique a révélé que la dézincification est du type uniforme du laiton 70/30 à tous les endroits et par piqûres couplé à une dézincification de type uniforme de l'alliage Cu56-Zn25. Ils ont signalé le manque de la corrosion localisé de cet alliage dans l'environnement marin suggérant fortement que le nickel, en tant qu'élément d'alliage, était bénéfique en ce qui concerne résistance à la corrosion d'un système Cu-Zn dans l'environnement maritime [12].

III.2 Dezincification du laiton dans les environnements acides

Saber et / ont étudié l'effet de diverses procédures de prétraitement sur la composition de la surface du laiton () (70/30) en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et ils ont rapporté

qu'en général, le nettoyage humide, le décapage acide (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) et le décapage électrochimique dans H_3PO_4 ont provoqué une dézincification de la surface [13].

Vora et / ont rapporté que les substances acidifiantes utilisées comme additifs alimentaires contenant des acides organiques étaient responsables de la corrosion du laiton (63/37) et ils ont observé qu'un film s'était formé sur la surface de l'échantillon de laiton [14].

III.3 Dézincification du laiton dans des environnements neutres

Morales et / ont observé une passivation et une corrosion localisée des laitons (), () et (+) dans une solution tampon borate- acide borique (pH 9) et dans une solution de 0,5 M NaCl par des techniques électrochimiques et des études de diffraction des rayons X (DRX). Ils ont observé que les valeurs de potentiels étaient légèrement plus négatives que le potentiel de dégradation du cuivre et nettement positives en ce qui concerne la présence d'un complexe ($\text{ZnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) / ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$) moins favorable aux ions Cl^- que la couche $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ formée sur le cuivre. La résistance à la piqûration augmente de laiton (+) puis le laiton (β) à laiton (), ce dernier se rapprochant du comportement du cuivre. L'augmentation de la résistance du laiton à la corrosion par piqûres vis-à-vis du zinc est due à la formation d'une couche riche en Cu à l'interface alliage/couche d'oxyde [15].

Kharafi et Badawy ont étudié le comportement de corrosion et de passivation des alliages de laiton (), (+ β), (Cu_{24}Zn , Cu_{30}Zn , Cu_{39}Zn) dans des solutions aqueuses à différentes pH (2,0, 7,0, 12,0) par polarisation potentiodynamique, les techniques EIS, DRX et SEM ont indiqué qu'elles dépendaient de la stabilité du composé Cu(I) passif. La présence de O_2 ou d'oxydants dans les solutions acides à côté de la lixiviation sélective de l'alliage ont favorisé la dismutation du composé de Cu(II), conduisant à une rupture de film passive et à l'apparition de cuivre sur la surface de l'alliage [16].

Redd et Breshin ont étudié l'alliage Cu_{37}Zn en milieu tampon borate (pH 9,2) dans des solutions à 0,025 M NaCl par polarisation potentiodynamique, voltamétrie cyclique et spectroscopie d'impédance sous l'influence de la lumière UV. Une diminution significative du potentiel de corrosion sur l'augmentation de la densité de courant passive et des valeurs de résistance de transfert de charge plus faibles a été observée sur l'éclairage du laiton dans des solutions à pH (9,2) [17].

Des études sur le laiton () (70/30) ont été tentées par Badawy et / dans des solutions naturellement aérée, saturée en oxygène et acide sans oxygène, neutre et solutions basique à pH constant en utilisant des techniques de polarisation et d'analyse de surface. Le comportement électrochimique du laiton () dépendait du pH de l'électrolyte. La passivité de l'alliage était due à la formation d'un composé de Cu(I) (principalement Cu_2O) qui était relativement stable dans les milieux neutres et basiques. Le taux de corrosion de l'alliage a augmenté dans les solutions

acides riches en oxygène dues à l'oxydation du film passif Cu (I) en Cu soluble (II). La présence d'oxydants tels que le dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) a amélioré la réaction d'oxydation dans les solutions acides, conduisant à un taux de corrosion élevé. La dissolution préférentielle du zinc a été la cause de destruction de film passif Cu(I), en particulier dans les solutions acides conduisant à des taux plus élevés de corrosion [18].

IV. Contrôle de la dézincification du laiton

Afin de minimiser la corrosion et la dézincification, diverses mesures préventives ont été développées. La plupart d'entre eux sont basés sur l'isolation du métal des environnements corrosifs. Ceci est réalisé soit par l'utilisation d'un revêtement étranger ou par la formation d'un film passif résistant à la corrosion sur la surface du métal. Alternativement, l'environnement de corrosion peut être modifié soit par l'élimination des constituants corrosifs, soit par l'ajout d'une substance qui peut être appelé "inhibiteur" entraînant une diminution de la vitesse de corrosion.

IV.1 Effet des inhibiteurs et du comportement du laiton dans divers environnements

IV.1. A/ Milieu acides

Gupta et / a étudié les dérivés de pyridine tels que 2-picoline, 3-picoline, 4-picoline et pyridine comme inhibiteurs pour le laiton (70/30) dans l'acide sulfurique dilué par l'analyse de solution et les techniques de perte de poids. Tous ceux-ci se sont avérés être de type mixte sauf la 3-picoline qui était anodique. Tous ont empêché la dissolution du Cu et du Zn, mais l'effet des inhibiteurs a diminué après 48 heures [19].

Dérivés d'aniline tels que l'aniline ortho, para nitroaniline, ortho, para chloroaniline, dibenzylamine, la N-butylamine et la triéthylamine ont été utilisées comme inhibiteurs pour le laiton (70/30) dans 1% H_2SO_4 ont indiqué que toutes les molécules présentaient une efficacité médiocre. Parmi ceux-ci, l'aniline, la p-nitroaniline, la triéthylamine et la N-butylamine se sont révélées efficaces pour réduire le taux de dézincification. L'aniline était un bon inhibiteur du zinc tandis que les dérivés de l'aniline (à l'exception de la p-nitroaniline) contenant des groupes attracteurs d'électrons, c'est-à-dire, Cl et NO_2 étaient plus efficaces pour le cuivre que pour le zinc et les composés contenant des groupes de marquage électronique étaient plus efficaces pour le zinc que pour le cuivre d'aniline [20].

IV.1. B/ Milieu neutres

Hussain and Singh utilisé le n, -diméthylformamide (DMF) en tant qu'inhibiteur de la corrosion du laiton () (63/37) en solution aqueuse ont signalé que le comportement électrochimique du laiton à été contrôlé cathodiquement, et que le laiton était anodiquement plus actif dans l'eau riche que dans la région riche en DMF, mais aucune passivité claire n'a été trouvée [21].

Karpagavalli et Rajeswari ont étudié le BTA et Triton X-100 et une combinaison des deux comme inhibiteurs de la corrosion du laiton dans NaCl et dans l'eau de mer et ils ont rapporté que le BTA et le triton x-100 ont eu un effet synergique et le mécanisme obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir [22].

Deuxième partie

**Dispositifs expérimentaux, milieu et
méthodes et résultats et discussion**

❖ Dispositifs expérimentaux, milieu et méthodes

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales ; électrochimique et gravimétrique, utilisés dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, des échantillons préparés et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des inhibiteurs.

I. Matériau et milieux d'étude

I.1. Matériau

Le matériau on utilise dans cette étude est un alliage de cuivre-zinc (60/40%).

I.2 Elaboration de l'électrode de travail

L'électrode de travail est constituée par un échantillon de l'alliage Cu-Zn, laquelle a été tronçonné sous la forme d'un petit cylindre. Ce dernier a été par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable, afin d'avoir une surface d'attaque uniforme (**fig.1**), l'aire de la surface active étant de $1,96 \text{ cm}^2$

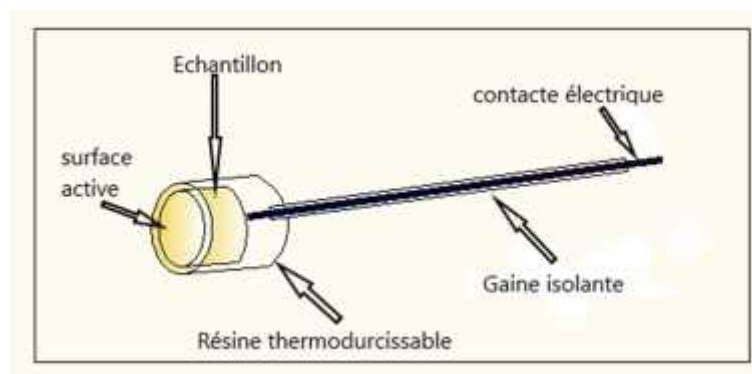


Fig.1. Schéma de l'électrode de travail

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai électrochimique, un polissage mécanique, qui consiste en polissage de sa surface à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie de plus en plus fin (grade 800,1200) sous jet d'eau, le polissage est suivi d'un rinçage à l'eau distillée.

I.3. Milieux d'étude et produits utilisés

I.3.1. Milieux

Nous avons utilisé une solution aqueuse d'acide nitrique HNO_3 de concentration 0.5M, obtenue par dilution avec l'eau distillée, de là l'acide commercial HNO_3 de marque Sigma-Aldrich (Pureté 69%). Les solutions sont naturellement aérées et agitées à l'aide d'un barreau

aimanté, entraîné par un agitateur magnétique. Une agitation moyenne a été choisie pour homogénéiser la solution utilisée.

I.3.2. Inhibiteur de corrosion

L'inhibiteur testé est la céfixime ($C_{16} H_{15} N_5 O_7 S_2$) qui est un produit pharmaceutique, ont étudié sont effet de présence sur le comportement électrochimique de l'alliage de Cu-Zn.

❖ Description de la céfixime :

Nom : Céfixime

Noms commerciale : Winex

Classe : Infectiologie- Parasitologie.

Stucateur moléculaire : $C_{16} H_{15} N_5 O_7$

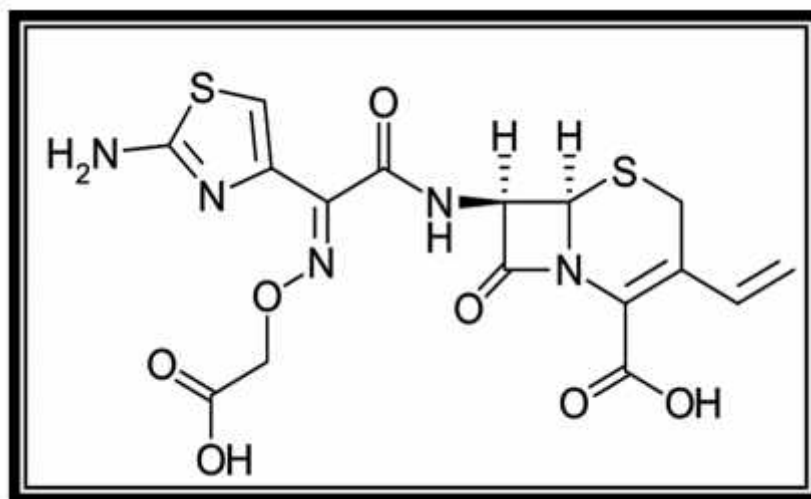


Fig.2. La structure développée de la Cefixime

Masse molaire : 453.45 ± 0.0027 g/mol

C 42.38 %, H 3.33%, N 15.44%, S 14.14%, O 24.71%

T fusion : 218-225 °C

Solubilité : 10.4 g/L eau [23]

II. Appareillages et méthodes d'évaluation de la corrosion

II.1. Chaîne électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique est constitué d'un ensemble Potentiostat/Galvanostat Voltalab PGP201 piloté par un ordinateur, à l'aide du logiciel « Volta Master 4 », connecté à une cellule à trois électrodes.



Fig.3. Chaine électrochimiques.

II.2 cellule à trois électrodes

L'étude des processus électrochimique nécessite un appareillage capable de contrôler et de mesurer les potentiels et /ou les courants électrique au niveau d'une interface électrochimique. Pour tous les essais électrochimiques nous avons utilisé une cellule électrochimique à trois électrodes (fig.4), reliée à un thermostat à circulation d'eau permettant de maintenir l'électrolyte à la température souhaitée.

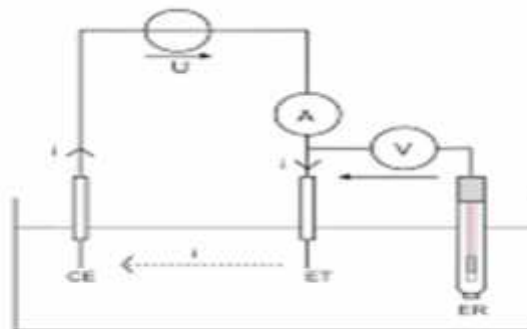


Fig.4. Montage à trois électrodes

L'électrode de travail (ET) offre une surface géométrique active de $1,96 \text{ cm}^2$ qui sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et constitue alors le cœur de tous les systèmes électrochimique [24]. L'électrode de référence (ER) est une électrode au calomel saturée (ECS) et la contre électrode (CE) est un fil de platine placé en face de l'électrode de travail (fig.5).

En vue d'assurer une reproductibilité acceptable des résultats, certaines précautions doivent être prises pour la conduite des essais électrochimique :

- Les dimensions des échantillons doivent être précises et la surface active doit être convenablement définie et reproductible.



(a)

(b)

(c)

Fig.5. (a) cellule de mesure. (b) contre électrode en platine. (c) électrode de référence

- La solution doit posséder une composition bien déterminée invariable au cours de l'essai, l'agitation permet d'homogénéiser le contenu de la solution.
- La température doit être maintenue constante.
- L'électrode de référence doit être le plus proche possible de la surface de l'échantillon afin de réduire au maximum l'effet de la résistance de l'électrolyte (la chute ohmique).

II.3. Méthodes d'évaluation de la corrosion

Afin d'étudier et de quantifier les phénomènes de corrosion, les méthodes électrochimiques et gravimétrique classiques ont été mises en œuvre lors de cette investigation. Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimique ou non [25]. D'un point de vue phénoménologiques, la caractérisation de la corrosion ou de l'inhibition de la corrosion possible par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal /solution au cours du temps. L'aspect quantitatif (tracé des courbes de polarisation et de la résistance de polarisation linéaire) permet, quant à lui, d'accéder aux valeurs des paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, résistance de polarisation etc.).

II.3.1. suivi du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps d'immersion

Cette technique simple (suivi de l'évolution du potentiel libre au cours du temps) fournit des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/solution : activation, passivation,....etc. Le potentiel d'abandon est un indicateur qualitatif de la réactivité de la surface d'un substrat métallique, dans un milieu électrolytique donné. Cette mesure ($E=f(t)$), permet également de connaître la durée d'immersion minimale, nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire, indispensable pour le tracé des courbes de polarisation

potentiodynamique et de la résistance de polarisation linéaire. Pour notre part le temps de stabilisation du potentiel est de 30mn [26-27].

II.3.2 Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

Cette technique permet de confirmer les indications, fournies préalablement par le suivi de l'évolution du potentiel libre et de les préciser, en distinguant l'influence des processus de corrosion ou d'inhibition de la corrosion, sur chacune des réactions élémentaires anodique et cathodique, se déroulant sur l'électrode de travail.

La courbe de polarisation potentiodynamique ($\log(i) = f(E)$), de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, cependant elle ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. L'acquisition d'une courbe de polarisation potentiostatique, nécessite l'application, à l'aide d'un potentiostat, de différents potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, ceci permet la mesure du courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique, entre l'électrode indicatrice et la contre-électrode. Nous avons enregistré ces courbes à une vitesse de balayage de 2 mV/s après un temps d'immersion de 30 mn.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal mis au contact d'un électrolyte, en utilisant la partie linéaire des transformées semi logarithmiques $\log i = f(E)$, à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et les pentes de Tafel (**fig.6**). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique.

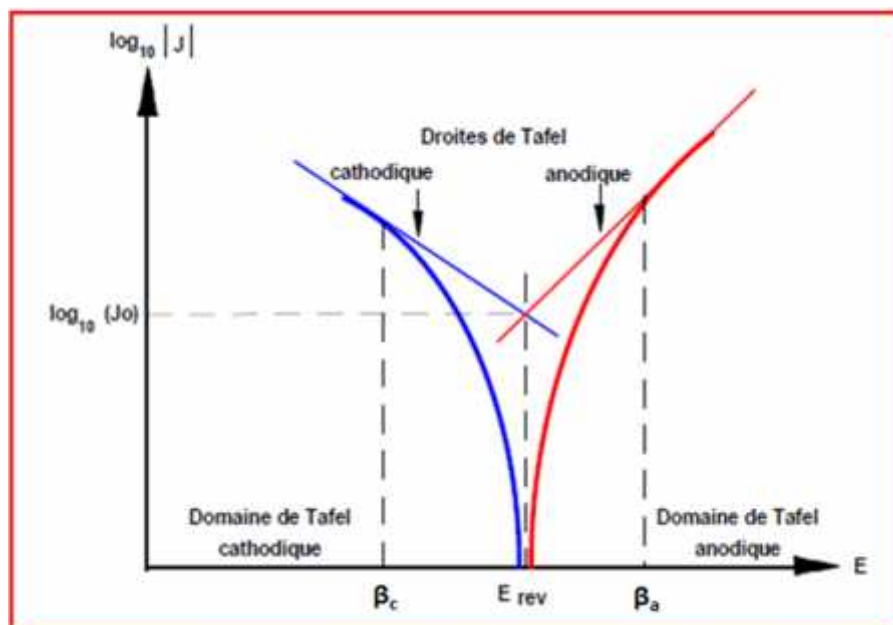


Fig.6. Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte métal/solution.

La description détaillée du mode de détermination de (i_{corr}) et (E_{corr}) a été présentée par A.Caprani et al [28]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une représentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (**fig.6**).

II.3.3. Mesure de la résistance de polarisation linéaire

La méthode de la résistance de polarisation linéaire, consiste à imposer une très faible polarisation de ± 25 mV autour du potentiel de corrosion et à mesurer la densité de courant qui en résulte. Le sens de balayage des potentiels se fait des valeurs cathodique vers celles anodique, à une vitesse de balayage bien définie.

Dans le cas des systèmes simples obéissant à la loi de Butler-Volmer, sans autre réaction parasite et dans les conditions de simplification de la loi (**eq.1**), le courant de corrosion est inversement proportionnel à la résistance de polarisation avec une constante de proportionnalité, dans laquelle figurent les coefficients de Tafel des réactions anodique et cathodique. Elle est définie par la formule de Stern et Geary [29].

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{b_a |b_c|}{2.3(b_a + |b_c|) i_{corr}} \quad (\text{eq.1})$$

Avec: R_p : la résistance de polarisation. / i_{corr} : densité de courant ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$).

b_a : la pente de partie anodique. / b_c : la pente de partie cathodique.

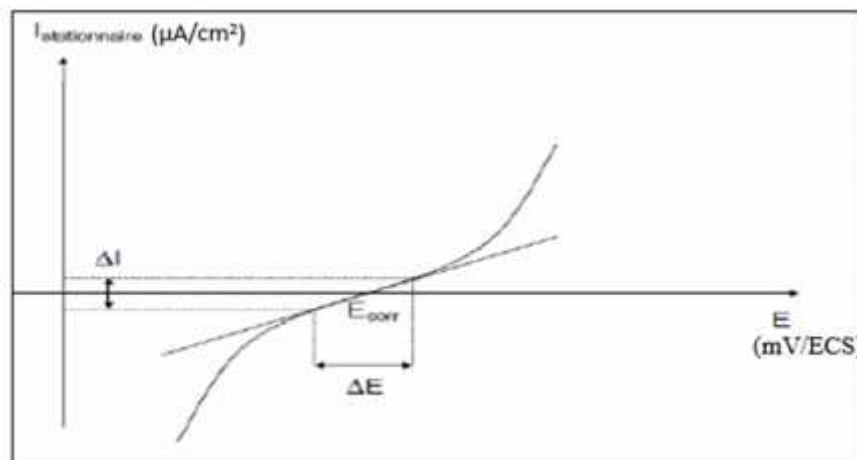


Fig.7. Courbe de polarisation linéaire d'une électrode métallique

II.3.4. Technique de perte de masse

Cette technique a été utilisée pour étudier la corrosion de l'alliage de (cuivre-zinc 40) en absence et en présence de chaque des éléments ajouté aux milieux corrosifs étudié. Le but de cette méthode est l'évaluation du taux de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps et exprimé en ($\text{g}/\text{cm}^2.\text{h}$). La formule suivant exprime le taux de corrosion.

$$V = m / S.t \quad (\text{eq.2})$$

Avec : $m = m_1 - m_2$

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

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

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

t : temps de l'expérience en heures.

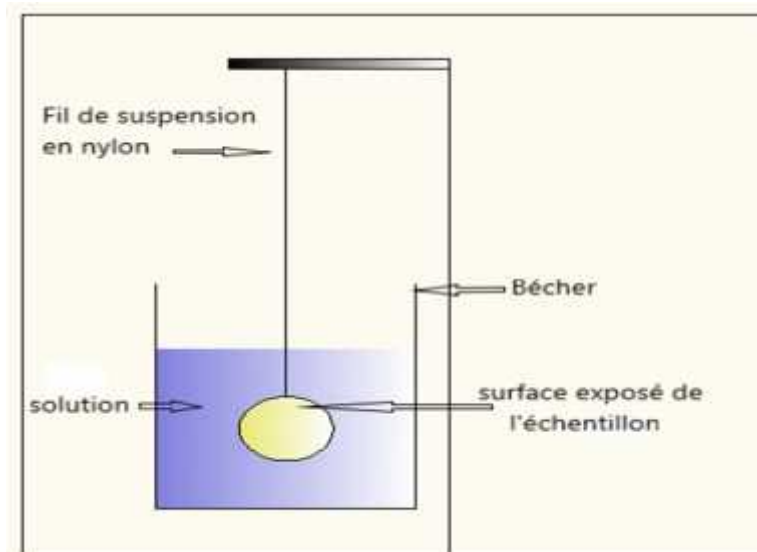


Fig.8. Dispositif expérimental de la masse perdue

Chaque échantillon fini, a été pesé. Sa masse, sa surface totale ainsi que les paramètres de la solution (la température, concentration) et la durée de test ont été mentionnées dans des tableaux. L'échantillon a été suspendu dans un bécher contenant 150 ml de solution. Les concentrations, de l'acide HNO_3 utilisés, varient de 0.5 à 2M. La durée de l'immersion a été fixée à (1h) pour tous les tests.

A la fin de chaque expérience, l'échantillon a été retiré, puis nettoyé à l'eau distillée, décapé à l'acide nitrique et séché. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à

l'aide d'une brosse à dent souple. En suite, après rinçage à l'eau distillée et séchage, l'échantillon a été repesé, sa nouvelle masse a été également reportée dans les mêmes tableaux.

III. Spectroscopie IR

La spectroscopie I.R (FTIR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomique et leurs arrangements. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimique présentes dans le matériau. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000. Les échantillons ont été examinés en pastilles avec le bromure de potassium [30].

III.1. Interprétation des spectres IR :

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- ✓ **Information qualitatives :** les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe la radiation, sont caractéristiques des groupes chimique présents dans le matériau analyse. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- ✓ **Information quantitatives :** l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption [31].

❖ Résultats et discussion

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet de milieu électrolytique d'acide nitrique sur le comportement à la corrosion de laiton (Cu-Zn). La solution d'étude est de l'acide nitrique (agressif), à la concentration de 0.5M, 1M, 1.5M et 2M. L'effet d'élévation de la température a également été examiné, dans le milieu acide agressif à la concentration 0.5M dans l'intervalle [25°C- 55°C]. Ont étudié aussi l'effet de composé pharmaceutique céfixime ($C_{16}H_{15}N_5O_7S_2$) sur la résistance à la corrosion de laiton (Cu-Zn40) dans les différentes concentrations de l'acide nitrique.

I. L'effet de la concentration de l'acide nitrique sur la tenue à la corrosion

La figure (1) met en évidence l'influence de concentration de l'acide nitrique sur la résistance à la corrosion de laiton (Cu-Zn40) à 25°C. Nous remarquons que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de concentration d'acide, elle atteint une valeur maximale ($14.77 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) correspond à une concentration 2M.

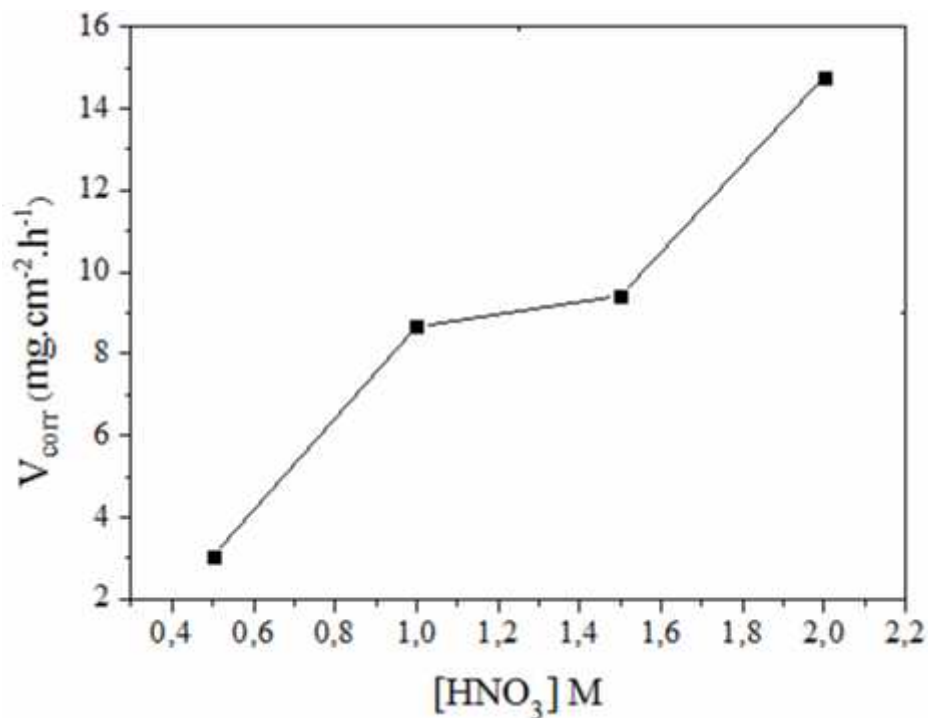


Fig.1. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de HNO₃ à 25°C.

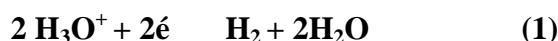
L'analyse des résultats obtenus (tableau1) montre que la vitesse de la dissolution du laiton augmente fur et à mesure que la concentration de l'acide nitrique augmente, elle passe de $V=3.05 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ a la concentration 0.5M en acide à $V=14.77 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ a la concentration 2M.

Tableau.1. Variations de masse de l'échantillon et la vitesse de corrosion à différentes concentration de HNO₃

[HNO ₃] (M)	m (mg)	V _{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)
0.5	1.2	3.05
1	3.4	8.66
1.5	3.7	9.42
2	5.8	14.77

II. Réactions mise en jeu lors du processus de corrosion

Les principales réactions électrochimiques ou chimiques mises en jeu lors des processus anodique et cathodique, lors de la dissolution du laiton (Cu-Zn40) en milieu acide, sont différentes selon le mécanisme proposé par divers auteurs. Après une première étape commune, qui consiste en la formation du dihydrogène gazeux H_{2(g)}, à partir des ions oxoniums selon l'équation bilan qui suit :



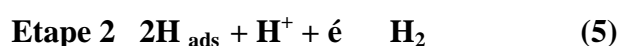
Les étapes suivantes divergent selon le mécanisme admis pour expliquer la réaction de réduction du proton.

Le premier mécanisme est celui de Volmer-Tafel, il se déroule en deux étapes :



L'étape 1 met en jeu une réaction de transfert de charge, elle est nommée réaction de Volmer
L'étape 2 est en fait une réaction chimique limitante, c'est-à-dire qu'elle traduit le cas où la décharge s'effectue lentement et l'élimination des atomes H_{ads} se fait par leur recombinaison et elle est appelé réaction de Tafel.

Le second mécanisme est celui de Volmer-Heyrovsky, il se déroule également en deux étapes la première étant similaire à celle du mécanisme de Volmer-Tafel, cependant elle représente l'étape limitant dans ce mécanisme :



L'étape 2 est nommée réaction de Heyrovsky, elle met en jeu un transfert de charges. En effet, l'atome d'hydrogène adsorbé réagit avec un proton et un électron laissé par cation métallique en quittant l'électrode [31].

Le comportement de la dissolution anodique du laiton dans l'acide nitrique est très complexe et consiste en la dissolution du zinc et du cuivre. D'une manière générale, la réaction anodique pour le cuivre est considérée comme suit :



Où Cu (I) adsorbe une espèce adsorbée sur la surface du cuivre et ne diffuse pas dans la solution en vrac. Pendant ce temps, l'adsorption des ions de cuivre, Cu (II), en surface en raison de sa réduction en présence des ions Zn^{+2} doit être pris en compte. En outre, la dissolution anodique de Zn est considérée selon l'équation suivante :



Il convient de noter que la réaction cathodique n'est pas une réaction d'évolution hydrogénique, car le potentiel de corrosion dans l'expérimental est bien supérieur au potentiel redox de l'hydrogène dans ce milieu. De cette façon, le mécanisme prédominant de la réaction a été rapporté selon l'équation suivante :



En outre, la réduction de l'oxygène dans les milieux acides peut être considérée comme une autre réaction cathodique basée sur l'équation (9), d'où la présence d'ions NO_3^- sur des sites cathodiques est obligatoire pour la réaction [32].

III. Etude détaillée de l'effet de la température sur le tenu à la corrosion de laiton (Cu-Zn40) en milieu HNO_3 0.5M

➤ Courbes de polarisation potentiodynamique

L'influence de la température sur les processus de corrosion, notamment en milieu acide, lors des opérations de décapage et de détartrage à haute température, afin de dissoudre les produits de corrosion recouvrant les installations métalliques, a fait l'objet de plusieurs articles. Du fait que la température soit l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement électrochimique des matériaux dans un milieu corrosif donné [33-34], nous nous sommes proposés de mener une

étude potentiodynamique sur la résistance de laiton (CuZn40) dans le milieu HNO_3 à 0.5 M, à différentes températures, comprises entre 25°C et 55°C (fig.2).

La figure (2) représente l'effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de laiton (Cu-Zn40) dans le milieu acide nitrique HNO_3 à 0.5 M

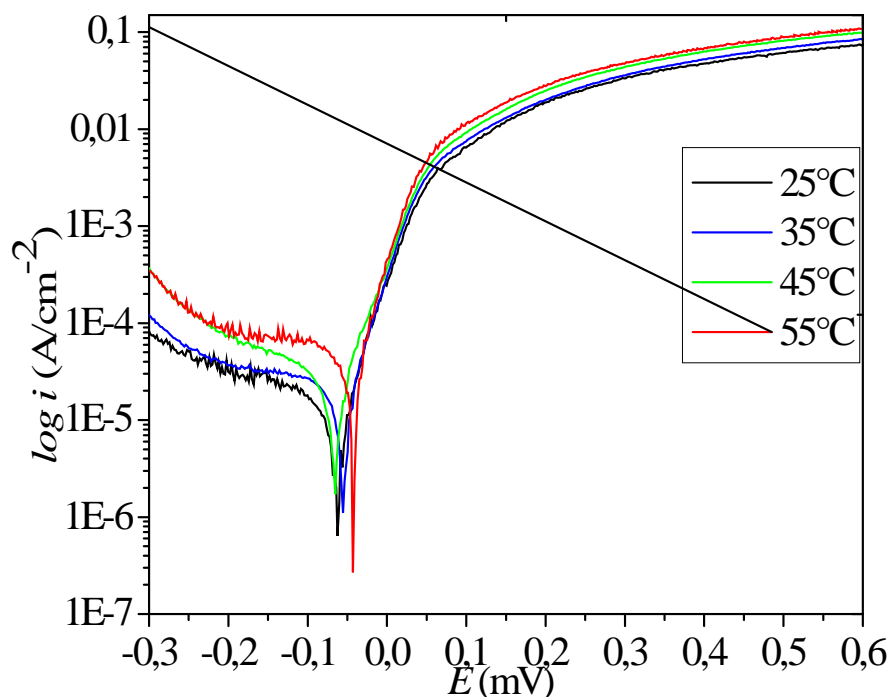


Fig.2. Courbes de polarisation à différentes températures de laiton (Cu-Zn40) dans HNO_3 0.5M

L'accroissement en température n'a pas modifié l'allure générale des courbes de polarisation globale, dans le milieu étudié, ce qui indique que le mécanisme de dissolution de laiton (Cu-Zn40) ne change pas dans tout le domaine de température exploré. On observe néanmoins, une translation des courbes de polarisation globale, vers les densités de courant les plus élevées.

Le tableau (2) regroupe les paramètres électrochimiques, résultant de l'exploitation de la méthode des droites de Tafel. Nous remarquons que l'élévation de la température n'a quasiment pas d'effet sur le potentiel de corrosion (E_{corr}) de laiton (Cu-Zn40). Concernant les densités de courant de corrosion (i_{corr}), elles enregistrent une augmentation de leurs valeurs, révélant ainsi un accroissement de la vitesse de décharge du proton du côté cathodique et de la dissolution de laiton de côté anodique, spécifiquement le zinc.

Tableau.2. Paramètre électrochimique de laiton dans 0.5M HNO₃

T (°C)	E (mV/ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)	a	c
25	-61	10	48	140
35	-55	18	45	324
45	-66	26	57	291
55	42	31	39	147

➤ **Méthode de perte masse**

La température est l'un des facteurs susceptible de modifier à la fois le comportement d'un métal dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/solution.

La figure (3) met en évidence l'influence de température dans un intervalle allant de 25 à 55°C sur la vitesse de la corrosion de laiton (Cu-Zn40).

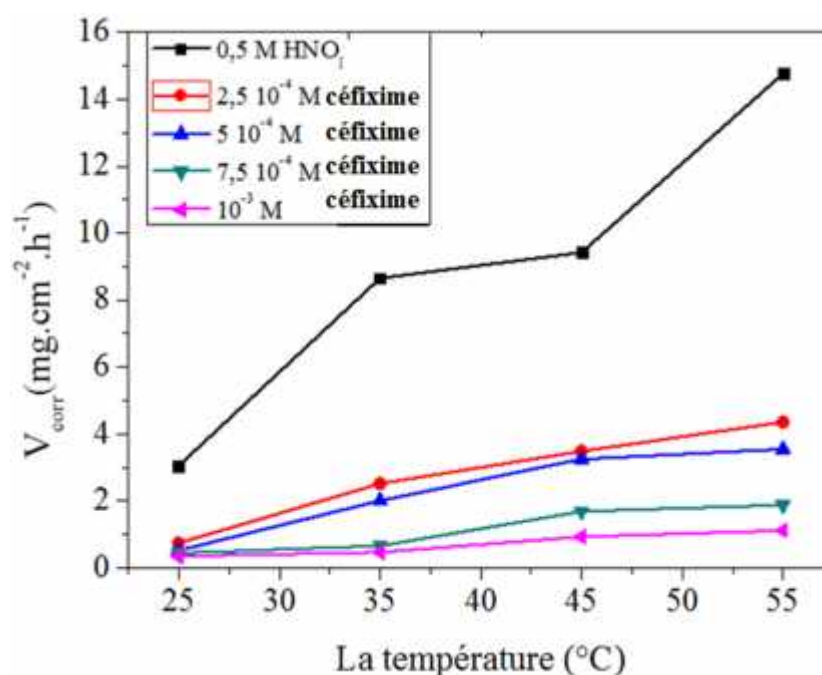


Fig.3. Effet de température sur la vitesse de corrosion de laiton (Cu-Zn40) dans 0.5M HNO₃ sans et en présence de la céfixime

Nous observons que la vitesse de corrosion augmente rapidement avec l'accroissement de température. Elle atteint une valeur maximale qui égale 14.77 mg.cm⁻².h⁻¹ correspond à la valeur de température 55°C. En présence de l'inhibiteur, la vitesse augmente avec l'augmentation de la température mais elle reste inférieure à celle en présence d'acide seul. De manière générale, ces résultats confirment que la température accélère le processus de corrosion.

Tableau.3. Variation de vitesse de corrosion dans HNO₃ 0.5M à différentes températures avec et en absence de l'inhibiteur (céfixime).

Température (°C)	C _{céfixime} (M)	HNO ₃ 0.5M	
		m (mg)	V _{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)
25°C	0	1.2	3.06
	2.5×10 ⁻⁴	0.64	0.74
	5×10 ⁻⁴	0.45	0.52
	7.5×10 ⁻⁴	0.38	0.44
	10 ⁻³	0.37	0.35
35°C	0	2.5	6.37
	2.5×10 ⁻⁴	2.18	2.52
	5×10 ⁻⁴	1.74	2.01
	7.5×10 ⁻⁴	0.57	0.66
	10 ⁻³	0.41	0.47
45°C	0	3.9	9.94
	2.5×10 ⁻⁴	3.02	3.49
	5×10 ⁻⁴	2.81	3.25
	7.5×10 ⁻⁴	1.46	1.69
	10 ⁻³	0.81	0.93
55°C	0	5.2	13.25
	2.5×10 ⁻⁴	3.77	4.36
	5×10 ⁻⁴	3.07	3.55
	7.5×10 ⁻⁴	1.63	1.88
	10 ⁻³	0.97	1.12

IV. Grandeurs thermodynamiques

❖ Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est déterminée à partir de la pente des droites d'Arrhenius.

D'un point de vue théorique la loi d'Arrhenius s'écrit comme suit :

Méthode de perte de masse

$$V_{\text{corr}} = k \exp(-E_a / RT)$$

$$\ln(V_{\text{corr}}) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln k$$

Méthode de polarisation

$$i_{\text{corr}} = k \exp(-E_a / RT)$$

$$\ln(i_{\text{corr}}) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln k$$

Ou i_{corr} : la densité de courant de corrosion ($\mu\text{A.cm}^2$).

V_{corr} : la vitesse de corrosion ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$). K : la constante préexponentielle d'Arrhenius.

R : la constante universelle des gaz parfaits ($R=8.31\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

E_a : l'énergie d'activation du processus de corrosion.

T : température (K). [35]

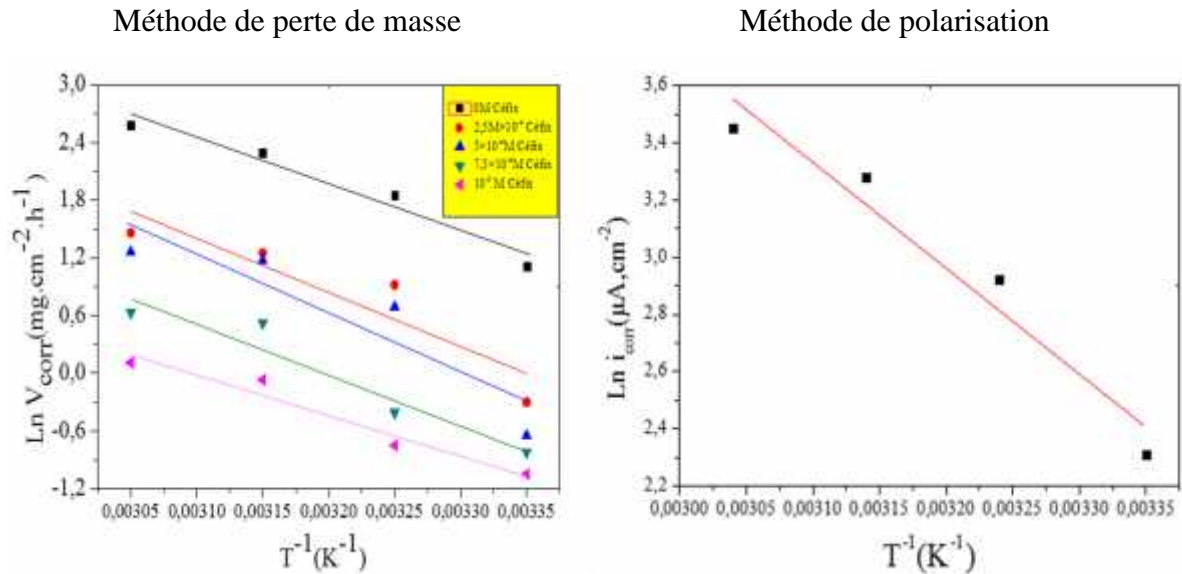


Fig.4. Droites d'Arrhenius pour laiton (Cu-Zn40) dans HNO_3 0.5M

Les tracés de la variation du logarithme de $\text{Ln } i_{\text{corr}}$ et $\text{Ln } V_{\text{corr}}$ en fonction de l'inverse de la température absolue, sont représentés par des droites. Les valeurs trouvées d' E_a sont regroupées dans le tableau (4).

En général, la température influe de façon prépondérante sur les phénomènes de corrosion. En effet, la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, ces phénomènes induits en fait de la modification dans le processus de dissolution.

❖ **Enthalpie et entropie d'activation**

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et de l'entropie d'activation selon les équations suivantes :

Méthode de perte de masse

$$V_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) + \exp\left(\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right)$$

$$\ln\left(\frac{V_{\text{corr}}}{T}\right) = \ln \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R} - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT}$$

Méthode de Polarisation

$$i_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) + \exp\left(\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right)$$

$$\ln(i_{\text{corr}}) = \ln \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R} - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT}$$

Ou h : Constante de Planck ($h=6.6252 \cdot 10^{-34}$ J.s).

N : Nombre d'Avogadro ($N=6.023 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹).

S_a° : Entropie d'activation.

H_a° : Enthalpie d'activation [36-37].

La variation $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est représentée par une droite Figure(5) : ayant pour pente $(-H^{\circ}_a/R)$ et pour ordonnée à l'origine $(\ln R/Nh + S^{\circ}_a/R)$.

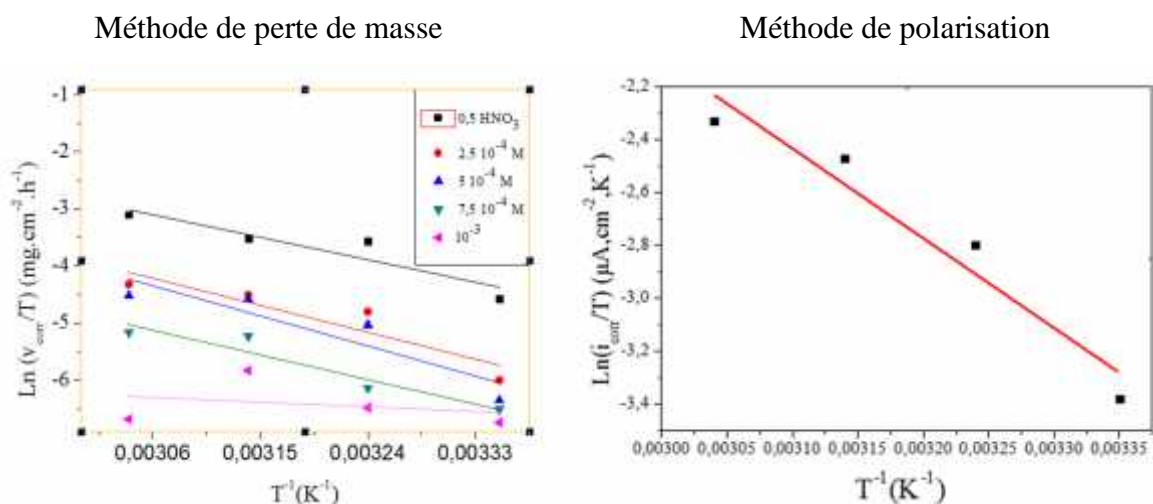


Fig.5. Droites d'Arrhenius pour laiton (Cu-Zn40) dans HNO₃ 0.5M

Nous pouvons donc calculer les valeurs de H°_a et de S°_a . Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'activation sont données dans le tableau (4). Le signe positif des enthalpies (H°_a) reflète la nature endothermique du processus de dissolution de laiton (Cu-Zn 40).

Généralement, la nature et la concentration de l'électrolyte affectent considérablement l'énergie d'activation du processus de corrosion.

Tableau.4. Paramètres thermodynamique d'activation E_a ; H°_a et S°_a de laiton (Cu-Zn40) dans 0.5M HNO₃

	[Céfixime] M	E_a (KJ.mol ⁻¹)	H°_a (KJ.mol ⁻¹)	S°_a (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Méthode de perte de masse	0	40.32	39.04	106.56
	2.5×10^{-4}	46.64	46.40	119.84
	5×10^{-4}	51.62	51.53	134.42
	7.5×10^{-4}	43.89	39.58	91.04
	10^{-3}	34.58	30.48	58.63
Méthode de Polarisation	0	31.26	28.27	-130.08

V. Etude de l'effet d'inhibition par la céfixime sur le comportement de laiton Cu-Zn40 dans différentes concentrations de la HNO₃ à 25 °C

En utilisant la méthode de perte de masse (gravimétrie) pour étudier la vitesse de corrosion et l'efficacité de laiton (Cu-Zn40) en présence de la céfixime à différentes concentrations de la HNO₃ à 25°C.

La figure (6) indique l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de la céfixime dans la gamme de concentrations $2.5 \cdot 10^{-4}$ à 10^{-3} M et à différentes concentrations de HNO₃ à 25°C. On remarque la valeur de la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Ainsi, elle atteint une vitesse minimale à la concentration 0.5M de HNO₃ ($0.35 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), cette diminution peut être interprétée par une diminution de la surface active du métal qui est due à l'absorption des molécules de l'inhibiteur à la surface du laiton (Cu-Zn40) et à la formation d'une couche barrière ou film moléculaire entre le métal et le milieu corrosif. Ce que reflète le ralentissement des processus d'oxydation et de réduction à l'interface métal solution.

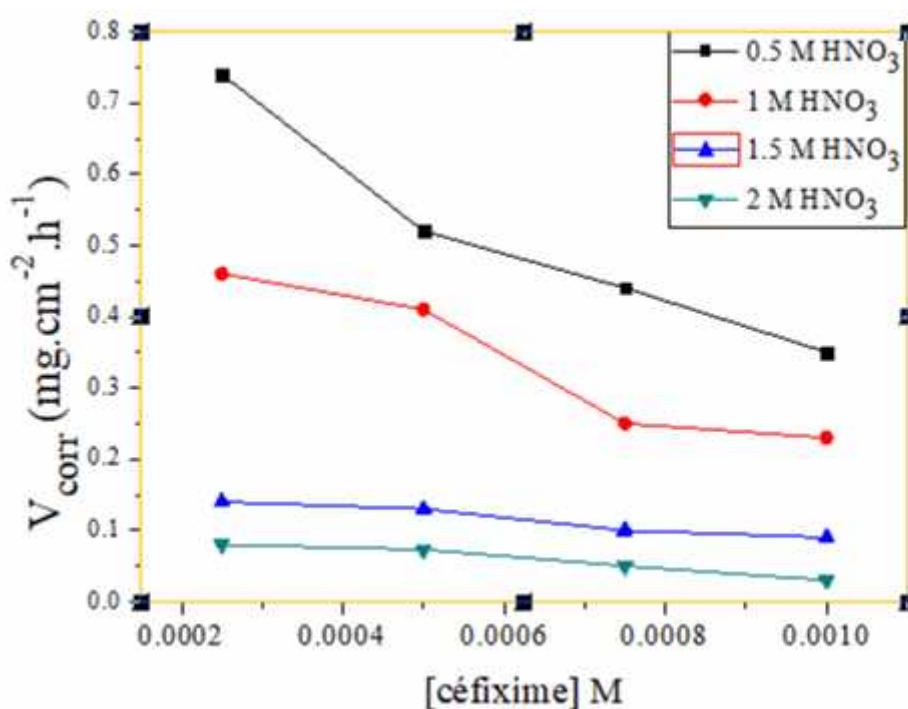


Fig.6. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de céfixime 25°C

Tableau.5. Variation de la vitesse de corrosion à différents concentration de cefixime à 25°C

[Céfixime] M	0.5M HNO ₃		1M HNO ₃		1.5M HNO ₃		2M HNO ₃	
	m (mg)	V _{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	m (mg)	V _{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	m (mg)	V _{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	m (mg)	V _{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)
2.5. 10 ⁻⁴	0.64 0	0.740	0.400	0.460	0.090	0.140	0.040	0.080
5.10 ⁻⁴	0.45 0	0.520	0.360	0.410	0.070	0.130	0.036	0.073
7.5 .10 ⁻⁴	0.38 0	0.440	0.220	0.250	0.060	0.100	0.030	0.050
10 ⁻³	0.31 0	0.350	0.200	0.230	0.050	0.090	0.020	0.030

Dans le but d'améliorer le pouvoir inhibiteur de la céfixime nous avons testés ce dernier différentes concentration et aussi avec différent concentration en HNO₃ à 25°C.

La figure (7) indique la variation de l'évolution de l'efficacité inhibitrice EI(%) de la céfixime dans la gamme de la concentration 2.5.10⁻⁴ à 10⁻³M et à différentes concentrations de HNO₃ à 25°C, On remarque que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur. Cette évolution est cependant plus marquée pour la plus forte concentration en inhibiteur et en acide nitrique.

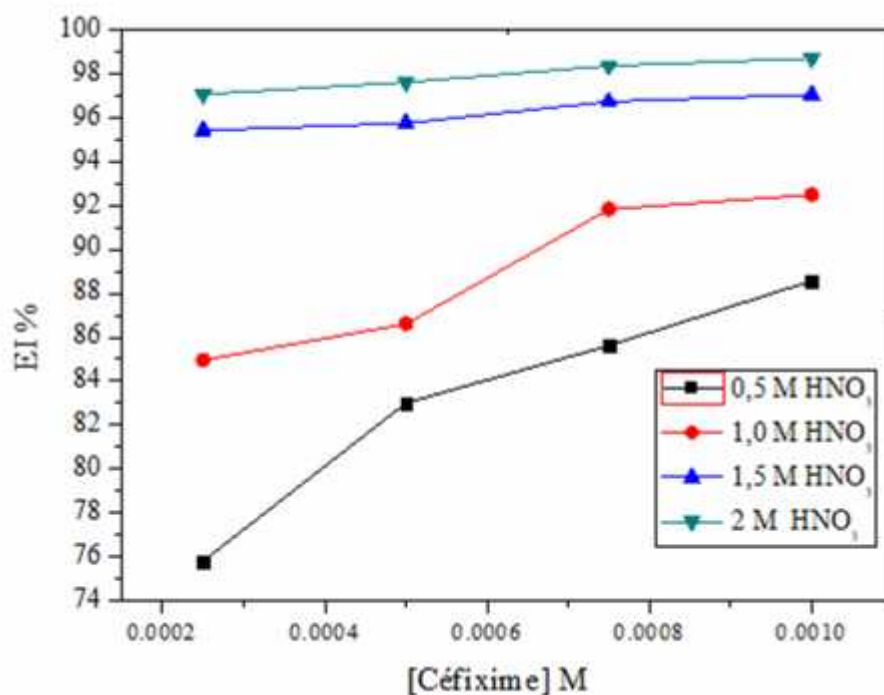


Fig.7. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de céfixime à différente concentration de HNO₃ à 25°C.

L'étude comparative de l'effet inhibiteur (tableau.5) montre que à la concentration 2M de HNO₃ présente la meilleure action inhibitrice, qui offre le taux d'efficacité le plus élevé (98.69%) Pour une concentration de 10⁻³M ceci confirme le caractère inhibiteur de la céfixime par la formation d'une couche adsorbée à la surface de métal qui devient plus adhérente fur et à mesure que la concentration de l'acide augmente.

Tableau.6. Evolution de l'efficacité inhibitrice à différentes concentration de céfixime à 25°C

		EI (%)			
[HNO ₃]M		0.5M HNO ₃	1M HNO ₃	1.5M HNO ₃	2M HNO ₃
[Céfixime]M					
2.5.10 ⁻⁴ M		75.81	84.96	95.42	97.38
5.10 ⁻⁴ M		83.00	86.60	95.75	97.61
7.5.10 ⁻⁴ M		85.62	91.83	96.73	98.36
10 ⁻³ M		88.56	92.48	97.05	98.69

VI. Isothermes d'adsorption

Pour mieux comprendre comment les molécules de l'inhibiteur réagissent avec la surface métallique, il est nécessaire de déterminer les isothermes d'adsorptions.

Les isothermes d'adsorption, sont un outil très important pour l'identification du type d'interactions qui s'établit entre les molécules inhibitrices et la surface métallique. Afin de décrire l'isotherme correspondant à l'adsorption de la céfixime sur la surface de laiton Cu-Zn40, il existe plusieurs modèles d'isothermes : Frumkin, Temkin, Freundlich, Flory-Huggins, Bockis-Swinkles et celle de Langmuir. C'est cette dernière qui a fourni le meilleur ajustement des données expérimentales. Les valeurs du taux de recouvrement (θ) de la surface, pour la différente concentration de la céfixime ajoutées dans le milieu acide nitrique ont été déterminées par le rapport $E (\%)/100$.

Concernant les valeurs d'efficacité inhibitrices utilisées, elles sont déduites de la méthode gravimétrique et sont reliées à la concentration de l'inhibiteur par l'équation suivante [38] :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (10)$$

Où K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption de l'inhibiteur. Le tracé des courbes (θ) en fonction de (C) est représenté par des lignes droites, indiquant que l'adsorption de la céfixime, est décrite par l'isotherme de Langmuir, comme illustré dans la figure (9).

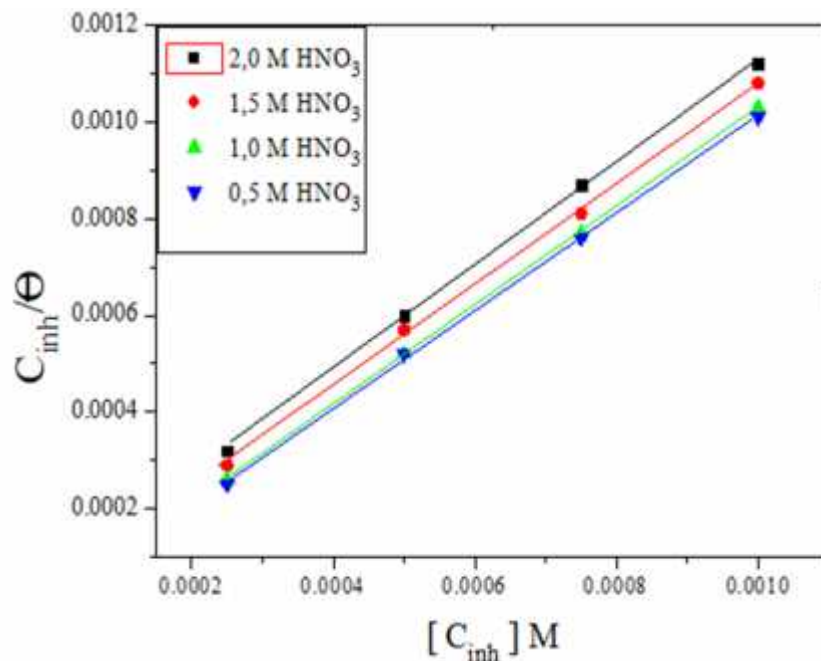


Fig.8. Isothermes d'adsorption de Langmuir pour différentes concentration de céfixime et HNO₃ à 25°C

Ce résultat montre que les courbes sont linéaires pour toutes les concentration de Cefixime présent dans milieu acide a différents concentration testés , ce qui confirme que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de laiton (Cu-Zn40) suit le modèle de l'isotherme de Langmuir, en formant un film ou des oxydes qui contribuent à l'inhibition de la corrosion de laiton. Les valeurs des coefficients d'adsorption K_{ads} obtenues en extrapolant les droites à l'axe C/θ , ainsi que l'enthalpie libre d'adsorption G°_{ads} sont données dans le Tableau (8).

$$G^{\circ}_{\text{ads}} \text{ est déterminée par l'équation suivante : } K_{\text{ads}} = 1/55.5 \exp(-G^{\circ}_{\text{ads}}/RT) \quad (11)$$

R : constante des gaz parfaits

T : température de l'électrolyte en Kelvin

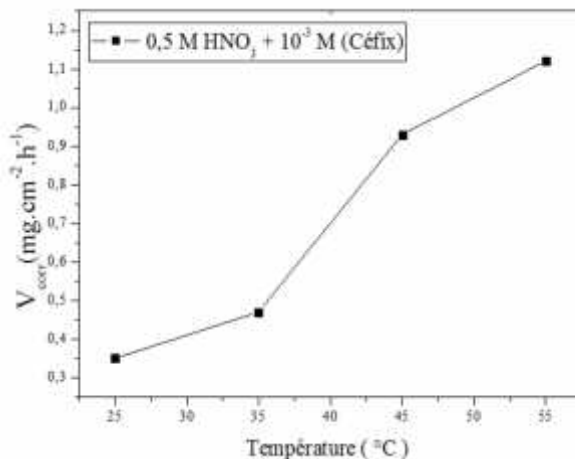
55.5 : la concentration de l'eau en solution (mol/l). [39]

Tableau.7. Paramètres d'adsorption K_{ads} et G°_{ads} pour différentes concentration de Céfixime et HNO_3 à 25°C

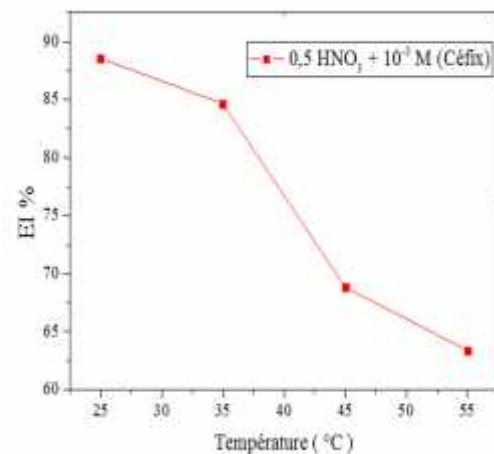
[HNO_3] M	R^2	K_{ads}	G°_{ads} (KJ)
0.5M	0.9990	1.6×10^4	-33.95
1M	0.9988	2.85×10^4	-34.62
1.5M	0.99991	2×10^4	-33.76
2M	0.9990	1.8×10^4	-32.08

VII. Effet de température sur l'inhibition de la corrosion de laiton Cu-Zn

Afin d'évaluer l'effet de la température sur le phénomène d'inhibition, nous avons mené une étude gravimétrique relative au Cu-Zn au contact de la solution de HNO_3 0.5M en présence du la céfixime à sa concentration optimale, en faisant varier la température entre 25°C et 55°C .



Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la température dans 0.5M HNO_3



Evolution de l'efficacité inhibitrice EI% en fonction de la température dans 0.5 M HNO_3

Fig.9. Effet de la température sur le phénomène de l'inhibition

L'examen des courbes (**fig.10.**) met en évidence l'effet accélérateur, exercé par l'élévation de la température sur les différents processus électrochimiques (anodique et cathodique), en présence de la substance inhibitrice. En effet, on aperçoit une nette augmentation de la vitesse de corrosion vers des valeurs les plus grandes, lorsque la température s'élève de 25°C à 55°C.

L'analyse des paramètres électrochimique consignés dans le tableau (9), montre que l'accroissement de la température de 25°C à 55°C, conduit à l'augmentation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) dans HNO_3 0.5M en présence de la céfixime à 10^{-3}M , traduisant réduction de l'efficacité inhibitrice qui chute de 88.56% à 63.39%.

Tableau.8. Influence de la température sur les paramètres électrochimique de laiton dans le système (HNO_3 0.5M/Céfixime)

Température (°C)	m (mg)	V_{corr} ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	EI%
25°C	0.37	0.35	88.56
35°C	0.41	0.47	84.64
45°C	0.81	0.93	69.60
55°C	0.97	1.12	63.39

Il est bien connu que l'effet de la température sur la réaction d'inhibition métal/acide est fortement complexe, du fait que divers changements se produisent sur la surface métallique, telles que l'adsorption et la désorption rapide de l'inhibiteur ainsi qu'une probable décomposition ou un réarrangement des molécules d'inhibiteurs. On constate que peu d'inhibiteurs sont efficaces dans les systèmes (métal/solution acides) à haute température, ainsi la majorité sont efficace à basse température [40-41].

VIII. Analyse par la spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier

Pour analyser les types d'interaction (sorption chimique et physisorption) de l'inhibiteur avec le film formé sur la surface du laiton dans la solution d'acide nitrique, des spectres FTIR ont été enregistrés pour l'inhibiteur seul et le film formé sur la surface du laiton. Les changements de caractéristique dans les spectres FTIR (**fig.10.**) sont présentés ci-dessous.

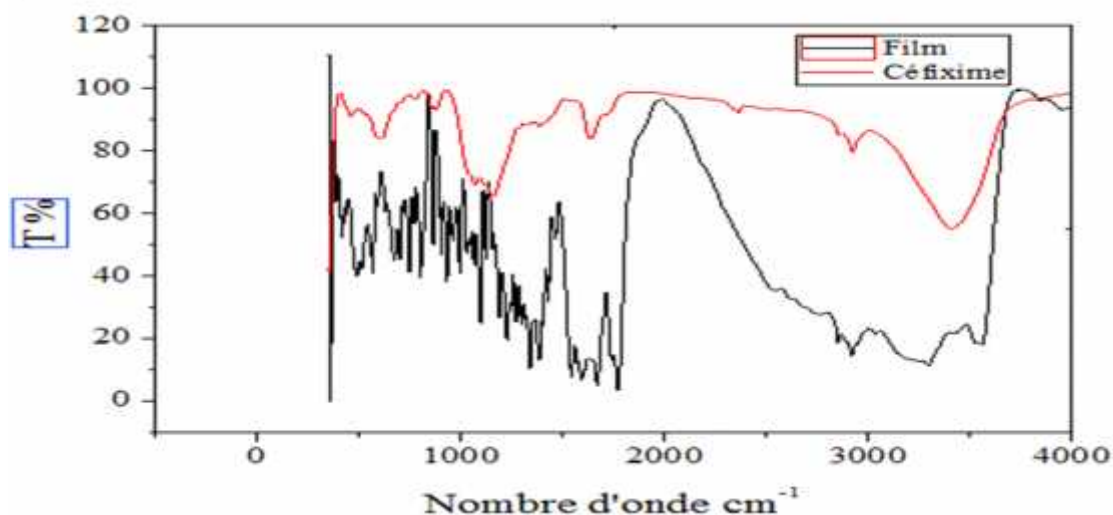


Fig.10. Le spectre FTIR de la céfixime pure et du film formé à la surface du lait

D'après le spectre D'IR de céfixime pur et du film formé a la surface du lait on a noté la présence des pics dans la région $600-625\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques de la liaison C-H et aussi on trouve un pic entre $1100\text{ et }1125\text{ cm}^{-1}$ qui indique la fonction C-O (alcool) après le pic entre $1180 - 1360\text{ cm}^{-1}$ représente la liaison C-N. Ensuite un pic d'absorption entre $1200-1230\text{ cm}^{-1}$ est attribué à l'élongation de la liaison C-O, on trouve aussi des pics entre $1625-1700\text{ cm}^{-1}$ qui indiquent la vibration de la liaison C=C. Un autre pic à 1740 cm^{-1} présente la fonction C=O. On note des pics concernant la liaison C-H dans la région $2870-3000\text{ cm}^{-1}$ et on remarque d'autres pics qui l'indiquent la présence des liaisons N-H dans $3310-3500\text{ cm}^{-1}$.

Tableau.9. Groupement fonctionnels présents et leur position pour la céfixime

La liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})
C - H aromatique	600 - 625
C - O alcool	1100 - 1125
C - N aromatique	1180 - 1360
C - O acide	1200 - 1230
C = C aromatique	1625 - 1700
C = O cétone	1740
C - H (CH_3) aliphatique	2870
C - H (CH_3) alcane	2900 - 3000
N - H amine secondaire	3310 - 3500
N - H amine primaire	3410 - 3500

Conclusion générale

L'étude bibliographique nous a permis de préciser les caractéristiques de la dissolution sélective des alliages de cuivre-zinc dans différents milieux, et de proposer un composé organique (la céfixime); dont les propriétés physico-chimique donnent la possibilité à la céfixime de s'adsorbé sur la surface du laiton, et de le protéger contre ce phénomène de corrosion sélective.

Le comportement électrochimique de laiton (Cu-Zn), immergé tour à tour dans les diverses concentrations d'acide nitrique en présence et en absence de la molécule inhibitrice dans le milieu réactionnel, à des différentes températures a été examiné au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires usuelles, telles la polarisation potentiodynamique et la gravimétrie. Nous avons également procédé à l'examen, à l'aide d'un spectromètre, les caractéristiques d'adsorption de la molécule inhibitrice, la céfixime seul et le film formé sur la surface du laiton après l'avoir mise au contact de milieu corrosif.

L'étude menée en milieu acide, à différentes températures a conduit aux principaux résultats énumérés ci-dessous :

La vitesse de corrosion de laiton (Cu-40Zn) étudié et évalué en croissance avec l'augmentation de la température appliquée en absence et en présence de l'inhibiteur.

La méthode gravimétrique révèle des valeurs de la vitesse de corrosion de plus en plus faibles, lorsque la concentration de l'inhibiteur croît, le pouvoir inhibiteur a atteint une valeur maximale 98,69 % pour une concentration de 10^{-3} M. Ces résultats plaident pour un mécanisme d'adsorption de ce dernier sur la surface métallique.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées par l'isotherme de Langmuir ainsi que le mécanisme d'adsorption. On trouve que toutes les valeurs de G°_{ads} sont négatives ($G^{\circ}_{ads} < 0$), indiquant le caractère spontané du processus d'adsorption. Les valeurs de G°_{ads} sont comprises entre -32.08 et -34.62 KJ ce qui confirme que l'adsorption est mixte avec prédominance de la physisorption, cet effet inhibiteur est attribué au blocage des centres ou sites actifs par adsorption.

Les enthalpies d'activation H°_a calculé sont positive impliquent la nature endothermique de la réaction de dissolution.

La méthode d'analyse par l'IR nous permet de confirmer que la molécule inhibitrice est adsorbée sur la surface de laiton.

Afin de mieux comprendre les phénomènes d'inhibition de la corrosion, d'autres méthodes électrochimiques plus élaborées telle que l'impédance électrochimique, ainsi que des examens de surface plus approfondis, permettant la caractérisation des différents produits de corrosion et des dépôts, sont nécessaires pour mieux appréhender les mécanismes complexes d'action des inhibiteurs de corrosion.

References

- [1] S.L. Chawla and R.K. Gupta; Materials Selection for Corrosion Control, 1st Edition, December ,1993.
- [2] E.P. Polusbkin and M. Shuldener, TAIME, 161 (1945), 214.
- [3] U.R. Evans, The Corrosion and Oxidation of Metals, 1960 (Edward Arnold, London).
- [4] A.A. EL Warraky, Br. Corros. J., 32 (1997), 57.
- [5] E.E. Langenegger and R.G. Callaghan, Corrosion, 28 (1972), 245.
- [6] R.H. Heidersbach and E.D. Verink, Corrosion, 28 (1972), 397.
- [7] Pushpa Gupta, R.S. Chaudhary, T.K.G. Namboodhiri et B. Prakash., Br. Corros ./., 17 (1982), 136.
- [8] S.S. Abd El Rehim, F.H. Assaf, A. EL. Sayed, A.M. Zaky, Br. Corros. J., 30(1995), 297.
- [9] A. Sterling, A. Atrens and I.O. Smith; Br. Corros. J., 25 (1990), 271.
- [10] Mattsson and R. Holm, 'Copper and Copper Alloys'. ASTM Spec. Techn. Puhl., 435 (1968), 187.
- [11] S.C. Chung, Y.M. Liou, M.S. Shiu, and H.C. Shih; Corrosion Prevention and Control (1999), 163.
- [12] R.S. Herman and A.P. Castillo; Corrosion in Natural environments, ASTM STP 558(1974), 82.
- [13] T.M.H. Saber, A.A. EL. Warraky; Br. Corros. J., 26 (1991), 279.
- [14] J.J. Vora, J.C. Vora and V.H. Shah; Trnsactions of the SAEST, 32 (1997), 2.
- [15] J. Morales, G.T. Fernandez, P. Esparza, S. Gonzalez, R.C. Salvarezza and A.J. Arvia., Corrosion Sci. 37 (1995), 211.
- [16] F.M. Al Kharafi and W.A. Badawy; Bulletin of Electrochemistry, 13 (1997), 405.
- [17] A.L. Redd and Carmel B. Breshin; Electrochim Acta., 45 (2000) 4015.
- [18] A. Badaway and F.M. Al. Kharafi, Corrosion, 55 (1999), 268.
- [19] Pusha Gupta, R.S. Chaudhary, T.K. G. Namboodhiri et B. Prakash; Br. Corros. J; 17 (1982), 193.
- [20] Pushpa Gupta, R.S. Chaudhary, T.K.G. Namboodhiri and B. Prakash., Br. Corros../. 17 (1982), 136.
- [21] A.M. Hussain and G.Singh, Transactions of the SAEST, 28 (1993).
- [22] R. Karpagavalli and S. Rajeswari; Sixth International Symposium on Advances in Electrochemical Science and Technology, Chennai, India, 26-28, Nov. 1998, Bull. Electrochem. 15 (1999), 56.
- [23] I.A.Adejoroa, F.K.Ojoa,b,S.K.Obafemi. Corros. Sci 9 (2015) 196-202.
- [24] F.Gouani, A. Moreau, J. Guicheux, N. Passuit, D. Heymann, Physiopathologie de

l'ostéolyse tumorale, Masson paris 208 (1999).

- [25] A.D. Mercer, Proc. 6th the Europ.Symp.Corros.Inh. Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1985, p. 729.
- [26] M.Abdali, N.P. Ahmed, R.A. Khosroshahi.J.Solid State Elect.(2010) 132.
- [27] A.A. Nazeer, A.S. Fouda, E.A. Ashour. J. Mater. Environ. Sci .2(1) (2011) 24.
- [28] M.A .Amin, M.M. Ibrahim.Corros. Sci .53 (2011) 873.
- [29] A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel, H. Takenouti, 5th Europ. Symp.Corros.Inh. Ann. Univ. Ferrara, Italy, 517 (1975).
- [30] Hayat Brahim ladouani, Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène , Université Mentouri de Constantine, Mémoire de magister 2011.
- [31] J.O'.Bockriss,A.K.N.Reddy, Modern Electrochemistry, Plenus Press, New York, 2 (1974) 1249.
- [32] M.Ebrahimzadeha, M.Gholami,Theoretical.Appl.Surf.Sci 332 (2005) 384-392.

- [33] S.Gharba, S.Omanovic,Corros.Sci. 52 (2010) 2104.
- [34] H.Leidheiser, Corros.36 (1980) 339
- [35] A.Chetouani,B.Hammouti, T.Benhadda, M.Daoud,Appl.Surf.Sci 249 (2005) 375
- [36] J.O'M.Bochirs.A.K.N.Reddy, Modern Electrochemistry, Vol.2, Plenum press,New York, 1977.
- [37] E.Hamed,Mater. Chem. Phys. 12 (2010) 70.
- [38] F.Bentiss, M. lebrini, M. Lagrenée, Corros.Sci. 47 (2005) 2915.
- [39] G. Avic,Colloids Surf .A317(2008) 730.
- [40] M.H.Wahdan,A.A. Hermas,M.S. Morad.Meter.Chem.Phys.76 (2002) 11.
- [41] M.M. Singe, A.Gupta, Bull.Electrochem.12 (1996) 511.

الغرض من هذه المذكرة هو دراسة تآكل مزيج النحاس (النحاس والزنك) في محلول حمض النتريك في غياب وفي وجود مثبط السيفكسيم، عن طريق استعمال تقنيات الكهروكيميائية والفرق الكتلي.

تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة تأثير درجة الحرارة على مقاومة تآكل مزيج النحاس (النحاس و الزنك) في 0.5مول من HNO_3

من أجل تحديد الثوابت الترموديناميكية للتفعيل، مثل (E_a) ، $(S^{\circ}a)$ و $(H^{\circ}a)$.

وبينت النتائج أن مركب السيفكسيم له دور كبير في تثبيط سرعة تآكل، وأكدت لنا طريقة تحليل الأشعة تحت الحمراء ادمصاص جزيئات السيفكسيم على سطح المعدن.

الكلمات المفتاحية: النحاس، الزنك، وسط حمضي، تآكل، تثبيط، سيفكسيم، تقنية الفرق الكتلي.

Résumé

L'objectif de ce mémoire est d'étudier des techniques électrochimiques et gravimétriques le comportement à la corrosion du laiton (Cu-40Zn) dans une solution acide (HNO_3) en absence et en présence de l'inhibiteur la céfixime.

Ce travail a été débuté, par l'étude de l'effet de la température sur la résistance à la corrosion de laiton (Cu-40Zn) dans HNO_3 à 0.5M, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques d'activation, tels que l'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie d'activation ($\Delta H^{\circ}a$) et l'entropie d'activation ($\Delta S^{\circ}a$).

Cette investigation a été complétée, par l'étude de différentes isothermes afin de déterminer le type d'adsorption (physique et/ou chimique) mis en jeu, ainsi la caractérisation des produits de corrosion par la méthode d'analyse I.R pour confirmer l'adsorption de la molécule de céfixime sur la surface du laiton.

Mots clés : Laiton, acide nitrique, corrosion, dézincification, céfixime

Abstract

The objective of this thesis is to study, firstly, using electrochemical and gravimetric techniques the corrosion behavior of brass (Cu-40Zn) in an HNO_3 solution in the absence and in the presence of the inhibition céfixime.

This work was started by studying the effect of temperature on the corrosion resistance of brass (Cu-40Zn) in 0.5M HNO_3 , in order to determine the thermodynamic activation parameters, activation energy (E_a), activation enthalpy ($\Delta H^{\circ}a$) and activation entropy ($\Delta S^{\circ}a$).

This investigation was completed by the study of different isotherms in order to determine the type of adsorption (electrochemical and / or chemical) involved, this the characterization of the corrosion products by the IR analysis method to confirm the adsorption of the céfixime molecule on the surface of the brass.

Keywords: Brass, middle, acid, corrosion, inhibition, céfixime, gravimetric, techniques.