

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
Département Des Sciences de la matière



Mémoire de MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie des molécules et matériaux inorganiques

Par :

EL DJEMAI Bakhta

THEME

Inhibition de la corrosion d'un alliage au cuivre par un produit pharmaceutique

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

Mr. Ferhat Mahmoud	M.C. (B)	Président
Mr. Herizi Abdallah	M.A. (A)	Examineur
Melle. Hamdi Fatima. Z	M.A. (A)	Examinatrice
Mr. Sebiane Sofiane	M.A. (A)	Encadreur

Année Universitaire 2016/2017

Remerciements

Avant toute chose, Nous remercierons **ALLAH** le tout puissant, de nous avoir donnée la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers **Mr S. SEBIANE** (M.A.A) à l'UAT de Laghouat, mon encadreur pour sa disponibilité, sa confiance, sa rigueur, son soutien et son engagement durant la réalisation de ce mémoire.

J'exprime ma vive reconnaissance à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à commencer par **Mr. Ferhat Mahmoud**, (M.C.B) à l'UAT de Laghouat, pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider ce jury.

J'exprime ma gratitude à **Melle. Hamdi Fatima. Z** (M.A.A) à l'UAT de Laghouat, membre de jury, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais remercier **Mr. Herizi Abdallah**, (M.A.A) à l'UAT de Laghouat, membre de jury, pour sa disponibilité à examiner et à juger ce travail.

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

J'ai une pensée pour l'ensemble de mes ami(e)s, de mes connaissances et de celles et ceux dont le nom ne figure pas sur ces pages.

Liste des illustrations

Liste des figure

Numéro	Titre	Page
Chapitre I		
Figure 1	Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide	5
Figure 2	Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système cuivre-eau, à 25°C	6
Figure 3	Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau, à 25°	7
Figure 4	Les moyens de protection contre la corrosion	8
Chapitre II		
Figure 1	Schéma de l'électrode de travail	13
Figure 2	La structure développée de l'Ampicilline	14
Figure 3	Chaîne électrochimique	15
Figure 4	Montage à trois électrodes	15
Figure 5	(a) cellule de mesure. (b) électrode de référence. (c) contre électrode en platine	16
Figure 6	Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte métal/solution	17
Figure 7	Courbe de polarisation linéaire d'une électrode métallique	18
Figure 8	Dispositif expérimental de perte de masse	19
Chapitre III		
Figure 1	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de HNO ₃ à 25°C.	22
Figure 2	Courbes de polarisation à différentes températures au comportement de laiton (Cu-Zn40) dans HNO ₃ 0.5M	24
Figure 3	Effet de température sur la vitesse de corrosion de laiton (Cu-Zn40) dans 0.5M HNO ₃	25
Figure 4	Droites d'Arrhenius pour laiton (Cu-Zn40) dans HNO ₃ 0.5M pour les deux méthodes la Perte de masse et la polarisation	26
Figure 5	Droites d'Arrhenius pour laiton (Cu-Zn40) dans HNO ₃ 0.5M pour les deux méthodes la Perte de masse et la polarisation	27
Figure 6	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'Ampicilline à différente concentration de HNO ₃ à 25°C	29
Figure 7	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'ampicilline à différente concentration de HNO ₃ à 25°C	30
Figure 8	Variation de Ln V _{corr} et la concentration de HNO ₃	31
Figure 9	Isothermes d'adsorption de Langmuir pour différentes concentrations d'ampicilline et HNO ₃ à 25°C	32
Figure 10	Effet de la température sur le phénomène de d'inhibition	33
Figure 11	Le spectre FTIR de l'ampicilline pure et du film formé à la surface du laiton	35

Liste des tableaux

Numéro	Titre	Page
	Chapitre I	
Tableau .1	Comparaison liaison physique – liaison chimique	10
	Chapitre II	
Tableau .1	Composition chimique de l'alliage de cuivre-zinc.	13
	Chapitre III	
Tableau .1	Variations de masse de l'échantillon et la vitesse de corrosion à différentes concentrations de HNO ₃ .	22
Tableau .2	Paramètres électrochimiques de laiton dans 0.5M HNO ₃ .	25
Tableau .3	Variations de la vitesse de corrosion dans HNO ₃ 0.5M à différentes températures.	26
Tableau.4	Paramètres thermodynamiques d'activation E_a ; H_a° et ΔS_a° pour laiton (Cu-Zn40) dans HNO ₃ 0.5M.	28
Tableau.5	Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice à différentes concentration d'Ampicilline à 25°C.	29
Tableau.6	Paramètres cinétiques de corrosion de laiton (Cu-Zn40) dans HNO ₃ à 25 °C	31
Tableau .7	Paramètres d'adsorption K_{ads} et ΔG pour différentes concentrations d'ampicilline et HNO ₃ à 25°C	33
Tableau .8	Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de laiton dans le système (HNO ₃ 0.5M /Amp)	34
Tableau .9	Groupe ment fonctionnels présents et leur position pour l'ampicilline	35

Liste des symboles

symboles	Signification
b_a	Coefficient de Tafel anodique
b_c	Coefficient de Tafel cathodique.
E_{corr}	Potentiel de corrosion
R_p :	Résistance de polarisation.
i_{corr}	Courant de corrosion.
EI	Efficacité inhibitrice
i_{corr}	densité de courant de corrosion
E_a	Energie d'activation
ΔH_a	Enthalpie d'activation.
ΔS_a	Entropie d'activation
ΔG°_{ads}	Enthalpie libre d'adsorption
K_{ads}	Constante d'adsorption
FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
C_{inh}	Concentration de l'Inhibiteur
K	constante préexponentielle
θ	taux de recouvrement
Amp	Ampicilline
ER	Electrode de référence
CE	Contre électrode
ET	Electrode de travail

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Introduction générale	Page
Référence	1
	3

Chapitre I : Notions théoriques sur la corrosion et la protection des métaux

	Introduction	4
I.	Définition de la corrosion	4
II.	Mécanisme de la réaction de corrosion électrochimique	4
III.	Le diagramme E-pH du cuivre	5
IV.	Le diagramme E-pH du zinc	6
V.	Les laitons	7
VI.	La protection contre la corrosion	8
VI.1.	Les moyens de protection contre la corrosion	8
VI.2.	Protection par les inhibiteurs	9
VII.	les classes d'inhibiteurs	9
VII.1.	Nature des molécules de l'inhibiteur	9
VII.2.	Adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique	9
VIII.	Efficacité inhibitrice (<i>EI</i>)	10
IX.	Isothermes d'adsorption	11
	Références	12

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux, milieux et méthodes

	Introduction	13
I.	Matériaux et milieux d'étude	13
I.1.	Matériaux	13
I.2.	Elaboration de l'électrode de travail	13
I.3.	Milieux d'étude et produits utilisés	14
II.	Appareillages et méthodes d'évaluation de la corrosion	14
II.1.	Chaîne électrochimique	14
II.2.	Cellule à trois électrodes	15

II.3.	Méthodes d'évaluation de la corrosion	16
II.3.1.	Suivi du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps d'immersion	16
II.3.2.	Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel	17
II.3.3.	Mesure de la résistance de polarisation linéaire	18
II.3.4.	Technique de la masse perdue	18
III.	Spectroscopie IR	19
	Références	21

Chapitre III. Résultats et interprétations

	Introduction	22
I.	L'effet de la concentration de l'acide nitrique sur la tenue à la corrosion	22
II.	Réaction mises en jeu lors du processus de corrosion	23
III.	L'effet de la température sur la tenue à la corrosion de laiton (Cu-Zn40) en milieu HNO ₃ 0.5M	24
IV.	Grandeurs thermodynamiques	26
V.	Etude de l'effet d'inhibition par l'ampicilline sur le comportement de laiton Cu-Zn40 Dans différentes concentrations de la HNO ₃ à 25°C	28
VI.	Effet de concentration de l'acide nitrique	30
VII.	Isothermes d'adsorption	32
VIII.	Effet de température sur l'inhibition de la corrosion de laiton Cu-Zn	33
X.	Analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	34
	Références	36
	Conclusion générale	37

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions...; sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anticorrosion disponibles parmi lesquels : l'utilisation de métaux non ferreux.

Le cuivre et ses alliages possèdent de grandes applications dans notre environnement à cause de leurs résistances naturelles à la corrosion, de bonnes propriétés mécaniques, une haute conductivité thermique et électrique, une bonne capacité à souder, c'est pourquoi ces matériaux sont largement utilisés dans des applications industrielles telles que les échangeurs thermiques, les appareils électroniques, les constructions et les applications marines.

Les laitons binaires sont des alliages relativement nobles, leur résistance à la corrosion en milieu aéré est due à la formation d'un film protecteur, la nature de ce film dépend de la composition du milieu considéré. Malgré cette propriété d'auto protection, ces alliages peuvent subir une corrosion sévère en milieu acide aéré ou dans des milieux industriels pollués contenant les ions chlorures, sulfates ou nitrates. Bien que le comportement du laiton vis-à-vis de la corrosion soit moins important par rapport à d'autres métaux, on ne peut pas ignorer ses conséquences. [1]

Les conséquences résultantes de la corrosion ont mené au développement de diverses méthodes de contrôle de ce phénomène qui inclut l'injection des inhibiteurs de corrosion qui s'est avéré être une méthode pratique et économique. Les inhibiteurs de corrosion peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs. Dans l'industrie pétrolière, les inhibiteurs organiques à base d'amine sont les plus employés en raison de leur efficacité et leur disponibilité. [2]

Nous avons envisagé dans la présente investigation d'étudier l'effet d'addition de produit pharmaceutique (Ampicilline) sur la résistance à la corrosion de laiton (Cu-40Zn), dans l'acide de décapage HNO_3 , à différentes températures.

Ce mémoire se décline en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons succinctement des éléments généraux sur la corrosion et la protection contre la corrosion par différentes méthodes, notamment par les inhibiteurs, puis nous faisons une mise au point bibliographique sur l'inhibiteur de corrosion

utilisé pour la protection du laiton (Cu-40Zn), ainsi que les isothermes d'adsorption et les méthodes d'étude des inhibiteurs sont décrites.

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

Quant au dernier chapitre, il est dévolu à l'exposé des divers résultats expérimentaux recueillis au cours de notre étude, Nous avons examiné l'action d'acide nitrique à 25°C sur le comportement électrochimique de laiton (Cu-40Zn), l'étude de l'effet de la température a pour objectif de déterminer le mode d'action de l'inhibiteur par l'intermédiaire des tracés des isothermes d'adsorption. Les grandeurs thermodynamique ainsi déterminés permettront d'élucider le type des interactions métal-inhibiteur. Les spectres IR seront utilisés pour confirmer nos constations. Nous étudierons aussi l'effet d'addition de substance organique, Ampicilline, sur la résistance à la corrosion de laiton (Cu-40Zn) à différente concentration de l'acide nitrique choisie à la température 25°C, par la méthode gravimétrique.

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

Référence

- [1] A. Younssi, Etude électrochimique du comportement de l'alliage cuivre-zinc (Cu-38Zn) en milieu acide sulfurique, Université Skikda, Mémoire de magister (2014).
- [2] M. Chaouki Nebbaar, Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion, Université de Biskra, Mémoire de magistère (2010).

Chapitre I

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

Introduction

La corrosion des métaux en milieu aqueux, est un phénomène principalement électrochimique et toute approche en matière de corrosion ne peut être conduite que dans le cadre d'une représentation électrochimique des phénomènes [1]. Si les lois de l'électrochimie sont les mêmes pour tous les métaux, néanmoins leurs comportements dans la pratique sont différents. Par exemple, le fer et les aciers doux sont généralement reconnus tant pour leurs caractéristiques mécaniques que pour leur faible résistance à la corrosion. En général, la plupart des matériaux sont soumis à des milieux acides, et c'est dans ce domaine de pH particulièrement faibles que la corrosion est dangereuse. La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal-environnement.

I. Définition de la corrosion

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés [2]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, [3].

La corrosion d'un métal ou d'un alliage, pouvant être de différents types : uniforme, localisée, etc., elle peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion.

Nous pouvons distinguer trois types de corrosion :

- ✓ la corrosion chimique
- ✓ la corrosion électrochimique
- ✓ la corrosion bactérienne [4].

II. Mécanisme de la réaction de corrosion électrochimique :

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique.

a) Réaction partielle cathodique :

L'oxydant présent dans l'électrolyte diffuse vers la surface de l'électrode, ou il réagit en acceptant un ou plusieurs électrons : $M^{n+} + ne = M$

b) Réaction partielle anodique :

La réaction partielle anodique implique un transfert de charge à l'interface : un atome métallique perd un électron et passe en solution : $M = M^{n+} + ne$ [1]

Dans le cas d'un métal immergé dans un milieu liquide. Chaque étape élémentaire a sa vitesse propre. La régulation de la réaction en chaîne est assurée par l'étape élémentaire qui a la vitesse la plus faible (étape lente limitante). On distingue 3 catégories de processus de corrosion suivant l'étape réactionnelle limitante :

- La corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges anodiques ou cathodiques à l'interface métal/électrolyte.
- La corrosion contrôlée par la rapidité du transport de masse, au sein de l'électrolyte, de l'oxydant ou de l'ion métallique oxydé, ou bien des produits de la réaction de réduction de l'oxydant. Le transport peut se faire sous la forme de diffusion due à un gradient de concentration, de migration sous l'effet d'un champ électrique, ou de convection sous l'effet d'une agitation mécanique forcée. [5].

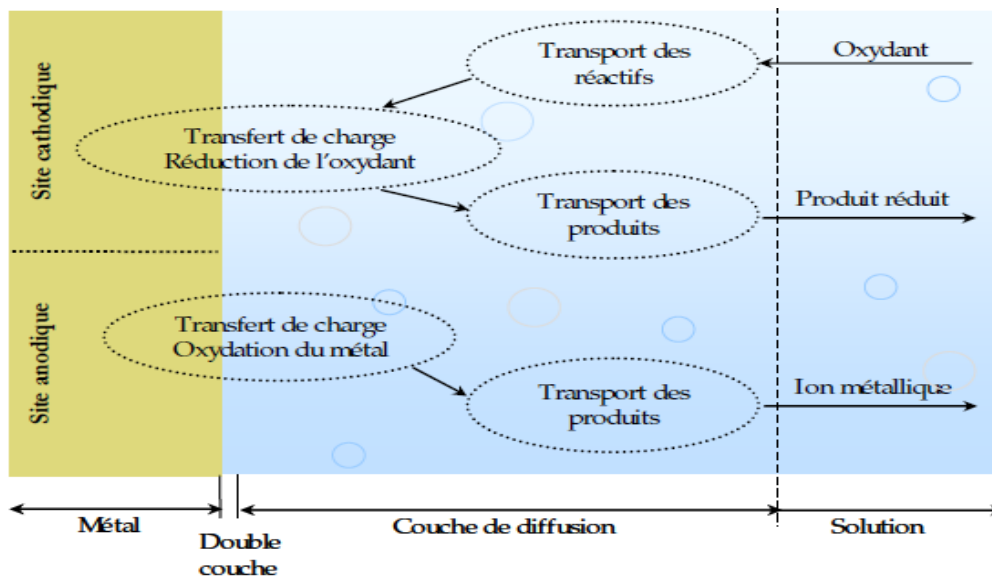
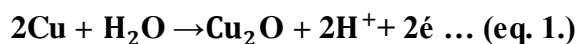


Figure 1. Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide

III. Diagramme E-pH du cuivre

D'après la figure 3, Le cuivre ne se corrode pratiquement pas en solution aqueuse peu oxydante, le potentiel d'oxydoréduction du couple Cu/Cu^+ étant plus positif que celui du couple H^+/H_2 dans un large domaine de pH. Le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est plus positif que celui du couple Cu/Cu^+ . La présence d'oxygène dissous augmente donc suffisamment le pouvoir oxydant de l'eau et favorise ainsi la corrosion. Lorsque les conditions d'oxydation du cuivre ne sont pas trop agressives, c'est-à-dire pour un $\text{pH} > 5,5$ et un potentiel relativement faible, l'oxyde Cu_2O , nommé cuprite, se forme à la surface du cuivre selon la réaction suivante :



Cette étape entraîne une diminution du pH à l'interface métal/électrolyte. La cuprite est un semi-conducteur de type « p ». Les porteurs de charges positives, les trous électroniques, V_{Cu^+} migrent de l'interface oxyde/électrolyte vers le métal. Leur mobilité à température ambiante est beaucoup plus grande que celle des lacunes cationiques. Ainsi, il se produit une séparation de charges qui s'oppose à la migration des trous électroniques, ce qui ralentit la croissance de la cuprite dès que

celle-ci atteint une certaine épaisseur. A partir d'une certaine épaisseur de couche, la cathode, où se déroule la réduction de l'électrolyte ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \dots$ (eq. 2.)) de la réaction électrochimique est située au niveau de la surface externe de l'oxyde en contact avec l'environnement corrosif, et l'oxydation du cuivre ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + \text{e}^- \dots$ (eq. 3.)) a lieu, quant-à-elle, à l'interface métal/oxyde.

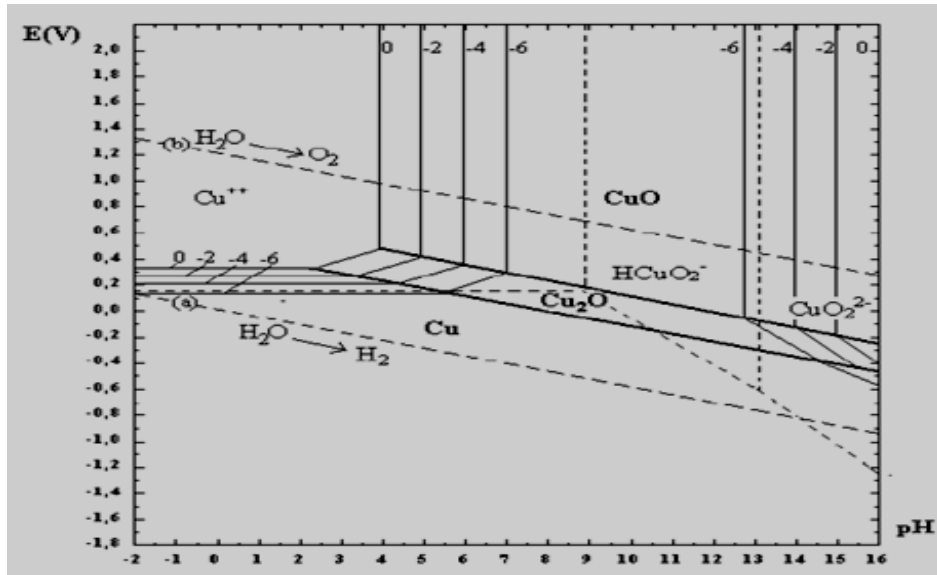


Figure 2. Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système cuivre-eau, à 25°C

Les cations Cu^+ , qui sont disponibles à l'interface métal/cuprite (eq.3.), peuvent, après avoir migré à travers la couche de cuprite, soit accroître l'épaisseur de la couche de cuprite au contact du milieu corrosif ($2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}^+ \dots$ (eq.4.)), soit s'oxyder en ions Cu^{2+} selon la réaction : $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \dots$ (eq.5)

La diffusion des ions à travers la couche de cuprite est donc l'étape qui ralentit le phénomène de corrosion. Ce film d'oxyde peut donc être qualifié de film passif. La couche de cuprite ainsi formée peut ensuite s'oxyder en ténorite, CuO , au contact du milieu corrosif, selon la réaction : $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CuO} + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \dots$ (eq.6)

Une partie de la couche de cuprite peut également se dissoudre selon la réaction électronique : $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \dots$ (eq.7.) Au contact de l'électrolyte, les ions cuivre Cu^{2+} peuvent s'associer aux espèces du milieu.

La nature des composés formés, dépendra donc essentiellement des teneurs en chlorures, sulfates, carbonates et nitrates de l'environnement. Les couches bloquantes en milieu neutre et alcalin sont constituées, soit d'une couche simple d'oxyde de cuivre (+I), soit d'une couche mixte de cuprite (Cu_2O) et de ténorite (CuO).

IV. Diagramme E-pH du zinc

Dans le cas du zinc, les diagrammes potentiel-pH des systèmes zinc- H_2O à 25°C font apparaître trois domaines (Fig.4).

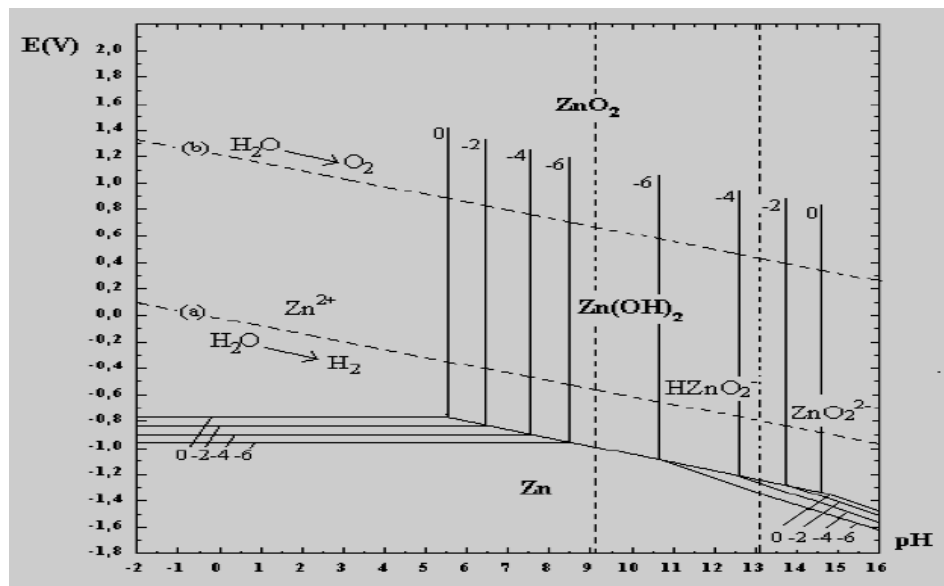


Figure 3. Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau, à 25°C

Un domaine de corrosion : en solution acide, les diagrammes prévoient la dissolution du zinc avec la formation d'ions zinciques Zn^{2+} tandis qu'en solution alcalines, le zinc est sous forme d'ions zincates HZnO_2^- , ou bizincates ZnO_2^{2-} .

Un domaine de passivité : la corrosion du permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ce matériau en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.

Un domaine d'immunité : où la forme la plus stable est le métal. [6]

V. Les laitons

Le laiton fait partie de longue liste des alliages. Il est obtenu avec le mélange d'au moins deux métaux à savoir le cuivre et principalement le zinc à hauteur de 5 à 45%, sollicité à des taux variable selon les fabricants et l'usage envisagé. On peut trouver d'autres éléments d'addition qui visent à lui conférer certaines propriétés particulières. Autrement, le laiton peut contenir des apports de magnésium ou d'étain. Certains alliages comportent des traces de nickel, d'arsenic ou de plomb. Ce qui donne d'apparence particulière à chaque produit, également désigné par cuivre jaune et renforce certaines de ces propriétés. Etant donné la diversité des combinaisons possibles selon les métaux utilisés et leur teneur, ce type d'alliages est regroupé en 3 classes, on retrouve dans une première catégorie, les laitons au plomb [7]. Le plomb confère au laiton plus de ductilité à froid, selon le nombre de molécules de zinc qui interviennent dans sa composition. D'un autre côté, il lubrifie le mélange, ce qui allège le taux de frottement avec les instruments d'usinage et réduit les risques de fragilisation de l'alliage, les spécialistes parlent de laiton binaire pour désigner l'alliage fait de zinc et de cuivre seul.

Certains de ces avantages sont :

- ✓ Peu sensibles au fluage,
- ✓ Faible perméabilité magnétique.

- ✓ Bonne conductibilité,
- ✓ Bonne résistances aux chocs,
- ✓ Bonne résistance à la corrosion,
- ✓ Bonne usinabilité,
- ✓ Leur aptitude au formage,
- ✓ Bonne conductivité,
- ✓ Bonne ténacité au-dessus et en dessous des températures ambiantes,
- ✓ Bonne résistance à la formation d'étincelles. [6,8].

VI. La protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisation particulières, le but recherché est le même: enrayer la dégradation des équipements pour augmenter la durée de leur vie, en empêchant que se produisent les réactions électrochimiques qui entraînent une dissolution et une attaque du métal ; autrement dit, réduire ou même annuler la circulation des électrons de l'anode vers la cathode.

VI.1. Les moyens de protection contre la corrosion

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par :

- ✓ Protection par revêtements.
- ✓ Protection électrochimique.
- ✓ Protection par inhibiteurs de corrosion.

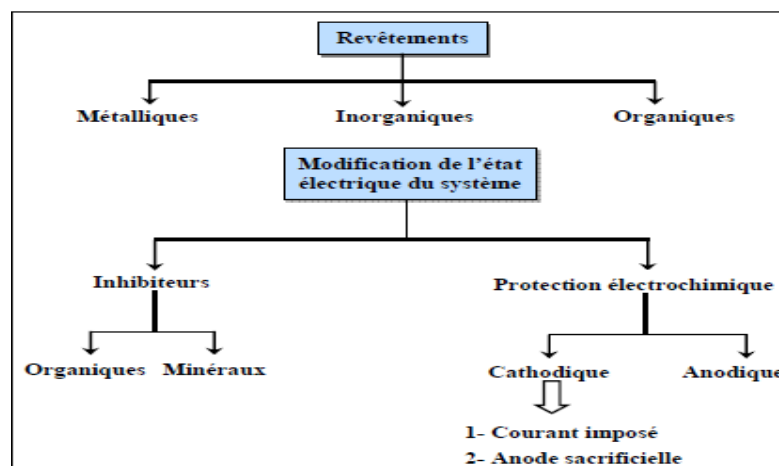


Figure 4. Les moyens de protection contre la corrosion.

Dans notre travail, on va s'intéresser plus particulièrement à la protection par l'emploi des inhibiteurs de corrosion.

VI.2. Protection par les inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

VII. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- ✓ la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- ✓ les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques. Anodiques ou mixtes),
- ✓ les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

VII.1. Nature des molécules de l'inhibiteur

a. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- ✓ le radical aminé (-NH₂),
- ✓ le radical mercapto (-SH),
- ✓ le radical hydroxyle (-OH),
- ✓ le radical carboxyle (-COOH).

b. Les inhibiteurs minéraux : Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [9].

VII.2. Adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique

L'adsorption des molécules organiques, peut être décrite par deux principaux types d'interaction, à savoir la physisorption et la chimisorption. [10].

La première citée, encore appelée adsorption physique, conserve l'identité des molécules adsorbées, elle résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des

molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_{PCN}). Dans le cas de la chimisorption, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci conduit à la formation de liaisons de coordinance. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. Elle est caractérisée par une grande énergie d'activation.

Le tableau (1) met en évidence les différences essentielles entre les deux types d'adsorption [11].

Tableau.1 Comparaison liaison physique – liaison chimique

Adsorption physique	Adsorption chimique
Force électrostatique	Liaison de coordination (recouvrement ou transfert des charges entre le métal et la molécule).
Il n'y a pas contact direct inhibiteur-métal : une couche intermédiaire de molécules d'eau reste présente.	Il y a contact direct inhibiteur-surface métallique.
L'énergie d'activation du processus est faible. Le processus est pratiquement indépendant de la température.	L'énergie d'activation du processus est élevée et le processus est en principe favorisé par une élévation de température.
L'adsorption ne dépend pas de la nature du métal, elle dépend seulement de la charge qu'il porte.	L'adsorption dépend de la nature du métal. Elle est favorisée par un métal ayant des orbitales vacantes et de faible énergie (métaux de transition).

La meilleure efficacité généralement constatée, pour les inhibiteurs chimisorbés, provient essentiellement de l'énergie d'adsorption plus élevée, donc d'une molécule plus fortement fixée sur la surface métallique.

VIII. Efficacité inhibitrice (EI)

Quelque soit le mécanisme selon lequel agit un inhibiteur, son efficacité inhibitrice, se traduit par un ralentissement de la vitesse de dissolution du métal, c'est-à-dire par la diminution de la densité de courant de corrosion. L'efficacité inhibitrice d'une substance donnée s'exprime par l'équation (éq.10) en se basant sur les densités de courant de corrosion déduites par la méthode de Tafel :

$$EI\% = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \quad (\text{éq.10})$$

Où i_{corr} et i'_{corr} représentent respectivement les densités de courant de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Ou part la méthode de gravimétrie : $EI\% = \frac{v_{corr} - v'_{corr}}{v_{corr}} \times 100$ (éq.11)

Où v_{corr} et v'_{corr} représentent respectivement les vitesses de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur [12-13].

IX. Isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption, on cite ici quelques-unes d'entre elles : isotherme de Frumkin, isotherme de Temkin, isotherme de Freundlich, isotherme de Flory-Huggins, isotherme de Bockis-Swinkels et l'isotherme de Langmuir. C'est cette dernière qui est la plus couramment utilisée pour l'étude de l'inhibition de la corrosion, elle est donnée par la relation suivante :

$$\theta / (1 - \theta) = KC \quad (\text{éq.12})$$

Où θ : est le taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur

C : est la concentration de l'inhibiteur

et K : est une constante (qui inclut la chaleur d'adsorption de l'inhibiteur).

L'isotherme d'adsorption de Langmuir peut être utilisée dans le cas où l'adsorption est énergétiquement homogène (tous les emplacements d'adsorption sont équivalents), de sorte que la chaleur d'adsorption de l'inhibiteur soit indépendante de l'efficacité inhibitrice [14].

Une autre manière d'écrire l'équation (4) :

$$C / \theta = 1 / K + C \quad (\text{éq.13})$$

Le tracé de la courbe ($\frac{C}{\theta}$) en fonction de (C) est représenté par une droite dont la pente est égale à l'unité [15,16].

Références

- [1] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, « Prévention et lutte contre la corrosion », Presses Polytechniques et Universitaire Romandes, 2004 p. 42-43.
- [2] B. Grosgeat, P. Colon, la corrosion, Société rancophone de biomatériaux dentaires, Date de création du document 2009-2010.
- [3] H. Beranger, Mazille, Corrosion et anticorrosion, Herm. Sci. Pub. Paris (2002).
- [4] M. Ben arioua, Inhibition de la corrosion d'un acier ordinaire par les chromates et les molybdates, Université de Batna, Mémoire de magistère (2012).
- [5] J.Y. Zou, B.H. Yang, Mater. Prot. 21 (5) (1988) 4.
- [6] A. Younsi, Etude électrochimique du comportement de l'alliage cuivre-zinc (Cu-38Zn) en milieu acide sulfurique, Université Skikda, Mémoire de magister (2014).
- [7] H. 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).
- [8] L. Babouri, Etude de la résistance a la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin, Université Skikda, Mémoire de magister (2008).
- [9] A. fia, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application a la protection du cuivre en milieu acides, Université Mentouri de Constantine, Thèse de doctorat 2007.
- [10] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [11] C. Fiaud. C. Lemaitre, N. Pebère, Inhibiteurs de Corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion, Hermès Science Publication, Paris, (2002) p. 255.
- [12] F. Khaled, Electrochim. Acta 48 (2003) 2493-2503.
- [13] E. E. Oguzie, Chem. Eng. Commun. 196 (2009) 591-601.
- [14] E. Mc Cafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer Science+Business, Media, LLC (2010).
- [15] N. Eldakar, K. Nobe , Corrs. 32 (1976) 238.
- [16] R. T. Chin, K. Nobe, J. Electrochem. Sco. 118 (1971) 545.

Chapitre II

*Dispositifs expérimentaux, milieux et
méthodes*

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales ; électrochimique et gravimétrique, utilisées 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 utilisé dans cette étude est un alliage de cuivre-zinc. Sa composition chimique est donnée dans le tableau (1).

Tableau .1 Composition chimique de l'alliage de cuivre-zinc

Éléments	Cu	Zn
Teneur (%)	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 tronçonnée 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 cm^2 .

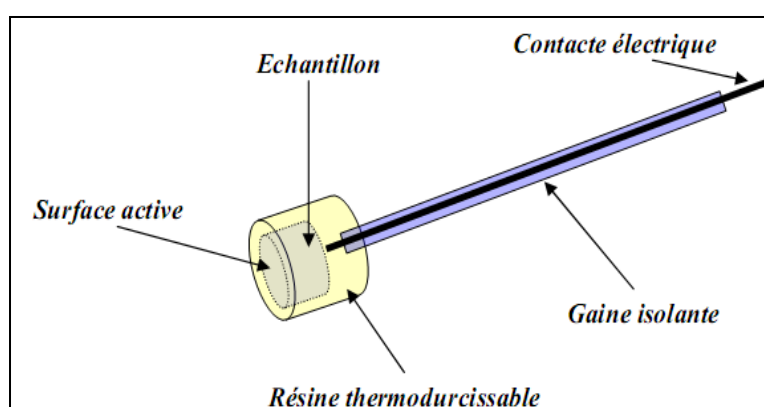


Figure .1. Schéma de l'électrode de travail.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai électrochimique, un polissage mécanique, qui consiste en un polissage de sa surface à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie de plus en plus fine (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

La solution corrosive utilisée est l'acide nitrique HNO_3 de concentration 0.5 M, obtenue par dilution avec l'eau distillée, de 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 l'Ampicilline ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$) c'est un produit pharmaceutique, ont étudié son effet de présence sur le comportement électrochimique de l'alliage de Cu-Zn.

Nom : Ampicilline.

Noms commerciale : Ampiline.

Nom systématique : 2-amino-2-phénylacetylamino)-3,3-diméthyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo[3.2.0]heptane-2-carboxylique

Classe : antibiotique bêta-lactame.

Structure moléculaire : $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$.

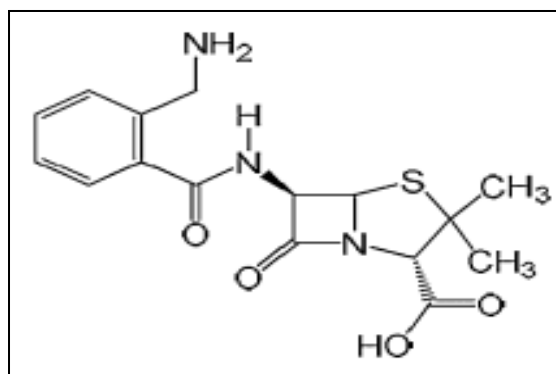


Figure 2. La structure développée de l'Ampicilline.

Masse molaire : $349,405 \pm 0,021$ g/mol

Propriétés physiques :

T° fusion : décomposition 208 °C

Solubilité : 10,1 g·l⁻¹ eau à 21 °C [1].

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 PGP 201 piloté par un ordinateur, à l'aide du logiciel « Volta Master 4 », connecté à une cellule à trois électrodes.



Fig. 3. Chaine électrochimique.

II.2. Cellule à trois électrodes

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage capable de contrôler et de mesurer les potentiels et/ou les courants électriques 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.

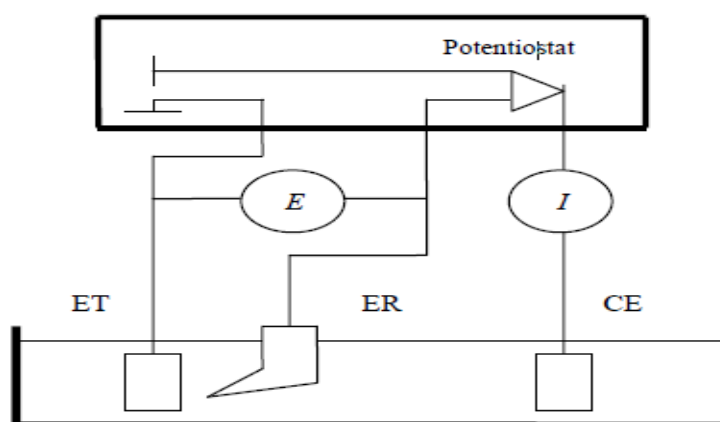


Figure 4. Montage à trois électrodes.

L'électrode de travail (ET) offre une surface géométrique active de 1.96 cm^2 qui sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et constitue alors le cœur de tous les systèmes électrochimiques [2]. 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 électrochimiques :

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



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

- 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 électrochimiques ou non [3]. D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de la corrosion ou de l'inhibition de la corrosion est 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 30 mn [4-5].

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.

La description détaillée du mode de détermination de (i_{corr}) et (E_{corr}) a été présentée par A. Caprani et all [6]. 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**).

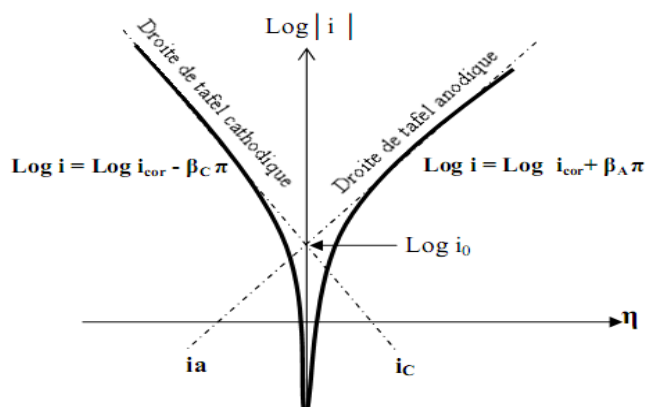


Figure 6. Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte métal/solution.

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 ± 20 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 cathodiques vers celles anodiques, 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 anodiques et cathodiques. Elle est définie par la formule de Stern et Geary [7].

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + |b_c|) I_{corr}} \quad (\text{eq.1})$$

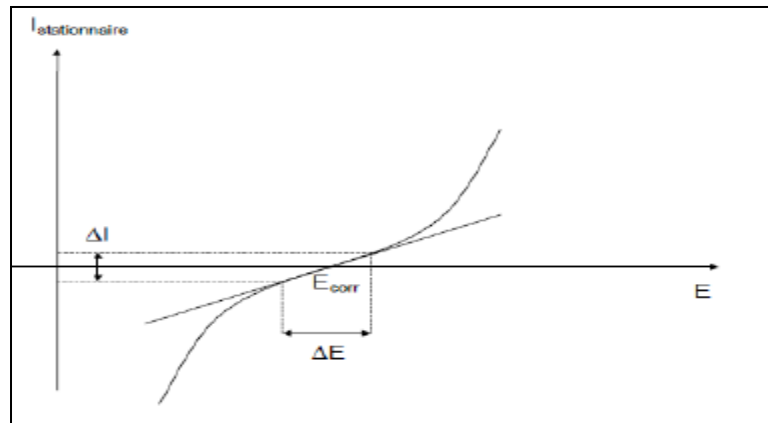


Figure 7. Courbe de polarisation linéaire d'une électrode métallique.

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 ou en présence de chaque des éléments ajoutés aux milieux corrosifs étudiés. 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 est exprimé en (g/cm².h). La formule suivante exprime le taux de corrosion.

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

Avec : $\Delta m = m_1 - m_2$

Où : 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 (cm²).

t : temps de l'expérience en heures.

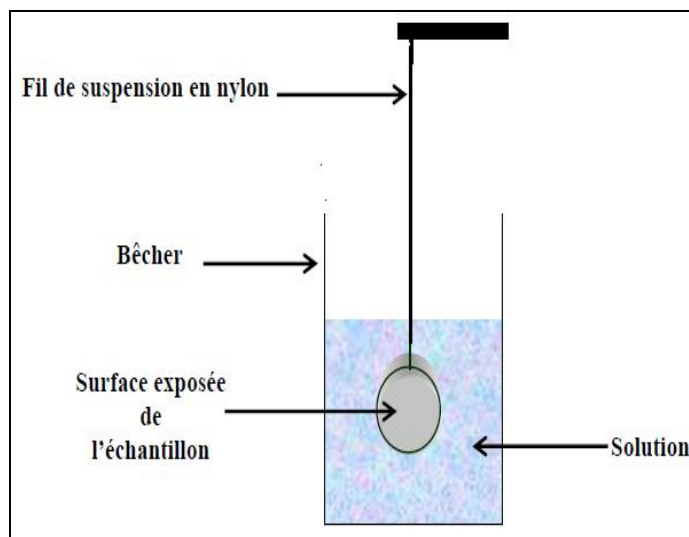


Figure 8. Dispositif expérimental de perte de masse.

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 bêtecher 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 24, 48, 72 et 96 heures pour tous les tests. A la fin de chaque expérience, l'échantillon a été retiré, puis nettoyé à l'eau distillé, décapé à l'acide nitrique et sécher. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dent souple. Ensuite, 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 atomiques 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 chimiques 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 réfléchiée 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 [8].

Interprétation des spectres IR :

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- ✓ **Informations qualitatives :** les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe la radiation, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- ✓ **Informations quantitatives :** l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption [9].

Référence

- [1] I.A. Adejoroa, F.K. Ojoa, b, S.K. Obafemi . Corros .Sci 9 (2015) 196–202.
- [2] F. Gouani, A. Moreau, J. Guicheux, N. Passuti, D. Heymann, Physiopathologie de l'ostéolyse tumorale, Masson Paris 208 (1999).
- [3] A.D. Mercer, Proc. 6th the Europ. Symp. Corros. Inh. Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1985,p. 729.
- [4] M. Abdali, N.P. Ahmed, R.A. Khosroshahi. J. Solid State Elect. (2010) 132.
- [5] A.A. Nazeer, A.S. Fouda, E.A. Ashour. J. Mater. Environ. Sci. 2 (1) (2011) 24.
- [6] M.A. Amin, M.M. Ibrahim. Corros. Sci.53 (2011) 873.
- [7] A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel, H. Takenouti, 5th Europ. Symp. Corros. Inh. Ann.Univ. Ferrara, Italy, 517 (1975).
- [8] 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
- [9] F. Bouanaka, Etude Spectroscopie d'émission optique par analyseur optique, Université de Tlemcen, Mémoire de magister (2011).

Chapitre III

Résultats et interprétations

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-40Zn. La solution d'étude est l'acide nitrique, 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]. on étudie aussi l'effet de composé pharmaceutique l' Ampicilline (C₁₆H₁₉N₃O₄S) 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-40Zn) à 25°C. Nous remarquons que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de concentration d'acide, elle atteint une valeur (14.77 mg.cm⁻².h⁻¹) correspond à une concentration 2M.

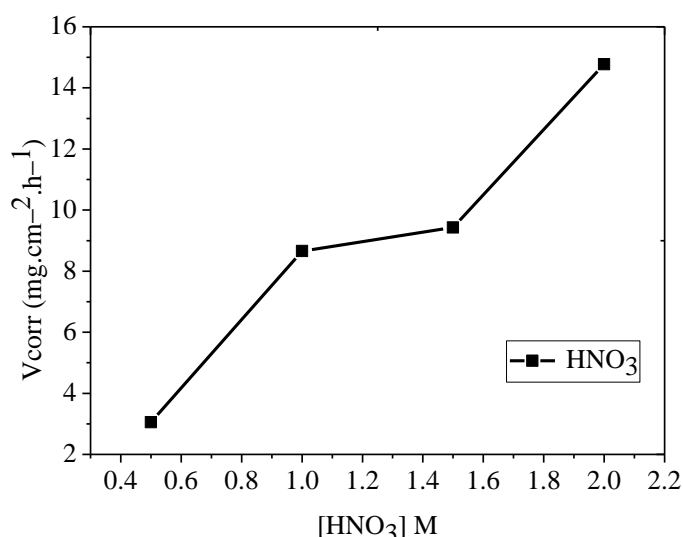


Figure.1. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de HNO₃ à 25°C.

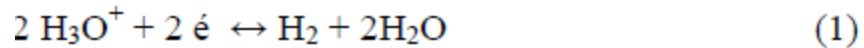
L'analyse des résultats obtenus (tableau 1) montre que la vitesse de la dissolution du laiton augmente fur et à mesure que la concentration de l'acide nitrique augmente, elle passe de V_{corr} = 3.05 mg.cm⁻².h⁻¹ à la concentration 0.5M en acide à V_{corr}= 14.77 mg.cm⁻².h⁻¹ à la concentration 2M.

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

[HNO ₃] M	Δm (mg)	V _{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)
0.5	1.2	3.06
1	3.4	8.66
1.5	3.7	9.42
2	5.8	14.77

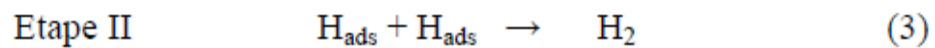
II. Réactions mises en jeu lors du processus de corrosion

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 :



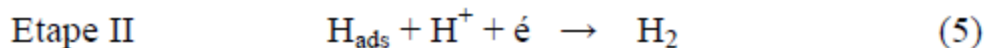
Les étapes suivantes divergent selon le mécanisme admis pour expliquer la réaction de réduction du proton.

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



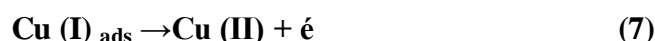
L'étape **I** met en jeu une réaction de transfert de charge, elle est nommée réaction de Volmer. L'étape **II** est en fait une réaction chimique limitante, c'est-à-dire qu'elle traduit le cas où la décharge s'effectue lentement et l'élimination des atomes H_{ads} se fait par leur recombinaison et elle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



L'étape **II** 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 le cation métallique en quittant l'électrode. [1]

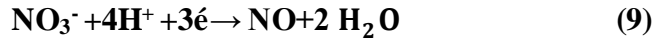
Le comportement de la dissolution anodique du laiton dans l'acide nitrique est très complexe et consiste en la dissolution du zinc et du cuivre. D'une manière générale, la réaction anodique pour Cuivre est considérée comme suit :



où Cu (I) adsorbe une espèce adsorbée sur la surface du cuivre et ne diffuse pas dans la solution en vac. 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 hydrogène, 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. [2]

III. L'effet de la température sur la tenue 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 [3-4], nous nous sommes proposés de mener une étude potentiodynamique sur la résistance de laiton (Cu-Zn40) dans le milieu HNO_3 à 0.5M, 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 0.5M.

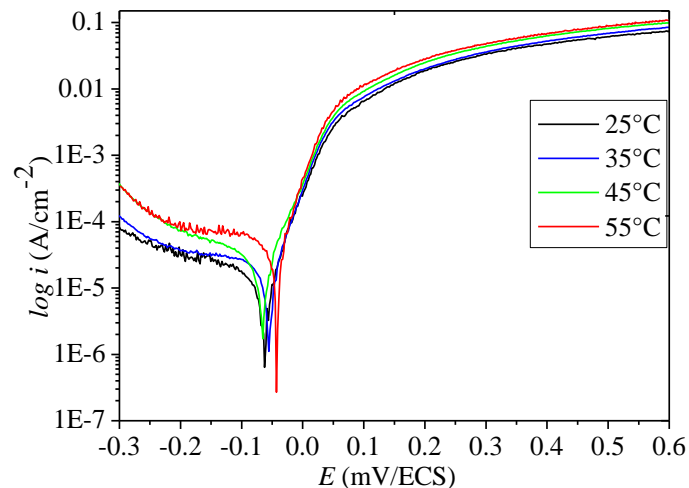


Figure.2. Courbes de polarisation à différentes températures de laiton (Cu-40Zn) dans HNO_3 0.5M.

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-40Zn) 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. Nous remarquons que l'allure générale des courbes n'est pas affectée par l'augmentation de la température. Cependant, l'accroissement de la température s'accompagne d'une augmentation plus ou moins importante des densités de courant anodiques et cathodiques.

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-40Zn). 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. Paramètres électrochimiques de laiton dans 0.5M HNO₃.

T (°C)	E (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	β_a	β_c
25	-61.40	10.12	48.25	140.60
35	-55.13	18.60	45.10	324.10
45	-66.10	26.76	57.10	291.15
55	42.85	31.70	39.15	147.70

❖ **Méthode de Perte de masse :**

La température est l'un des facteurs susceptibles 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 corrosion de laiton (Cu-40Zn).

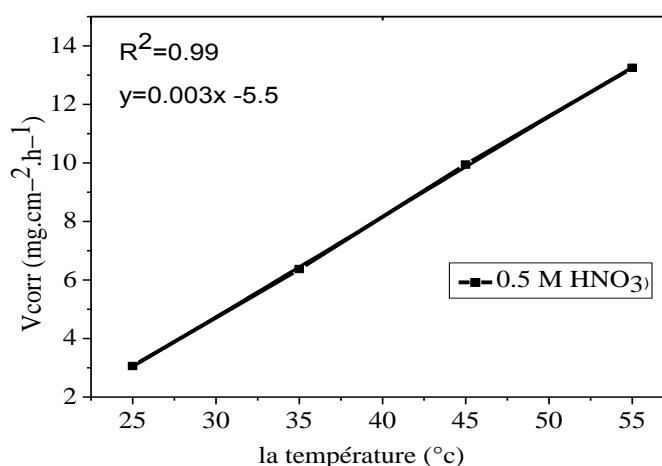


Figure.3. Effet de température sur la vitesse de corrosion de laiton (Cu-40Zn) dans 0.5M HNO₃.

Nous observons que la vitesse de corrosion augmente rapidement avec l'accroissement de température. Elle atteint une valeur $13.25 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ correspond à la valeur de température 55°C .

Tableau.3. Variations de la vitesse de corrosion dans HNO_3 0.5M à différentes températures

Température ($^\circ\text{C}$)	0.5M HNO_3	
	Δm (mg)	V_{corr} ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
25 $^\circ\text{C}$	1.2	3.06
35 $^\circ\text{C}$	2.5	6.37
45 $^\circ\text{C}$	3.9	9.94
55 $^\circ\text{C}$	5.2	13.25

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	Méthode de Polarisation
$V_{\text{corr}} = k \exp(-E_a / R T)$	$i_{\text{corr}} = k \exp(-E_a / R T)$
$\ln(V_{\text{corr}}) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln k$	$\ln(i_{\text{corr}}) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln k$

Où 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). [5]

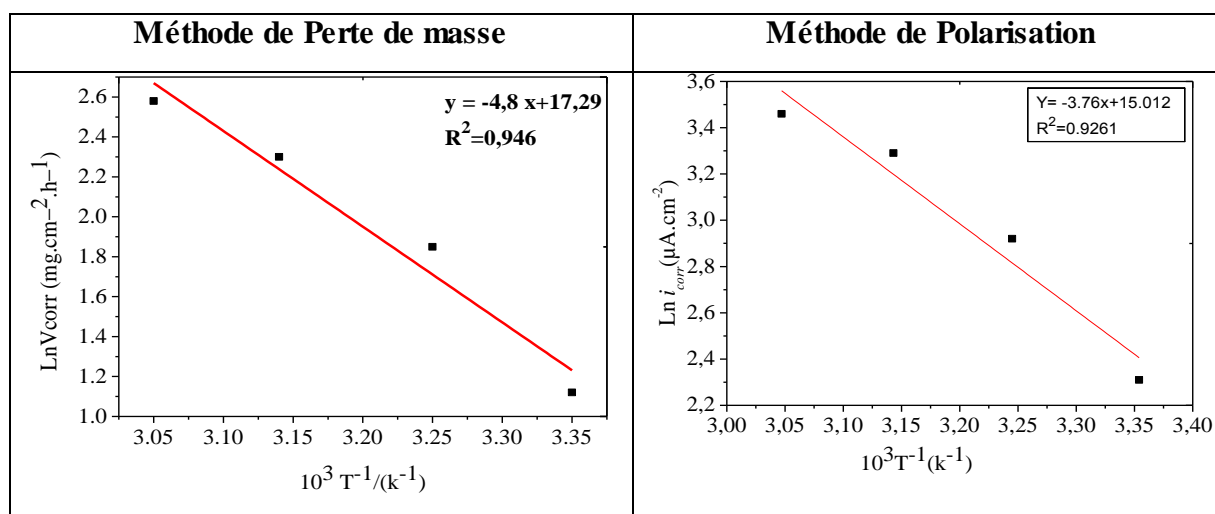


Figure.4. Droites d'Arrhenius pour laiton (Cu-40Zn) dans HNO_3 0.5M

Les tracés de la variation du logarithme de $\text{Ln } i_{corr}$ et $\text{Ln } V_{corr}$ 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, ce phénomène induit en fait des modifications 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	Méthode de Polarisation
$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) + \exp\left(\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right)$	$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) + \exp\left(\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right)$
$\text{Ln}\left(\frac{V_{corr}}{T}\right) = \text{Ln} \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R} - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT}$	$\text{Ln}\left(\frac{i_{corr}}{T}\right) = \text{Ln} \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R} - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT}$

Où h : Constante de Planck ($h=6,6252 \cdot 10^{-34}$ j. s), N : Nombre d'Avogadro ($N=6.023 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$)

ΔS_a° : Entropie d'activation.

ΔH_a° : Enthalpie d'activation. [6-7]

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

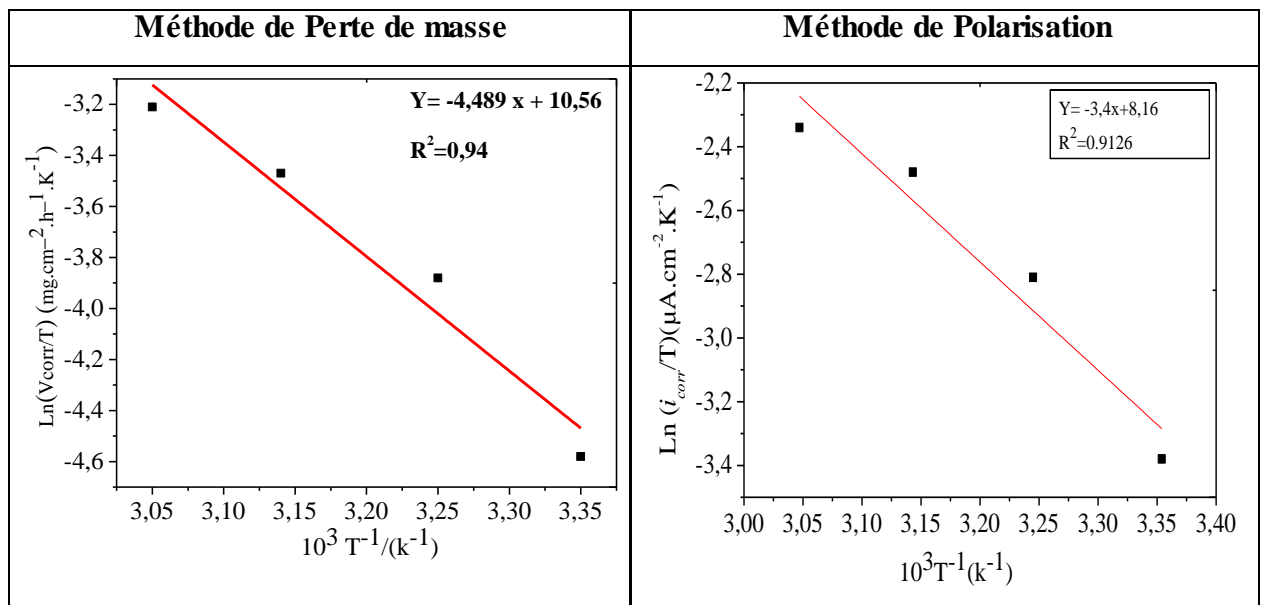


Figure.5. Droites d'Arrhenius pour lait (Cu-Zn40) dans HNO₃ 0.5M

Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et de ΔS_a° [31]. Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'activation sont données dans le tableau (4). Le signe positif des enthalpies (ΔH_a°) reflète la nature endothermique du processus de dissolution de laiton (Cu-40Zn).

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

Tableau.4. Paramètres thermodynamiques d'activation E_a ; ΔH_a° et ΔS_a° de laiton (Cu-40Zn) dans 0.5M HNO_3

	E_a (KJ.mol ⁻¹)	ΔH_a° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS_a° (J. mol ⁻¹ .k ⁻¹)
Méthode de Perte de masse	39.08	37.30	-109.7
Méthode de Polarisation	31.26	28.27	-130.08

V. Etude de l'effet d'inhibition par l'ampicilline sur le comportement de laiton Cu-Zn40 Dans différentes concentrations de la HNO_3 à 25°C

En utilisant la méthode de perte de masse (gravimétrie) pour étudier la variation de l'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de laiton (Cu-40Zn) en présence de l'ampicilline à différentes concentrations de la HNO_3 à 25°C

La figure (6) indique l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'Ampicilline dans la gamme de concentrations 5.10^{-4} à 10^{-2} M et à différente concentration de HNO_3 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 a la concentration 0.5M de HNO_3 ($0.5096 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$), cette diminution peut être interprétée par une diminution de la surface active du métal qui est due à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface du laiton (Cu-Zn) et a 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 solutions.

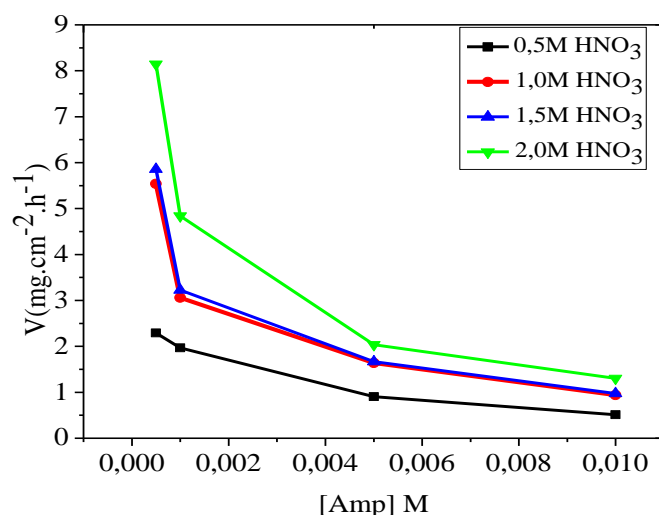


Figure.6. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'Ampicilline 25°C

Tableau.5. Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice à différentes concentration d'Ampicilline à 25°C.

	0.5M HNO ₃		1M HNO ₃		1.5M HNO ₃		2M HNO ₃	
[Amp] M	EI (%)	V _{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)	V _{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)	V _{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)	V _{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)
5.10⁻⁴	24.82	2.2929	36.06	5.5372	37.83	5.8598	44.89	8.1436
10⁻³	35.50	1.9673	64.70	3.0573	65.75	3.2284	67.24	4.8407
5.10⁻³	70.35	0.9043	81.07	1.6393	82.32	1.6664	86.21	2.0382
10⁻²	83.29	0.5096	89.18	0.9370	89.66	0.9746	91.17	1.3048

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

La figure (7) indique la variation de l'évolution de l'efficacité inhibitrice EI(%) de l'Ampicilline dans la gamme des concentrations 5.10⁻⁴ -10⁻² M et à différente concentration 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 les plus fortes concentrations en inhibiteur et en acide nitrique.

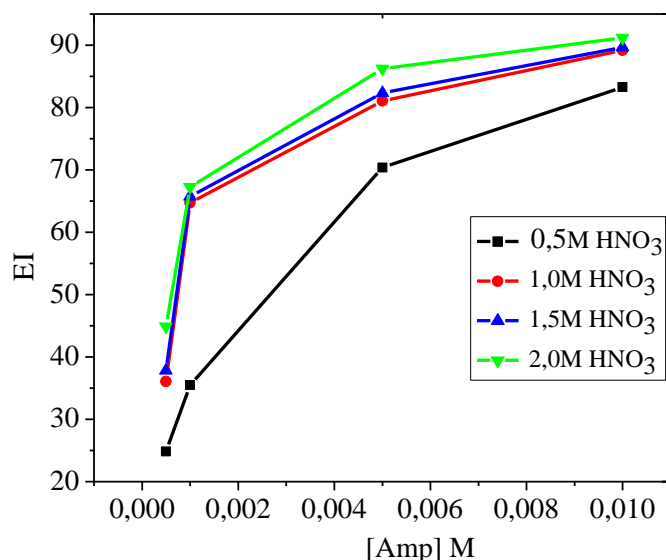


Figure.7. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'Ampicilline à différente concentration de HNO₃ à 25°C.

L'étude comparative de l'effet inhibiteur (tableau.5) montre que à la concentration 2M de HNO₃ présentent la meilleure action inhibitrice, qui offrent le taux d'efficacité le plus élevé (91.17 %) pour une concentration de 10⁻² M ceci confirme le caractère inhibiteur de l'Ampicilline par la formation d'une couche adsorbé à la surface de métal qui devient plus adhérente fur et a mesure que la concentration de l'acide augmente.

VI. Effet de concentration de l'acide nitrique

L'agressivité de la solution acide dépend en grande partie de sa concentration. Le tracé de logarithme de la vitesse de corrosion V_{corr} en fonction de la concentration molaire de l'acide (C) obéit à l'expression donnée par Mathur et Vasudevan :

$$\ln V_{corr} = \ln k + BC \quad (10)$$

Où k est la constante de vitesse de réaction spécifique qui peut être considérée comme une vitesse de début de la corrosion à la concentration zéro d'acide et signifie l'agressivité de la solution acide, et B est la constante de réaction qui indique l'étendue modifiée de la vitesse de corrosion V_{corr} avec la concentration d'acide. [8]

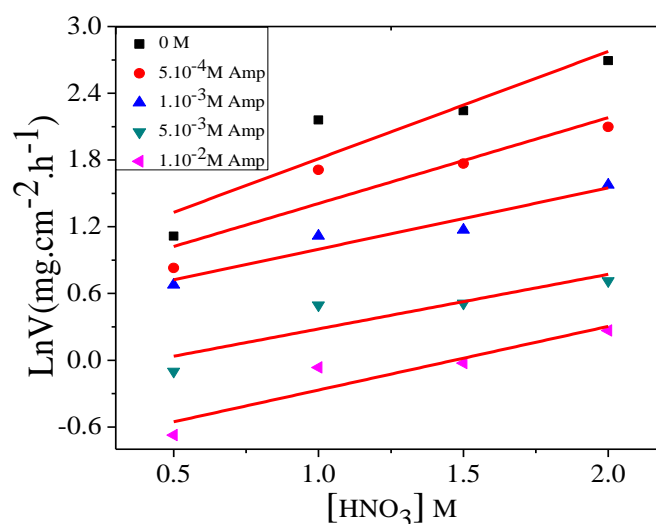


Figure.8. Variation de $\text{Ln } V_{\text{corr}}$ et la concentration de HNO_3

Dans la solution HNO_3 sans et avec différente concentration de l'Ampicilline, les paramètres cinétiques d'association énumérés montrent qu'il existe une bonne relation linéaire entre V_{corr} et C dans la solution HNO_3 sans et avec inhibiteur.

Tableau.6. Paramètres cinétiques de corrosion de laiton (Cu-Zn40) dans HNO_3 à 25 °C

[Amp] M	B ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{M}^{-1}$)	k ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
0	0.96	2.34
5.10 ⁻⁴	0.77	1.89
10 ⁻³	0.55	1.56
5.10 ⁻³	0.49	0.81
10 ⁻²	0.57	0.43

Les valeurs de la constante (B) de la solution de HNO_3 inhibée comparé à celle de la solution d'acide nitrique sans inhibiteur, suggère que cette dernière a une forte capacité corrosive sur laiton (Cu-Zn40) et cette agressivité augmente avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique de 0,5 à 2M, des résultats similaires sont également signalés.

Le tableau (6) montre clairement que la présence de l'Ampicilline dans la solution de HNO_3 diminue les valeurs des constantes k et B. La diminution des valeurs de la constante k indique que la corrosion de laiton (Cu-Zn40) a été considérablement supprimée par l'inhibiteur. Le changement des valeurs de la constante B suggère que l'étendue de la vitesse de corrosion V_{corr}

avec la concentration C dans la solution de HNO₃ inhibée était plus petite que celle du HNO₃ sans inhibiteur.

En d'autres termes, dans le cas de la même concentration en acide, l'augmentation du taux de corrosion dans la solution vierge était beaucoup plus grande que on présence de l'Ampicilline comme inhibiteur de la corrosion du laiton. C'est pourquoi l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration d'acide.

VII. 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'adsorptions, 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 l'ampicilline sur la surface de laiton Cu-Zn40, il existe plusieurs modèles d'isothermes : Frumkin, Temkin, Freundlich, Flory-Huggins, Bockis-Swinkels 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 les différentes concentrations de l'ampicilline 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 [9] :

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

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 l'ampicilline, est décrite par l'isotherme de Langmuir, comme illustré dans la figure (9).

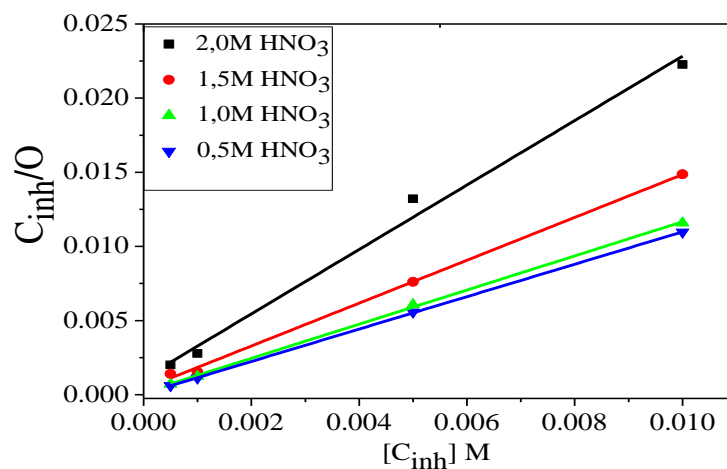


Figure.9. Isothermes d'adsorption de Langmuir pour différentes concentrations d'Ampicilline et HNO₃ à 25°C.

Ce résultat montre que les courbes sont linéaires pour toutes les concentrations d'ampicilline 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 ΔG_{ads} sont données dans le Tableau (8).

ΔG_{ads} est déterminée par l'équation suivante:

$$K_{ads} = 1/55,5 \exp (- \Delta G_{ads} / RT) \quad (11)$$

R : constante des gaz parfaits

T : température de l'électrolyte en Kelvin

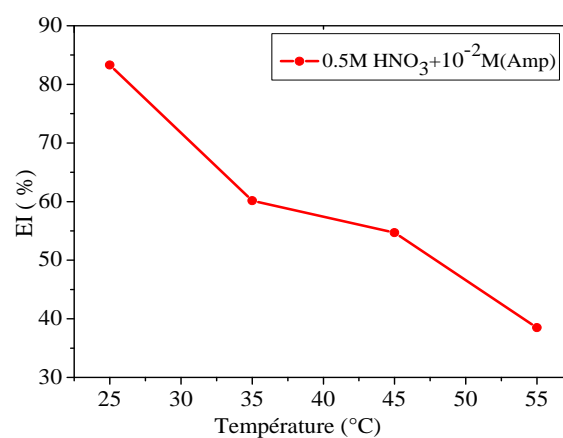
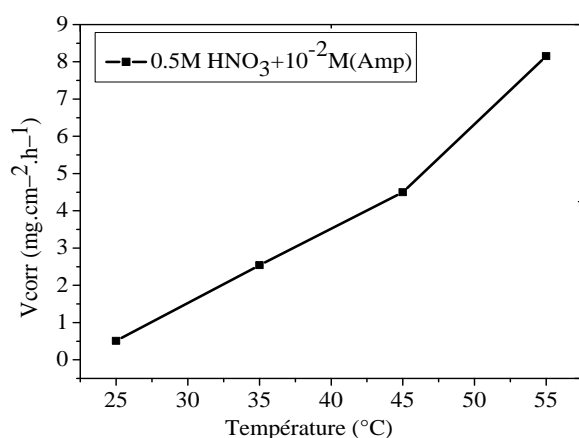
55,5 : la concentration de l'eau en solution (mol/ l). [10]

Tableau.7. Paramètres d'adsorption K_{ads} et ΔG° pour différentes concentrations d'Ampicilline et HNO_3 à 25°C

[HNO ₃] M	R ²	K _{ads}	ΔG° (Kj)
0.5M	0.988	0.1774	-5.6713
1M	0.997	0.6507	-8.892
1.5M	0.999	0.2525	-6.5464
2M	0.99	909.09	-26.84

VIII. 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 laiton Cu-Zn au contact de la solution de HNO₃ 0.5M en présence du l'Ampicilline 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 HNO₃

Evolution de l'efficacité inhibitrice EI(%) en fonction de la température dans 0.5M HNO₃

Figure.10. Effet de la température sur le phénomène de d'inhibition

L'examen des courbes (fig.11) met en évidence l'effet accélérateur, exercé par l'élévation de la température sur les différents processus électrochimiques (anodiques et cathodiques), 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 électrochimiques 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 l'ampicilline à 10^{-2}M , traduisant réduction de l'efficacité inhibitrice qui chute de 83.29 % à 38.50 %.

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

Température (°C)	Δm (mg)	V_{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)
25 °C	0.2	0.51	83.29
35 °C	0.9	2.54	60.14
45 °C	1.7	4.50	54.70
55 °C	3.2	8.15	38.50

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/solutions acides) à haute température, ainsi la majorité sont efficace à basse température [11-12].

X. Analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée 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.12) sont présentés ci-dessous.

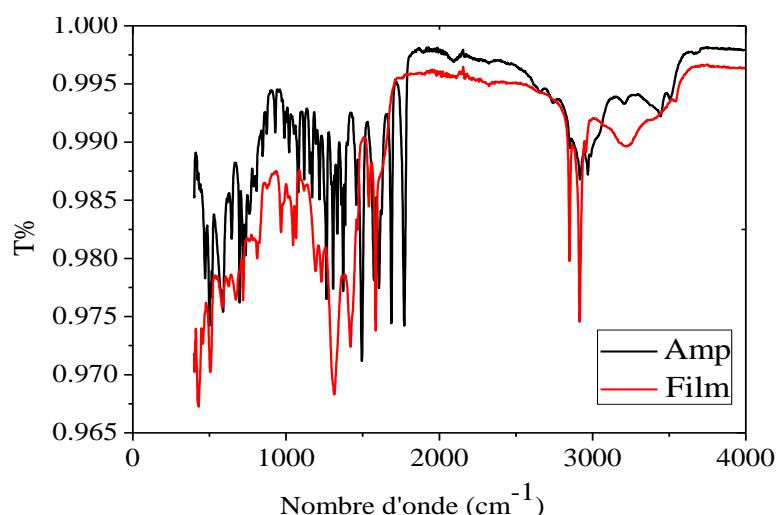


Figure.11. Le spectre FTIR de l'Ampicilline pure et du film formé a la surface du laiton.

D'abord on note la présence des pics dans la région 3450-3500 cm^{-1} caractéristiques de la liaison N-H et on remarque une bande large vers 3300 cm^{-1} qui représente la fonction O-H. Ensuite Les pics caractérisant la vibration de la liaison C=O qui se trouve dans la région 1640 -1700 cm^{-1} . Un pic d'absorption à 1500 cm^{-1} est attribué à l'élongation des liaisons C=C aromatiques, on trouve des pics de liaison C-N dans la région 1020-1360 cm^{-1} , on remarque aussi la présence des vibrations d'élongation C-H aromatique vers 650 cm^{-1} .

Les spectres IR pour l'ampicilline pure et le film formé sur la surface du laiton présentent la même allure ce que reflète la présence des même groupes fonctionnel, confirmant ainsi l'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface du laiton.

Tableau 9. Groupement fonctionnels présents et leur position pour l'ampicilline.

La liaison	Position de la bande (cm^{-1})
N-H (amine primaire)	3500-3410
N-H (amine secondaire)	3500-3450
O-H	3300
C=O aliphatique	1725-1705
C=O acide	1640-1700
C=C aromatique	1500
C-N	1020-1360
C-H aromatique	650

Références

- [1] J.O'M. Bockriss, A.K.N.Reddy, Modern Electrochemistry, Plenus Press, New York, 2 (1974) 1249.
- [2] M. Ebrahimzadeha, M. Gholami, Theoretical. Appl. Surf. Sci 332 (2015) 384–392
- [3] S. Ghareba, S. Omanovic, Corros. Sci. 52 (2010) 2104.
- [4] H. Leidheiser, Corros. 36 (1980) 339.
- [5] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoud, Appl. Surf. Sci 249 (2005) 375.
- [6] J. O'M. Bochriss, A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Vol.2, Plenum Press, New York, 1977.
- [7] E. Hamed, Mater. Chem. Phys. 121 (2010) 70.
- [8] Fuhui, W, Huaiyu .An investigation , Corros. Sci. 53 (2011) 113 -121.
- [9] F. Bentiss, M. lebrini, M. Lagrenée, Corros. Sci. 47 (2005) 2915.
- [10] G. Avic, Colloids Surf. A317 (2008) 730.
- [11] M.H. Wahdan, A.A. Hermas, M.S. Morad, Mater. Chem. Phys. 76 (2002) 11
- [12] M.M. Singh, A. Gupta, Bull. Electrochem. 12 (1996) 511

Conclusion

Conclusion

L'objectif assigné à ce travail, est d'évaluer au moyen des méthodes électrochimiques usuelles et gravimétrique l'effet de variation de la température dans l'intervalle [25- 55°C] sur le comportement électrochimique de laiton (Cu-40Zn) dans le milieu acide nitrique 0.5M. Nous avons par la suite testé par la technique gravimétrique l'effet d'addition de composé pharmaceutique l'Ampicilline $C_{16}H_{19}N_3O_4S$ sur la résistance à la corrosion de laiton (Cu-40Zn) dans HNO_3 aux concentrations variant de 10^{-2} à $5 \cdot 10^{-4}$ M, nous avons utilisé les paramètres des deux méthodes électrochimique et gravimétrique afin de déterminer les paramètres cinétiques et thermodynamique.

Les principaux résultats issus de cette étude sont consignés ci-dessous :

L'élévation de la température fait croître la vitesse de corrosion de laiton (Cu-40Zn) étudié, dans l'acide nitrique, quelque soit sa concentration.

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 91,17 % pour une concentration de 10^{-2} M. Ces résultats plaident pour un mécanisme d'adsorption de ce dernier sur la surface métallique.

L'isotherme de Langmuir à permis de déterminer les grandeurs thermodynamique ainsi que le mécanisme d'adsorption. Toutes les valeurs de ΔG_{ads}° sont négatives, indiquant le caractère spontané du processus d'adsorption ce qui confirme une adsorption de type physique, Cet effet inhibiteur est attribué au blocage des centres ou sites actifs par couverture de la surface de laiton et la formation de film ou des oxydes sur la surface de laiton.

Le calcul des enthalpies d'activation ΔH_{ads}° reflète la nature endothermique de la réaction de dissolution.

La méthode d'analyse par I.R confirme l'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface du 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.

ملخص

الغرض من هذه المذكرة هو دراسة تآكل مزيج النحاس (النحاس والزنك) في محلول حمض النتريك في غياب وفي وجود مثبط الأمبيسلين، عن طريق استعمال تقنيات الكهروكيميائية والفرق الكتلي. تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة تأثير درجة الحرارة على مقاومة تآكل مزيج النحاس (النحاس والزنك) في 0.5 مول من حمض النتريك من أجل تحديد الثوابت الترموديناميكية للتفعيل، مثل (Ea) ، (ΔHa) ، (ΔSa) . وأتمنا هذا العمل بدراسة المحاور من أجل تحديد نوع الامصاص (فيزيائي/ كيميائي) كما بينت النتائج أن مركب الأمبيسلين له دور كبير في تثبيط سرعة التآكل، وأكدت لنا طريقة تحليل الأشعة تحت الحمراء ادمصاص جزيئات أمبيسلين على سطح المعدن.

الكلمات المفتاحية: النحاس، الزنك، وسط حمضي، التآكل، تثبيط، الأمبيسلين، تقنية الفرق الكتلي.

Résumé

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

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 0,5M, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques d'activation, tels que l'énergie d'activation (Ea), l'enthalpie d'activation (ΔHa) et l'entropie d'activation (ΔSa).

Cette investigation à 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 la molécule de l'ampicilline sur la surface du laiton.

Mots clés : Cu, Zn ; milieu acide, corrosion, inhibition, ampicilline, technique gravimétrique.

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 inhibitor ampicillin.

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 (Ea), activation enthalpy (ΔHa) and activation entropy (ΔSa).

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

Keywords : Copper, Zinc, milieu acide, corrosion, inhibition, ampicilline, gravimetric techniques.