

## LES MONOALKYLPHOSPHATES INHIBITEURS CATHODIQUES ET ANODIQUES DE LA CORROSION D'UN ACIER EN MILIEU NaCl à 3 %

Y. DERBALI\* et A. SHRIRI\*\*

\* Faculté des sciences, Département de chimie, 1060 Tunis, Tunisie

\*\* Université Mohamed V, Faculté des sciences, Rabat, Maroc

**RÉSUMÉ :** Les composés  $RPO_nNa_2$  utilisés aux concentrations  $c = 1.10^{-2}$  mole.l<sup>-1</sup> et  $5.10^{-2}$  mole.l<sup>-1</sup> s'avèrent de bons inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone immergé dans une solution de NaCl à 3 %. Ces composés agissent par fixation de la tête polaire sur les sites anodiques et cathodiques et par l'effet de la chaîne hydrocarbonée qui agit comme barrière vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène dissous. L'efficacité inhibitrice ( $E^*$ %) est maximale chaque fois que la concentration micellaire critique c.m.c. est atteinte ou approchée.

$$E^* \% = \frac{I_{corr}^* - I_{corr}}{I_{corr}^*}$$

$I_{corr}^*$  = densité de courant sans inhibiteur.

$I_{corr}$  = densité de courant en présence d'inhibiteur.

### 1. Introduction.

Dans un article précédent [1], nous avons présenté ces composés à  $c = 1.10^{-2}$  mole.l<sup>-1</sup> et  $5.10^{-2}$  mole.l<sup>-1</sup> comme étant de bons inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone par exploitation des courbes voltampérométriques cathodiques et nous avons attribué leur faible efficacité pour les faibles concentrations :

$$c = 1.10^{-4} \text{ mole.l}^{-1} \text{ et } 1.10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$$

aux phénomènes d'hydrolyse qui peuvent intervenir.

Cependant, il ne nous a pas été possible de nous prononcer sur leur caractère inhibiteur mixte (anodique - cathodique), tant que d'autres études complémentaires n'aient pas été faites, notamment les courbes  $I = f(E)$  dans le domaine anodique, le transport de matière par étude de la composante diffusionnelle ou par exploitation des diagrammes d'impédance [2]. Nous n'avons pas pu fournir d'explication concernant la bonne efficacité du composé en  $C_4$ , malgré que sa chaîne hydrocarbonée soit courte. Dans le précédent article [1], nous avons constaté l'incidence favorable entre efficacité et c.m.c., l'existence de cette dernière étant liée à la longueur de la chaîne hydrocarbonée. C'est pourquoi nous avons essayé, dans un domaine de concentration allant jusqu'à peu près deux moles/l, de déterminer s'il existe des c.m.c. pour les compo-

sés en  $C_4$  et  $C_6$  comme l'ont fait certains auteurs [3] sur les carboxylates  $H(CH_2)_n-COONa$  ( $1 \leq n \leq 7$ ).

Ces auteurs ont trouvé des c.m.c. jusqu'à  $n = 3$ . Nous n'avons pas décelé de c.m.c. pour le  $C_4H_9PO_4Na_2$  mais, par contre, le  $C_6H_{13}PO_4Na_2$  en possède une (tableau II) dans le domaine de concentration explorée ; d'ailleurs l'incidence favorable entre efficacité inhibitrice de la corrosion des métaux et c.m.c. a été expliquée par certains auteurs [4, 5] : les micelles constitueraient, en s'approchant de l'interface support solide-solution « un réservoir » de tensioactifs venant sans cesse se fixer sur ce support.

À la lumière des études complémentaires que nous venons d'entreprendre (détermination des concentrations micellaires critiques (c.m.c.), tracé des courbes dans le domaine anodique, étude du transport de matière pour le composé en  $C_{10}$  et qui nous permettent de nous prononcer sur le caractère inhibiteur mixte de ces monoalkylphosphates), nous donnerons plus loin, en accord avec d'autres auteurs [6], une explication pour l'anomalie dans l'efficacité du composé en  $C_4$  en comparaison avec les autres termes de la série.

### 2. Conditions expérimentales.

#### 2.1. Matériau et milieu.

L'acier retenu dans cette étude est la nuance XC38 (Norme Afnor) dont la composition pondérale

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

Le milieu corrosif est constitué par une solution à 3 % en poids de NaCl pur cristallisé. Tous les essais sont effectués à la température ambiante ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) et à l'air libre.

### 2.2. Éprouvette.

L'éprouvette se présente sous la forme d'un cylindre de  $1\text{ cm}^2$  de section et revêtue latéralement d'une gaine (en plastique) thermorétractable étanche. Elle constitue l'électrode à disque tournant ou électrode de travail, et dont le contact est assuré par du mercure.

### 2.3. Autres conditions.

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 en acier XC 38.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées sur un ensemble "Tacussel" composé d'un potentiostat, d'un microampèremètre et d'un millivoltmètre. Au préalable, l'électrode de travail, animée d'une vitesse de rotation  $\Omega = 830\text{ tr/mn}$ , est abandonnée pendant 30 mn au potentiel libre de corrosion pour un balayage cathodique et pendant 2h00 pour un balayage anodique.

## 3. Résultats expérimentaux et discussion.

### 3.1. Méthodes de détermination de la vitesse de corrosion.

Parmi les diverses méthodes utilisées pour la détermination du courant de corrosion et dont une analyse critique a été faite par A. Caprani & coll. [7], nous avons retenu celle relative à l'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel, bien que son principe, fondé sur l'assimilation du courant de corrosion à un courant d'échange, soit sujet à caution comme l'ont souligné certains auteurs [8]. De plus, cette méthode n'est directement applicable que dans la mesure où la cinétique qui régit le phénomène étudié est contrôlée par le transfert de charge.

### 3.2. État stationnaire cathodique.

Le tableau I rassemble les valeurs des paramètres électrochimiques tirés des deux familles de courbes figures 1 et 2 associées aux composés  $\text{RPO}_4\text{Na}_2$  dans le domaine cathodique et pour les concentrations respectivement  $c = 1.10^{-2}\text{ mole/l}$  et  $c = 5.10^{-2}\text{ mole/l}$ . La

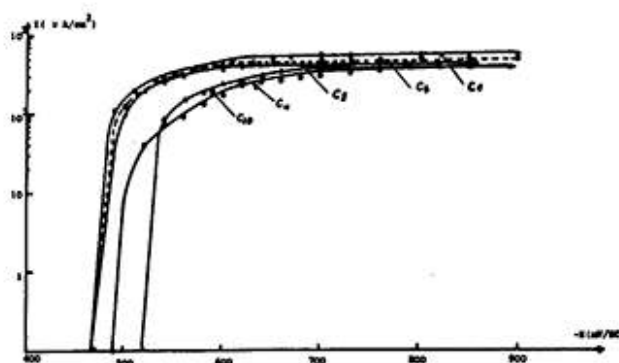


Fig. 1 - Courbes cathodiques potentiostatiques relatives aux inhibiteurs phosphates à la concentration  $C = 110^{-2}\text{ mole/l}$ .

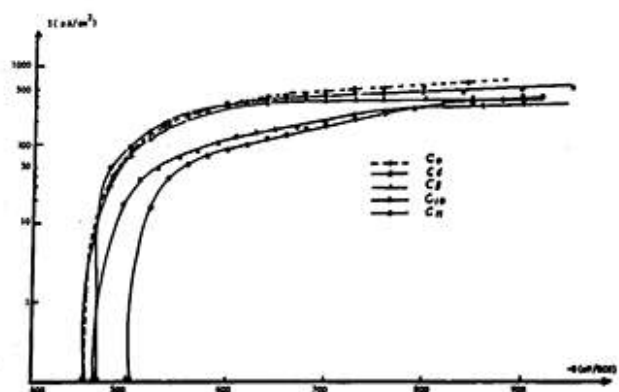


Fig. 2 - Courbes cathodiques voltampérométriques relatives à  $\text{RPO}_4\text{Na}_2$  à la concentration  $C = 5.10^{-2}\text{ mole/l}$ .

\*  $C = 5.10^{-2}\text{ mole/l}$ .

R-( $\text{PO}_4\text{Na}_2$ )	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	50	60	50	40	35
E (%)	91	89	91	93	94
$i_{\text{L,exp}}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	545	520	390	345	390
$-E_{\text{corr}}$ (mv/cm <sup>2</sup> )	460	455	460	455	510

\*  $C = 1.10^{-2}\text{ mole/l}$ .

R-( $\text{PO}_4\text{Na}_2$ )	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	160	160	110	100	35
E (%)	71	71	80	82	94
$i_{\text{L,exp}}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	545	560	430	390	445
$-E_{\text{corr}}$ mv (ECS)	470	465	470	520	490

TABLEAU I : Valeurs des paramètres électrochimiques des monoalkylphosphates disodiques.

précision des mesures est estimée à 10 % près [1] et le courant de corrosion est déterminé par extrapolation au potentiel de corrosion de la droite de Tafel corrigée de la diffusion.

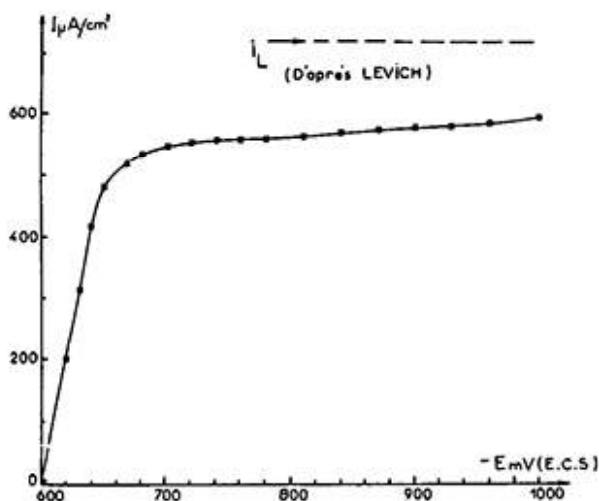


Fig. 3 - Allure de la courbe voltampérométrique cathodique relative à l'interface acier au carbone (XC 38) NaCl 3 %.

Par rapport à la courbe (figure 3) relative à l'interface métal-solution sans addition d'inhibiteur, on constate que l'addition d'inhibiteur entraîne l'apparition d'une cinétique mixte (activation-diffusion) en général d'autant plus marquée que la concentration augmente. Pour une même concentration, la valeur de  $I_{corr}$  décroît lorsque la chaîne hydrocarbonée s'allonge, sauf pour le composé en  $C_4$  à la concentration  $c = 5 \cdot 10^{-2}$  mole/l. Notons aussi que l'efficacité ( $E^*$ %) est maximale chaque fois que la c.m.c. est atteinte ou approchée (tableau II).

R-( $PO_4Na_2$ )	$C_4$	$C_6$	$C_8$	$C_{10}$	$C_{11}$
c.m.c. mole/l.	-	0,31	0,126	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

TABLEAU II : Valeurs des concentrations micellaires critiques des monoalkylphosphates disodiques en milieu aqueux NaCl à 3 %.

### 3.3. État stationnaire anodique galvanostatique.

Les figures 4 et 5 représentent les courbes anodiques  $E = F(I)$  en mode galvanostatique, en présence de  $RPO_4Na_2$  à la concentration  $c = 5 \cdot 10^{-2}$  mole/l et sans addition d'inhibiteur respectivement.

Nous constatons que l'adjonction de l'inhibiteur au milieu entraîne une augmentation de la surtension, pour une densité de courant donné, au voisinage de  $E_{corr}$ , et que cette surtension est d'autant plus grande que la chaîne hydrocarbonée est longue. Nous remarquons aussi un important déplacement du

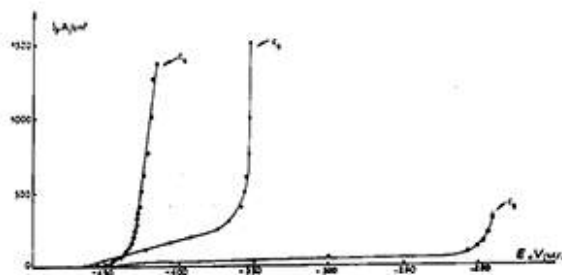


Fig. 4 - Courbes anodiques relatives à quelques composés phosphates  $RPO_4Na_2$  à la concentration  $C = 5 \cdot 10^{-2}$  mole/l.

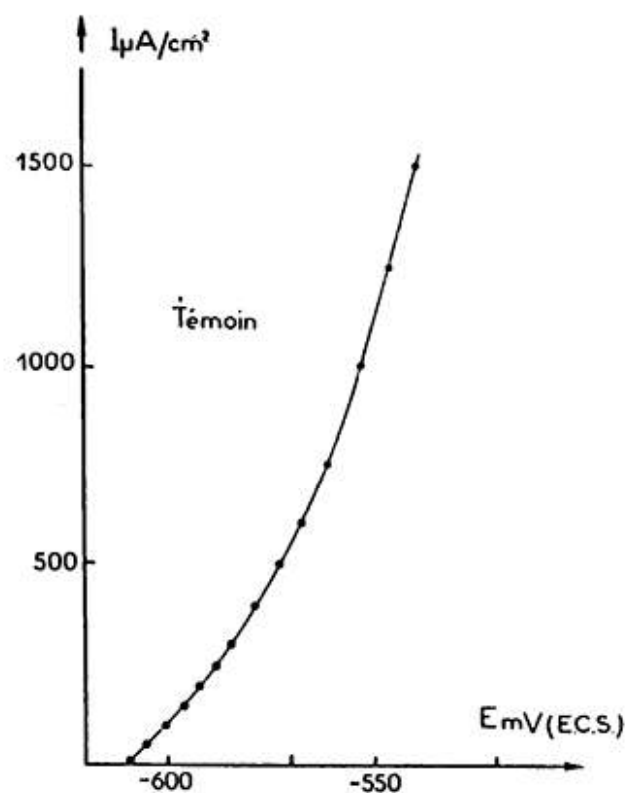


Fig. 5 - Courbe voltampérométrique anodique relative à l'interface acier au carbone (XC 38) solution NaCl 3 %.

potentiel de corrosion vers les valeurs plus positives en présence d'inhibiteur. En réalité, l'apparition de produits de corrosion adhérent sur la surface de l'électrode, en l'absence d'inhibiteur, est largement responsable de l'importance de ce déplacement [9] et ce dernier n'est donc pas entièrement significatif pour juger de l'action anodique de l'inhibiteur, d'autant que les courbes cathodiques sont affectées (voir tableaux I et II).

Notons aussi que l'état stationnaire a été d'autant plus difficile à obtenir (surtout pour des densités de courant relativement élevées  $i_a > 300 \mu A/cm^2$ ) que

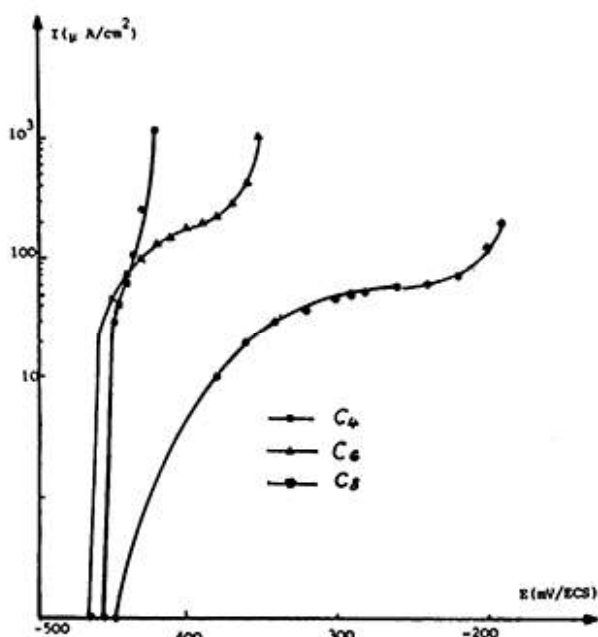


Fig. 6 - Courbes anodiques semi-logarithmiques relatives à  $\text{RPO}_4\text{Na}_2$  à  $C = 5.10^{-2}$  mole/l.

la longueur de chaîne hydrocarbonée est longue ; c'est ainsi qu'il ne nous a pas été possible de tracer les courbes relatives aux composés en  $\text{C}_{10}$  et  $\text{C}_{11}$ . À partir des courbes anodiques semi-logarithmiques (figure 6) nous avons pu déterminer le courant de corrosion pour les composés en  $\text{C}_6$  ( $I_{\text{corr}} \sim 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) et en  $\text{C}_8$  ( $I_{\text{corr}} \sim 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Nous constatons un écart par rapport au courant déterminé à partir des courbes cathodiques ; cet écart pourrait être justifié dans la mesure où le temps d'immersion a été différent pour les courbes cathodiques ( $t = 30$  minutes) où l'état stationnaire est vite atteint alors que pour les courbes anodiques, si l'on veut obtenir un certain état stationnaire, il est nécessaire que ce temps d'immersion soit plus grand ( $t = 2\text{h}00$ ). Or, la couche de produits de corrosion est d'autant plus épaisse que le temps d'abandon à  $E_{\text{corr}}$  est élevé. Nous savons aussi que les produits de corrosion, plus ou moins adhérents, confèrent une certaine protection au métal.

**3.4. Composante diffusionnelle : Courant en fonction de la vitesse de rotation  $\Omega$  :  $I = f(\Omega)$ .**

Notre choix s'est porté sur le  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{PO}_4\text{Na}_2$  à  $c = 5.10^{-2}$  mole/l, c'est-à-dire à une concentration supérieure à sa c.m.c.

La figure 7a représente la courbe  $I = f(\Omega^{1/2})$  au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  en régulation potentiostatique. Elle est caractérisée par une ordonnée A à l'origine très faible et par deux branches de droite de pentes différentes.

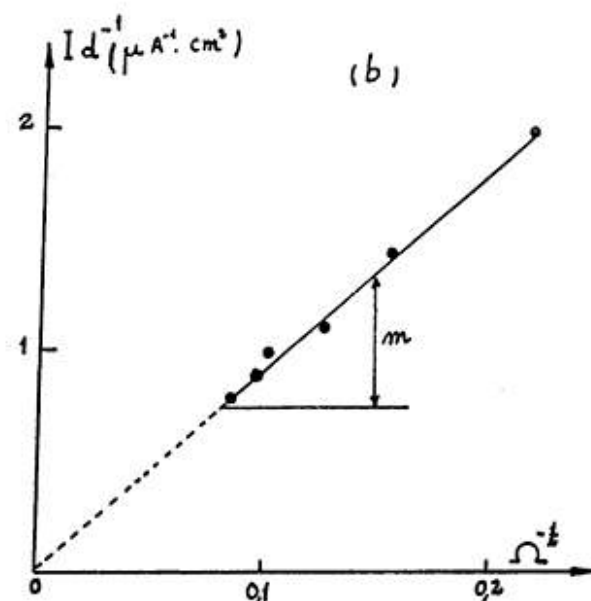
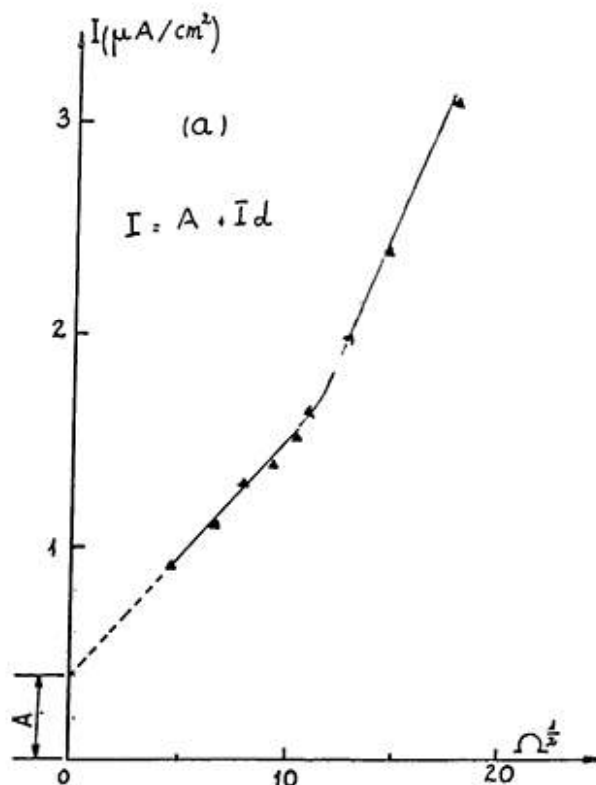


Fig. 7 - Variation du courant global en fonction de la vitesse de rotation  $\Omega$  ( $\text{rd.s}^{-1}$ ) au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{PO}_4\text{Na}_2$  à  $C = 5.10^{-2}$  mole/l. (a) Séparation de la composante non diffusionnelle A. (b) Séparation des composantes de  $I_d^{-1}$ .

La figure 7b représente la courbe  $(I_d)^{-1} = f(\Omega^{1/2})$  relative à la première branche de la courbe, c'est-à-

dire pour des vitesses de rotation de l'électrode allant jusqu'à 1200 tr/mn. Elle est caractérisée par une droite de pente  $m = 9,2 \mu_{A-1} \text{rd}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$  et une ordonnée à l'origine nulle.

La comparaison de la valeur de  $m$  par rapport à  $m_0$ , déduite de l'équation de Levich

$$I_l = 0,62 \text{ nF } \chi_0 D^{2/3} \nu^{1/6} \Omega^{1/2}$$

c'est-à-dire  $I_l = K \Omega^{1/2}$  et relative à une électrode uniformément et totalement accessible montre que le transport de matière [10] est essentiellement gouverné par la diffusion. On assiste aussi à un blocage important des sites actifs en présence de l'inhibiteur au phosphate puisque la pente de la droite  $(I^d)^{-1} = f(\Omega^{1/2})$  est une fonction décroissante du taux de blocage et croissante de la vitesse de la réaction sur les sites actifs [8].

#### 4. Discussion générale de l'état stationnaire et conclusion.

Au vu de l'état stationnaire anodique et cathodique et de la composante diffusionnelle relative au transport de matière nous pouvons dire que :

i) Les composés organiques  $\text{RPO}_4\text{Na}_2$  sont des inhibiteurs cathodiques de la corrosion de l'acier (XC 38) car on assiste à un abaissement du courant de palier  $I_L$  expérimental relatif à la réduction de l'oxygène dissous par rapport à  $I_L$  du témoin.

D'autre part, le courant  $I_L$  relatif à l'essai sans addition d'inhibiteur est lui-même inférieur au courant  $I_L$  calculé par Levich pour une électrode uniformément accessible ; dans ce cas-ci  $I_L$  témoin  $< I_L$  est expliqué par la formation au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  d'une couche poreuse et adhérente de produits de corrosion qui est à l'origine d'un blocage partiel de l'interface, c'est-à-dire d'une diminution de l'aire active de l'électrode.

En présence de l'inhibiteur monoalkylphosphate, l'examen à l'œil nu de l'électrode montre qu'il n'y a pas de produits de corrosion. Afin de le vérifier, nous avons laissé en immersion pendant 6h00 à la vitesse  $\Omega = 830 \text{ tr/mn}$ , l'électrode dans une solution NaCl 3 % en présence du  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{PO}_4\text{Na}_2$  à  $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$ . Le dosage du fer passé en solution par absorption atomique fait apparaître une quantité non mesurable, alors que cette expérience refaite sans addition d'inhibiteur et pendant 4h30' fait apparaître une quantité de fer passée en solution égale à 1,2 mg.

Il ressort de ceci que l'inégalité entre  $I_{L_{\text{exp}}}$  en présence d'inhibiteur et  $I_{L_{\text{exp}}}$  du témoin est due à la présence sur le métal du monoalkylphosphate qui fait barrière à la diffusion de l'oxygène dissous. Le blocage partiel de l'électrode par l'inhibiteur est corroboré par l'étude de la composante diffusionnelle relative au transport de matière. En effet, nous avons obtenu lors du tracé de la courbe  $(I^d)^{-1} = f(\Omega^{1/2})$  une

première pente  $m$  beaucoup plus grande que  $m_0$  calculé selon le critère de Levich. Cette pente est une fonction décroissante du taux de blocage [8].

ii) Les monoalkylphosphates peuvent aussi être utilisés comme inhibiteurs anodiques de la corrosion. En effet, la figure 4 comparée à la figure 5 montre que pour un même courant, on observe une surtension anodique très importante en présence de  $\text{RPO}_4\text{Na}_2$ . D'autre part, le potentiel de corrosion, déplacé vers les valeurs plus positives, par rapport à  $E_{\text{corr}}$  du témoin peut aussi être révélateur de l'effet anodique de ces composés.

iii) Dans cette inhibition de la corrosion, la chaîne hydrocarbonée joue un rôle très important. En effet, l'efficacité ( $E^*\%$ ) est maximale chaque fois que la c.m.c. est atteinte (tableau I et II) pour les composés en  $\text{C}_{10}$  et en  $\text{C}_{11}$  à  $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$ , ou approchée pour le  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{PO}_4\text{Na}_2$  à  $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$ . Cependant, ces résultats dépendent du choix de la méthode utilisée (ici droites de Tafel) où on n'a pas une concordance entre  $I_{\text{corr}}$  cathodique et  $I_{\text{corr}}$  anodique. Nous pensons que  $I_{\text{corr}}$  cathodique est déterminé avec plus de précision du fait de l'obtention de l'état stationnaire avec des temps assez courts. Donc dans les limites de la précision de nos résultats, la c.m.c. joue un rôle très important dans l'inhibition de la corrosion. Cependant,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_4\text{Na}_2$  ne possède pas de c.m.c. et pourtant, son efficacité cathodique est importante, comparée aux autres termes de la série. Il serait possible comme l'ont remarqué certains auteurs [6] par étude des isothermes d'adsorption, que les composés tensioactifs à courte chaîne se disposent à l'interface, non en monocouche, mais en multicouches. S'il en est ainsi pour le butylphosphate disodique, la diffusion de l'oxygène dissous serait rendu difficile et son efficacité se trouve alors justifiée.

Dans cette inhibition de la corrosion, nous pensons que l'inhibition pourrait agir par fixation de la tête polaire sur le métal, la chaîne hydrocarbonée faisant barrière à la diffusion de l'oxygène dissous. Cependant, lors de la fixation, l'adhérence n'est pas très importante. En effet, l'examen de la courbe 7a, laisse apparaître une deuxième branche de courbe à partir d'une vitesse de rotation supérieure à 1200 tr/mn à laquelle correspond une pente plus importante, c'est-à-dire un déblocage plus important de l'aire active de l'électrode sous l'effet du flux hydrodynamique. Raisonnablement, on peut penser que :

a) il pourrait s'agir de deux types d'adsorbats que révèle la loi de variation  $(I^d)^{-1} = f(\Omega^{1/2})$  qui correspondraient aux deux formes mésomères qu'on peut déduire :



la deuxième forme étant moins stable, puisqu'elle laisse apparaître plus de charges électriques que la première. Il serait alors intéressant de tracer, dans les deux domaines de vitesse caractérisés par des pentes différentes de  $(Id)^{-1}$  ( $f \Omega^{-1/2}$ ), les courbes anodiques et cathodiques pour spécifier la nature de l'adsorbat instable aux valeurs élevées de la vitesse de rotation.

b) On peut aussi supposer que la couche de produits de corrosion formé est de deux types :

- une première couche relativement mince et adhérente,
- une deuxième couche poreuse et peu adhérente. Il faudrait alors faire appel à l'impédance électrochimique pour vérifier l'existence d'une capacité en haute fréquence.

Ces possibilités d'approche de la nature du film formé à l'interface par les deux méthodes : impédance électrochimique et transport de matière que

révèle la loi de variation  $(Id)^{-1}$  ( $\Omega^{-1/2}$ ) seront entreprises.

soumis en janvier 1987  
accepté en décembre 1987

## RÉFÉRENCES

1. Y. Derbali, M. Duprat, A. Lattes, A. De Salignac : *J. Soc. Chim. Tunisie*, 1986, 2, 3, 35.
2. Y. Derbali : Doctorat d'état n° 1185, U.P.S., Toulouse, 1985.
3. G. Douheret, A. Viillard : *J. Chimie physique*, 1981, 78, 85.
4. R. Miller : *Colloid and Polym. Sc.*, 1981, 259, 375 et 1981, 259, 1124.
5. B. Dobias : *Colloid and Polym. Sc.*, 1977, 255, 682 et 1978, 259, 1124.
6. Y. Zimmerls, J.P. Lin I.J. Friend : *Colloid and Polym. Sc.*, 1975, 253, 404.
7. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel et H. Takenouti : "Proceeding" du 4<sup>e</sup> symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, 1975, 517.
8. A. Caprani : *J. Chimie physique*, 1975, 72, 171.
9. M. Duprat : Doctorat d'état n° 53, U.P.S., Toulouse, 1981.
10. A. Caprani, J.C. Charbonnier, Ph. Morel : *Métaux Cor. Industrie*, 1980, 53.