

ÉTUDES ÉLECTROCHIMIQUES STATIONNAIRES ET TRANSITOIRES DE LA CORROSION D'UN ACIER AU CARBONE EN MILIEU SALIN ET DE SON INHIBITION PAR UNE SÉRIE DE MONOALKYLPHOSPHONATES DISODIQUES

Y. DERBALI* et F. DABOSI**

* Département de chimie, Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.

** Laboratoire de métallurgie physique, I.N.P., Toulouse, France.

RÉSUMÉ : L'emploi des courbes voltampérométriques cathodiques et de l'impédance électrochimique montre que les monoalkylphosphonates disodiques RPO_3Na_2 sont de bons inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone immergé dans une solution aqueuse de NaCl 3 %. Ces inhibiteurs agissent par formation à l'interface métal-solution d'un film relativement compact et adhérent constitué par les produits de corrosion et par l'inhibiteur.

1. Introduction.

Dans un article précédent [1], nous avons montré que les monoalkylphosphonates disodiques sont de bons inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone immergé dans une solution de NaCl 3 % lorsqu'ils sont utilisés à de fortes concentrations (jusqu'à $5 \cdot 10^{-2}$ mole/l) et qu'aux faibles concentrations (10^{-4} et 10^{-3} mole/l), l'abaissement de leur efficacité est liée aux phénomènes d'hydrolyse qui peuvent intervenir.

Dans le présent travail, nous faisons appel aux méthodes de mesures électrochimiques stationnaires et transitoires en vue de connaître le mode d'action de ces phosphonates tensioactifs pour inhiber la corrosion de l'acier. Il est intéressant de déterminer la résistance de polarisation R_p à partir des courbes électrochimiques stationnaires et, par application de la relation de Stern et Geary [2], de calculer le courant de corrosion I_{corr} et le comparer à celui déduit de la droite de Tafel corrigée de la diffusion [3] ; on constate alors qu'il existe une différence entre les courants déterminés par chacune des deux méthodes. Comme nous le verrons, l'utilisation de la méthode de mesure des impédances électrochimiques permet d'expliquer cette différence.

2. Conditions générales des essais.

2.1. Milieu.

Nous avons utilisé comme milieu corrosif une solution aqueuse à 3 % en poids en chlorure de

sodium (NaCl) pur cristallisé. L'eau de dilution utilisée est une eau permutée sur résine échangeuse d'ions. Ce milieu est très corrosif et sa force ionique est proche de celle de l'eau de mer. Les essais sont faits à température ambiante, la solution étant en contact avec l'air.

2.2. Éprouvettes.

L'éprouvette, aussi bien pour les essais stationnaires que pour les essais transitoires, se présente sous la forme d'un cylindre de 1 cm² de section, visée sur un axe de rotation, l'ensemble étant revêtu latéralement d'une gaine thermo-rétractable étanche. Elle constitue ainsi l'électrode à disque tournant. La surface de l'éprouvette est polie au papier abrasif au carbure de silicium de grade 80, rincée à l'eau, puis nettoyée et dégraissée dans l'alcool sous ultrasons et finalement séchée à l'air chaud pulsé.

2.3. Autres conditions.

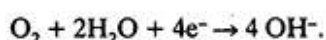
Aussi bien en mode stationnaire que transitoire, nous avons utilisé une cellule d'essai de contenance 300 ml, dans laquelle viennent s'adapter :

- une électrode au calomel saturé, constituant l'électrode de référence (E.C.S.) ;
- une contre-électrode constituée par une grille cylindrique en platine ;
- l'électrode de travail ou électrode à disque tournant qui est constituée par un acier dont la nuance retenue est XC 38 (Norme Afnor) ; sa composition pondérale

(pourcentage) en éléments autres que le fer est la suivante : $0,35 < C < 0,40$; $0,50 < Mn < 0,80$; $0,10 < Si < 0,40$; $P \text{ et } S < 0,035$.

3. Résultats expérimentaux de l'état stationnaire.

Les figures 1 et 2 représentent les courbes électrochimiques cathodiques associées à l'interface métal-solution avec et sans addition d'inhibiteur respectivement. Nous retiendrons surtout [1] que le courant de diffusion de l'oxygène I_L est inférieur au courant I_1 calculé par Levith [3] aussi bien avec que sans addition d'inhibiteur. Cet écart important entre I_L du témoin et I_1 (relatif à une électrode uniformément active) a été interprété par ailleurs [4] : il se développe, durant le temps de maintien préalable au potentiel de corrosion E_{corr} , une couche adhérente de produits de corrosion qui agit comme barrière de diffusion vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène dissous. Lorsqu'on opère en présence de l'inhibiteur phosphonate, on n'observe pas de produits de corrosion et cependant I_L est inférieur à I_1 . Comme nous le verrons plus loin ceci est dû à la formation à l'interface de couche(s) d'inhibiteurs qui agi(ssent) comme barrière vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène dissous lors de la réaction de réduction :



La résistance de polarisation R_p est déterminée à partir des courbes stationnaires cathodiques au voisinage du potentiel de corrosion sans correction de la chute ohmique (électrolyte conducteur). La figure 3 extraite de la figure 1 précise la méthode graphique

de calcul du rapport $(\frac{dE}{dI})_{I \rightarrow 0} = R_p$. Nous pouvons

aussi à partir de R_p calculer le courant de corrosion I_{corr} par application de la relation de Stern et Geary :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I_{corr}} = R_p = \frac{ba \cdot bc}{2,3 (ba + bc)} \cdot \frac{1}{I_{corr}}$$

ba = pente de Tafel anodique
bc = pente de Tafel cathodique

Le tableau I rassemble les valeurs des paramètres électrochimiques associés aux monoalkylphosphonates disodiques. La précision des mesures est estimée à 10 % près.

L'exploitation des données fournies par la méthode de détermination de la résistance de polarisation présente des avantages et des inconvénients.

L'emploi de cette méthode a pour principal avantage la rapidité d'obtention des mesures en raison de la simplicité du principe. Néanmoins, l'interprétation

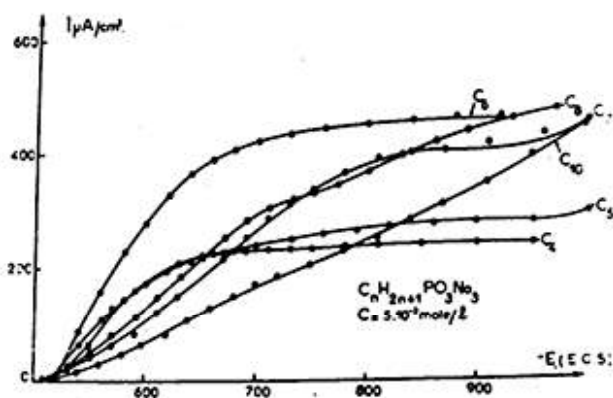


Fig. 1 : Courbes voltampérométriques cathodiques.

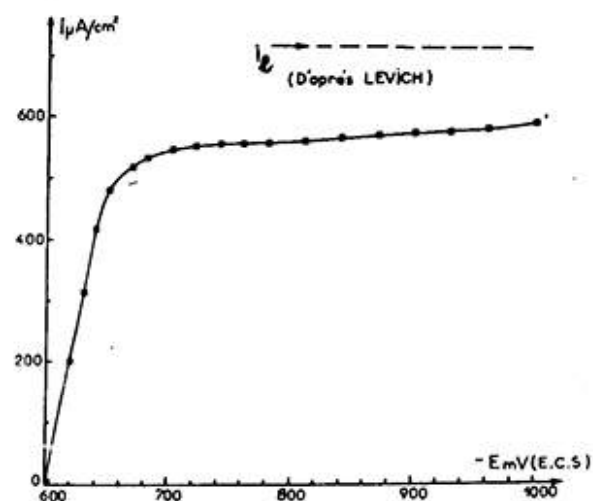


Fig. 2 : Allure de la courbe voltampérométrique cathodique relative à l'interface acier au carbone (XC 38) NaCl 3 %.

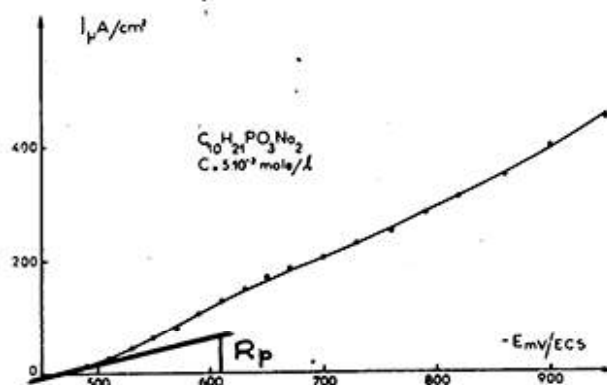


Fig. 3 : Principe de la détermination de la résistance de polarisation R_p .

R-(PO ₃ Na ₂)	C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃	C ₇ H ₁₅	C ₈ H ₁₇	C ₁₀ H ₂₁
I _{corr} (μA/cm ²)	60	110	150	30	35	25
E % (*)	89	80	73	94,5	94	95,5
R _p (Ω cm ²)	530	450	260	1100	880	2000
I _L exp (μA/cm ²)	240	280	450	400	350	200 (estimé)

$$(*) E \% = \frac{I_{corr}^* - I_{corr}}{I_{corr}^*} \cdot 100$$

I_{corr}^{*} = densité de courant sans inhibiteur
 I_{corr} = densité de courant avec addition d'inhibiteur.

TABLEAU I : Valeurs des paramètres électrochimiques associés aux phosphonates à la concentration C = 5.10⁻² mole/l.

de ces mêmes mesures est très souvent délicate, notamment au niveau de la considération de K, car ce dernier, qui dépend des pentes anodique et cathodique de Tafel et donc de la nature des processus électrochimiques, ne peut pas toujours être considéré comme constant. Aussi, si des résultats satisfaisants ont pu être obtenus par cette méthode [5], il convient de signaler des cas où des écarts importants apparaissent avec les résultats de perte de masse. À la suite de cela, certains auteurs ont entrepris de déterminer la valeur de K par d'autres techniques telles que la mesure de perte de poids ou l'exploitation des courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques [6], ce qui diminue considérablement l'intérêt de cette méthode. Cependant, un article de R.L. Leroy [7] décrit une méthode de détermination des pentes de Tafel à partir des mesures de polarisation autour de E_{corr}. C'est pourquoi il est avantageux de faire appel, à côté de la mesure de R_p, à d'autres méthodes électrochimiques pour mieux comprendre les processus qui régissent la corrosion.

4. Méthodes électrochimiques non stationnaires.

Contrairement aux méthodes électrochimiques précédentes, la perturbation en courant ou en tension imposée ne s'effectue ni par échelons successifs (tracé potentié ou galvanostatique des courbes de polarisation) ni de façon linéaire par superposition d'un signal triangulaire de fréquence fixe, comme c'est le cas pour la mesure de la résistance de polarisation mais par superposition d'un signal sinusoïdal. Cette perturbation, de fréquence variable et de faible amplitude, superposée à une polarisation continue V de l'électrode de travail permet d'atteindre l'impédance électrochimique complexe (Z = R - jG).

Si le domaine de fréquence exploré du signal imposé est suffisamment étendu, l'analyse de l'impédance électrochimique complexe en fonction de la fréquence peut rendre compte de l'ensemble des processus qui régissent, directement ou indirectement, la vitesse de dissolution du métal.

Pour cela, la variation de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence est représentée dans le plan de Nyquist (R-jG) paramétré en fréquences. L'analyse qualitative et quantitative des diagrammes d'impédance conduit à la recherche de schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal-solution et compatibles avec l'allure des courbes courant-tension stationnaires (fig. 4).

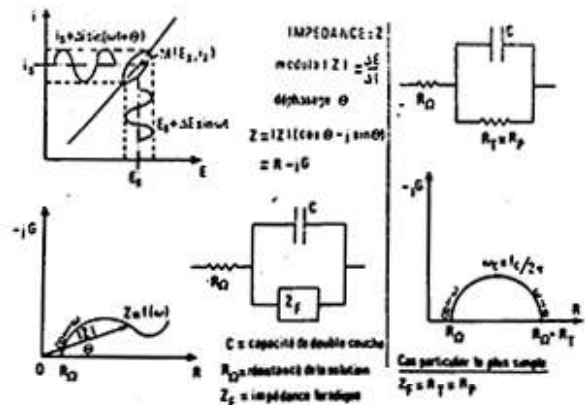


Fig. 4 : Principe de la méthode de détermination de l'impédance électrochimique.

4.1. Mesures d'impédance électrochimique.

Au vu des résultats de l'étude stationnaire [1], nous avons retenu pour ces essais le meilleur terme de la série, à savoir C₁₀H₂₁PO₃Na₂, à la concentration de 5.10⁻² mole/l sauf indication contraire. Le but de cette étude par des méthodes transitoires est de tenter d'aller plus loin dans la connaissance du mécanisme de protection par ce type de composés. Pour ce faire, l'impédance électrochimique a été mesurée en régime linéaire (signaux de faible amplitude) pour différents points de la courbe courant-tension stationnaire, la régulation étant galvanostatique ou potentiostatique. L'électrode a été préalablement maintenue avant chaque tracé au potentiel libre de corrosion à vitesse de rotation constante (Ω = 830 tr/mn).

La figure 5 représente dans le plan complexe, un diagramme d'impédance électrochimique tracé en régulation galvanostatique à densité de courant global nulle (I = 0) et à Ω = 830 tr/mn après 90 mn de maintien préalable au potentiel libre de corrosion. Il

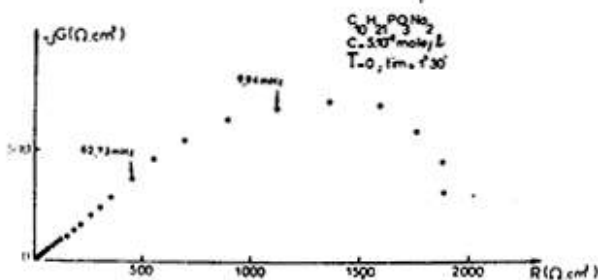


Fig. 5 : Diagramme d'impédance électrochimique galvanostatique.

apparaît une boucle capacitive dont la fréquence caractéristique f_c au maximum de la partie imaginaire est très basse (de l'ordre de 10 mHz environ). Il convient également de noter que celle-ci ne ferme pas complètement pour des fréquences faibles en dessous desquelles il est très difficile de travailler compte tenu du temps important de mesure. Cependant, l'intersection avec l'axe des réels de la partie extrapolée à fréquence nulle donne la valeur $(R_p + R_E)$, R_p représentant la résistance de polarisation et R_E la résistance de l'électrolyte. La valeur ainsi déterminée ($\sim 2000 \Omega \cdot \text{cm}^2$) est en bon accord avec la pente

$(\frac{dE}{dI})_{I \rightarrow 0}$ de la courbe courant-tension stationnaire

(voir figure 3).

Le calcul de la capacité C associée à cette boucle, effectué à l'aide de la relation $C = (2 \pi f_c R_p)^{-1}$, donne une valeur anormalement élevée, de l'ordre de 8 mF/cm^2 .

La figure 6 représente des diagrammes d'impédance tracés en l'absence d'inhibiteur dans les mêmes conditions pour divers temps préalables de maintien à E_{corr} . Dès un temps d'immersion de 30 mn, deux boucles capacitives apparaissent, d'autant plus distinctement que le temps d'immersion augmente. Au terme d'une analyse détaillée effectuée par ailleurs [8], nous avons attribué la boucle basse fréquence (BF) au transport de matière d'effectuant à la fois en phase liquide et solide (à travers la couche de produits de corrosion). Cette analyse a abouti à la proposition d'un schéma électrique équivalent de l'interface acier au carbone/NaCl 3 %, rappelé sur la figure 7.

Les valeurs de la capacité C associées aux boucles HF de la figure 6 sont également élevées et augmentent avec le temps d'immersion. La valeur élevée de ces capacités ($\sim 1,4 \text{ mF/cm}^2 \rightarrow 2,2 \text{ mF/cm}^2$) a été expliquée par la présence de la couche de produits de corrosion qui entraîne une augmentation importante de la surface spécifique [9]. La détermination de C effectuée dans les mêmes conditions, mais en pré-

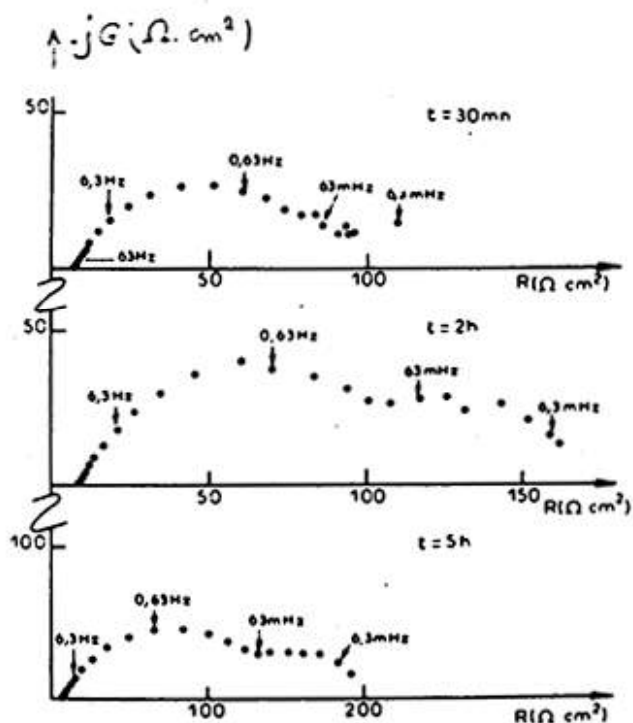
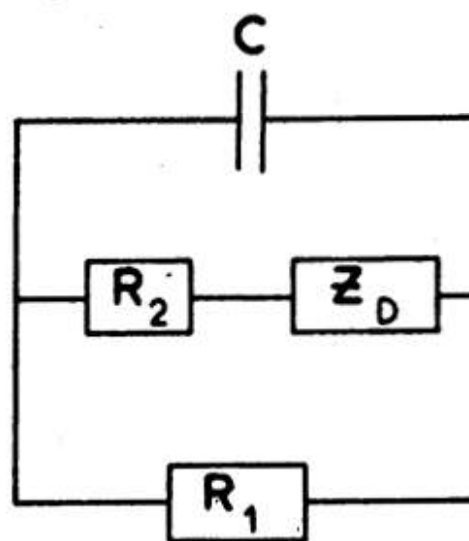


Fig. 6 : Influence du temps de maintien préalable à densité de courant global nulle $\Omega = 1000 \text{ tr.mn}^{-1}$.



$$Z_D = R_D \frac{\text{th} \left(\frac{j\omega \delta^2}{D} \right)^{1/2}}{(j\omega \frac{\delta^2}{D})^{1/2}}$$

Fig. 7 : Schéma électrique équivalent relatif à l'interface acier au carbone-NaCl 3 %.

R_1 , R_2 : résistance de transfert de charge anodique et cathodique ; Z_D : impédance de diffusion ; C : capacité de double couche ; D : coefficient de diffusion de l'espèce ; δ : épaisseur de double couche.

sence d'un inhibiteur de corrosion, l'éthylène diamine, conduit elle aussi à une valeur élevée de la capacité C ($500 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) ; ce qui corrobore l'hypothèse d'augmentation de la surface spécifique.

Ces dernières observations nous conduisent à nous interroger sur la valeur de C déterminée en présence de $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{PO}_3\text{Na}_2$. L'efficacité inhibitrice élevée de ce composé à cette concentration ($E^* = 95,5 \%$), hypothèque la validité de l'hypothèse selon laquelle la forte valeur enregistrée serait attribuable à la présence d'une couche de produits de corrosion. Il convient donc de procéder à une analyse plus détaillée du diagramme de la figure 5.

En effet, la valeur de C ainsi déterminée à partir des données de la figure 5, et comparée à celle associée à la boucle HF en l'absence d'inhibiteur, suppose implicitement que la boucle capacitive obtenue représente uniquement le transfert de charge ; dans ces conditions, la résistance de polarisation R_p serait égale à la résistance de transfert R_T . Le calcul de la vitesse de corrosion effectué à partir de la relation de Stern et Geary conduit alors à une valeur i_{corr} de la densité de courant de corrosion de $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ au lieu de $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ par extrapolation de la droite de Tafel corrigé de la diffusion selon la relation :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i^*} + \frac{1}{I_L}$$

avec i = intensité de courant mesuré ; i^* = intensité de courant corrigé de la diffusion et I_L = courant limite de diffusion.

La valeur calculée de i_{corr} nous conduit à penser que R_T est inférieur à R_p et que par conséquent la boucle capacitive observée n'est pas représentative d'une seule constante de temps, suggérant ainsi l'intervention conjointe du transfert de charge et du transport de matière.

L'examen détaillé de la partie (HF) du diagramme de la figure 5 fait apparaître une partie linéaire de pente sensiblement égale à 1. Un tel comportement est généralement caractéristique d'une impédance de Warburg [10] et rend compte d'une relaxation de concentration. Afin de mieux le vérifier, nous avons reporté les valeurs du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence (fig. 8) : on obtient une droite de pente $-0,43$. Même si la valeur de la pente théorique est de $-0,50$, on peut raisonnablement avancer que l'impédance en HF est de type Warburg. Notons aussi que ce phénomène est présent pour les vitesses de rotation faible ($600 \text{ tr}/\text{mn}$) et forte ($2400 \text{ tr}/\text{mn}$). De plus, nous justifierons plus loin l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur théorique de cette pente.

Le diagramme d'impédance représenté sur la figure 5 débute donc par une impédance de diffusion et en conséquence aucune boucle pouvant être attribuée au transfert de charge n'apparaît clairement. En fait ceci peut s'expliquer si l'on considère le circuit électrique équivalent de la figure 7. Notons que celui-ci prend en compte la nature mixte du potentiel de corrosion et est donc composé des branches cathodique et anodique en parallèle. R_1 et R_2 sont donc respectivement les résistances de transfert de charge anodique et cathodique, alors que Z_d est l'impédance de diffusion résultant de l'hypothèse de Nernst (couche de diffusion finie) :

$$Z_D = R_D \cdot \frac{\text{th}(j\omega \delta^2/D)^{1/2}}{(j\omega \delta^2/D)^{1/2}}$$

Si $R_1 \gg R_2$ et si R_1 est du même ordre de grandeur que R_D , il a été montré dans un travail récent [11] que l'impédance faradique Z_F simulée présente, dans le plan complexe, une évidente similitude avec celle observée expérimentalement dans ce travail : la boucle capacitive obtenue représente à la fois le processus cathodique de transport de matière et le processus anodique de transfert de charge et n'est donc pas une boucle de transfert de charge pur. Du fait d'une valeur finie de R_1 en parallèle sur (R_2, Z_d) on n'observe pas la forme classique d'une impédance de diffusion ; cette dernière observation pourrait en outre expliquer l'écart enregistré sur les pentes expérimentales et théoriques de la représentation $\log G = f(\log f)$ (fig. 8).

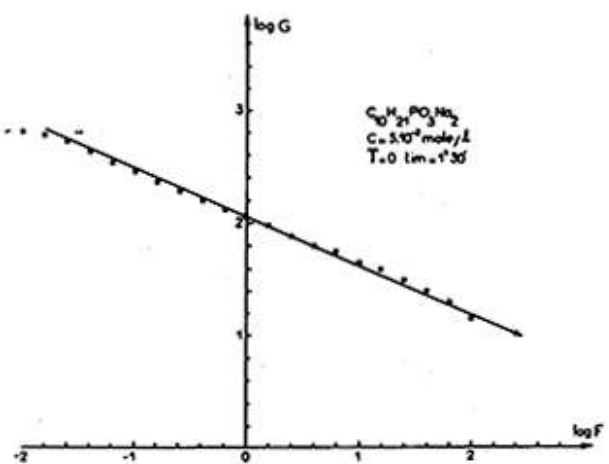


Fig. 8 : Vérification expérimentale de l'existence d'une impédance de Warburg.

Dans le domaine cathodique (fig. 9) la taille de la boucle décroît lentement avec la surtension, en accord avec l'évolution de la pente locale de la courbe courant-tension stationnaire.

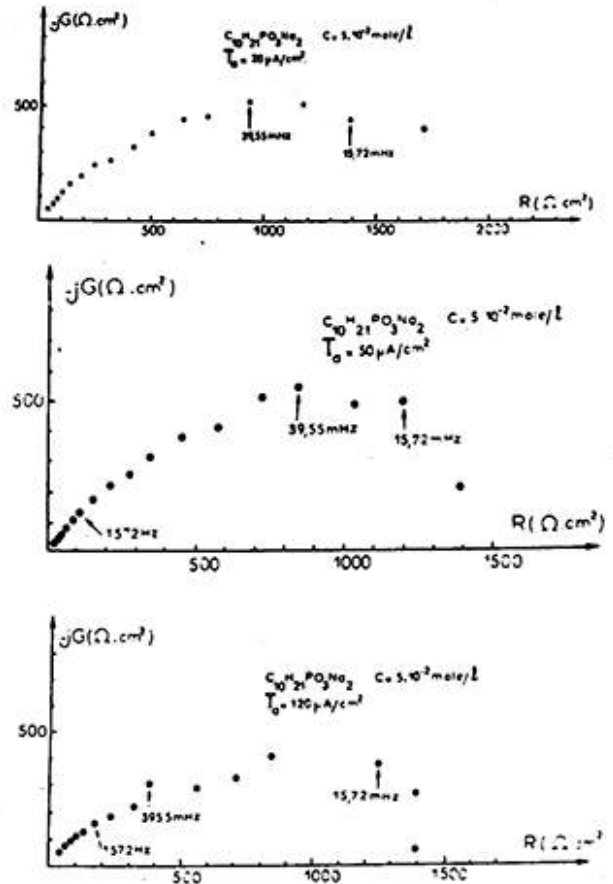
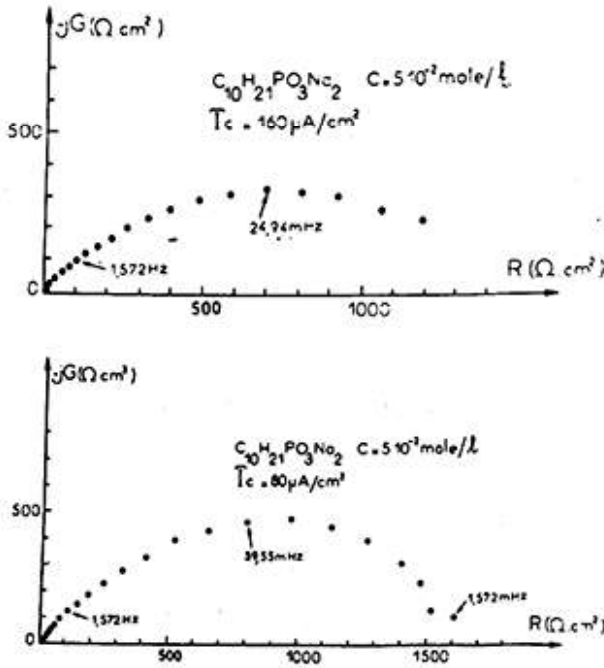
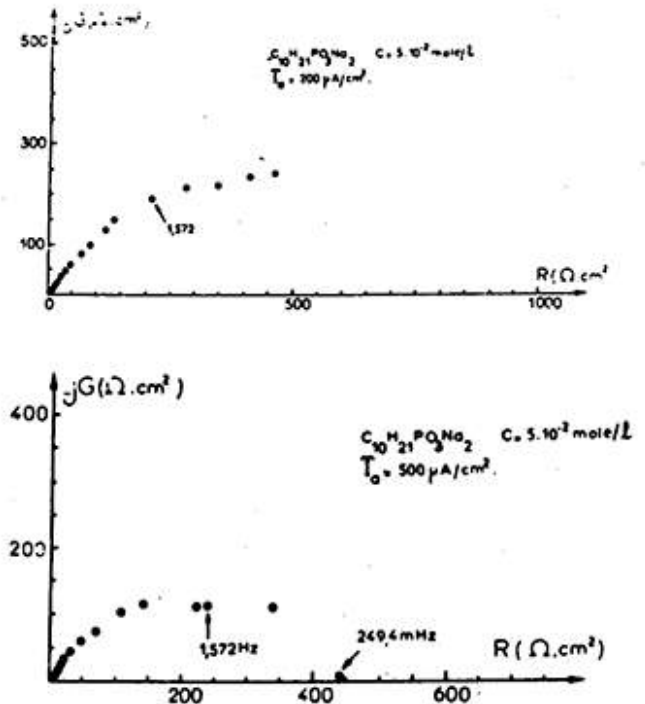


Fig. 9 : Diagrammes d'impédance électrochimique galvanostatiques cathodiques.

Dans le domaine anodique (fig. 10) les diagrammes se caractérisent par une seule boucle capacitive apparente ; du fait des difficultés liées à l'obtention d'un état stationnaire bien défini, les dispersions sont observées dans le domaine BF, surtout aux plus fortes densités de courant pour lesquelles il est difficile de descendre en fréquence au-dessous de 1 Hz. Les valeurs estimées de la résistance R , de la fréquence caractéristique F_c et de la capacité C associées à la boucle capacitive observée sont reportées dans le tableau II.

I_A ($\mu\text{A/cm}^2$)	20	50	120	200	500	1000	2000
R ($\Omega \text{ cm}^2$)	1800	1500	1400	750	440	350	170
F_{CH_2}	0,040	0,055	0,160	0,530	2,500	16,000	250,000
C ($\mu\text{F/cm}^2$)	2210	1930	710	400	145	28	4

TABLEAU II : Valeurs des paramètres tirées des diagrammes d'impédance électrochimique de $C_{10}H_{21}PO_3Na_2$ dans le domaine anodique.



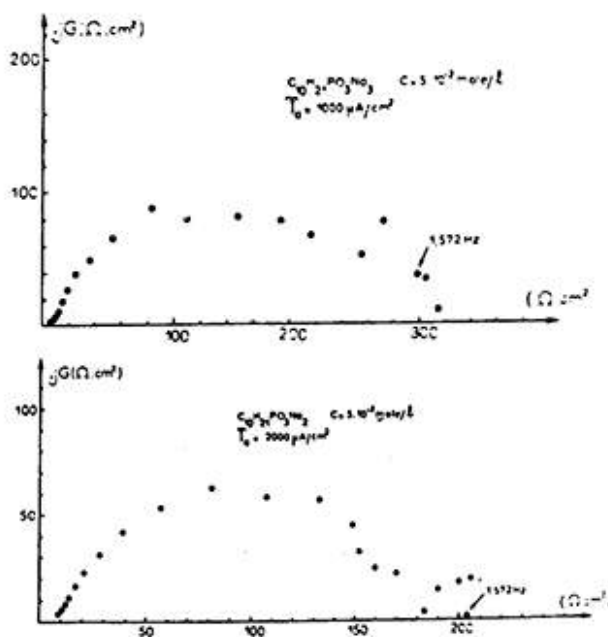


Fig. 10 : Diagrammes d'impédance électrochimique galvanostiques anodiques.

Notons que pour les faibles surtensions anodiques ($I_A = 20$ et $50 \mu A/cm^2$) pour lesquelles la réaction cathodique inverse se manifeste encore, les valeurs de la capacité C sont très élevées, d'un ordre de grandeur comparable à celui observé au potentiel de corrosion ($I = 0$). Ces fortes valeurs ont été justifiées précédemment par le fait que la boucle capacitive représente à la fois le processus anodique de transfert de charge et le processus cathodique de transport de matière.

À partir de $120 \mu A/cm^2$, la capacité décroît fortement et régulièrement avec la surtension, atteignant une valeur très faible ($\sim 4 \mu F/cm^2$) à $2000 \mu A/cm^2$; ces observations suggèrent l'établissement d'un film superficiel relativement épais de nature d'autant plus continue et compacte que la dissolution initiale est importante. Ce film pourrait résulter de la transformation du film initial relativement poreux, qui fait suite à une accélération de la dissolution du métal. La boucle capacitive observée représente donc à la fois l'effet du film et le transfert de charge, la faible valeur de la capacité résultant de l'effet conjoint du blocage de la surface et du caractère hydrophobe [1] du composé.

5. Discussions générales et conclusions.

i) Au vu des mesures électrochimiques stationnaires et transitoires, il apparaît que les monoalkylphosphonates disodiques sont de bons inhibiteurs de la corrosion lorsqu'ils sont utilisés aux concentrations $C = 1.10^{-2}$ mole/l et $C = 5.10^{-2}$ mole/l. Leur effet

inhibiteur s'exerce à la fois sur le processus cathodique par abaissement du courant de palier I_L et sur le processus anodique par l'existence (à $I = 0$) d'une impédance de Warburg qui apparaît à la partie haute fréquence et s'étend largement vers les basses fréquences. Cette impédance de Warburg pourrait résulter de la fixation de l'inhibiteur par la tête polaire anionique (affine pour les sites anodiques) alors que la chaîne hydrocarbonée ferait barrière à la diffusion de l'oxygène dissous.

La valeur de la capacité mesurée à partir du maximum de la partie imaginaire n'a pas de signification physique d'une capacité interfaciale puisque cette boucle est représentative à la fois du transfert de charge anodique (R_1) et du transport de matière cathodique (Z_d en série avec R_2). C'est pourquoi la vitesse de corrosion ne peut être déterminée à partir de la résistance de polarisation R_p (par application de la relation de Stern et Geary) car cette dernière contient une contribution relative au transport de matière.

ii) Pour les fortes surtensions anodiques, on observe toujours une seule boucle capacitive à laquelle est associée une capacité très faible (quelques $\mu F/cm^2$); ce phénomène serait probablement représentatif d'un blocage très important de la surface par un film à caractère continu accentué. Ce film pourrait résulter de l'action de l'inhibiteur (RPO_3^{2-}) sur les produits de corrosion.

soumis en septembre 1986
accepté en mai 1987

RÉFÉRENCES

1. Y. Derbali, M. Duprat, A. Desavignac, A. Lattes : *J. Soc. Chim. de Tunisie*, 1986, 2, 35.
2. M. Stern et A.L. Geary : *J. Electrochem. Soc.*, 1957, 104, 56.
3. V.G. Levich : *Physicochem. Hydrodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1962.
4. A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam et B. Tribollet : *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130, 753.
5. A. Genett, P. Merklen : *C.R. 5^e Congr. Eur. Corrosion*, Paris, 1973, 377.
6. A.C. Makrides : *Corrosion*, 1973, 29, 148.
7. R.L. Leroy : *J. Electrochem. Soc.*, 1977, 124, 1006.
8. M. Duprat : Thèse doctorat d'État, I.N.P., Toulouse, 1981.
9. F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat et M. Keddam : *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130, 761.
10. W. Warburg : *Ann. Physik.*, 1901, 6, 125, et *Wied. Ann.*, 1899, 67, 483.
11. F. Moran : Thèse de 3^e cycle, n° 214, I.N.P., Toulouse, 1984.