

## PROPRIÉTÉS INHIBITRICES DE CORROSION DE MONOALKYL PHOSPHATES ET PHOSPHONATES DISODIQUES

Y. DERBALI\*, M. DUPRAT\*\*, A. LATTES\*\*\*, A. de SAVIGNAC\*\*\*

\* *Faculté des Sciences, Département de chimie, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

\*\* *Chargé de recherches au CNRS, INP, Toulouse, France*

\*\*\* *Laboratoire des IMRCP, U.P.S. Toulouse, France*

**RÉSUMÉ :** *Par des méthodes stationnaires basées sur l'exploitation des courbes voltampérométriques cathodiques, nous montrons que les monoalkylphosphates et phosphonates disodiques sont de bons inhibiteurs organiques d'un acier au carbone immergé dans une solution d'eau NaCl 3 %.*

### I. Introduction

Les propriétés inhibitrices de corrosion des phosphates minéraux ont été mises en évidence par de nombreux auteurs [1, 2]. Par contre, il n'existe pas de travaux relatifs au comportement inhibiteur des alkyls phosphates et phosphonates. Nous rappelons ici les résultats préliminaires et prometteurs obtenus au cours de l'étude des propriétés inhibitrices de ces deux familles de produits [3]. En raison de la complexité des mécanismes d'inhibition de la corrosion, des recherches en vue d'obtenir de nouvelles propriétés - activité, structure - par modification de la chaîne hydrocarbonée et du contre-ion contribueraient probablement à élucider les phénomènes de la corrosion.

D'une manière générale, il a été montré [4, 5] sur quelques familles de produits du type imidazoline, imidazole et pyridine comportant une partie polaire et une partie hydrophobe variable, que le pouvoir inhibiteur pouvait être partiellement corrélé à l'hydrophobie de la molécule : l'efficacité inhibitrice augmente régulièrement avec l'hydrophobie pour atteindre un maximum correspondant à une chaîne de 11 à 13 atomes de carbone, et décroît par la suite. De plus, une brusque variation de l'efficacité est observée lorsque la concentration devient voisine de la concentration micellaire critique (c m c) et un maximum d'efficacité est obtenu pour cette dernière valeur de la concentration.

Ces observations déduites précédemment ne sont pas tout à fait applicables quand il s'agit des deux familles de produits phosphates et phosphonates. En effet, ces produits s'hydrolysent, ce qui entraîne, surtout si le milieu est très dilué, l'apparition de nouvelles entités susceptibles d'entraîner des modifications

de l'efficacité inhibitrice due à l'adsorption des tensioactifs. C'est cet aspect du problème que nous avons examiné.

### II. Partie expérimentale

#### II-1. Choix des substances

Compte tenu de la mauvaise solubilité de  $RPO_3Na_2$  (à 20 °C) dès que l'hydrophobie est trop forte, nous avons limité notre étude à des substances dont la chaîne carbonée n'exède pas 10 atomes de carbone ; ont été retenus les composés suivants :

$C_nH_{2n+1}PO_4Na_2$ :	n = 4	<u>1</u>	CMC mole/l
	n = 6	<u>2</u>	
	n = 8	<u>3</u> → $1,26 \cdot 10^{-1}$	
	n = 10	<u>4</u> → $2,8 \cdot 10^{-2}$	
$C_nH_{2n+1}PO_3Na_2$ :	n = 4	<u>5</u>	
	n = 5	<u>6</u>	
	n = 6	<u>7</u>	
	n = 7	<u>8</u>	
	n = 8	<u>9</u> → $1,25 \cdot 10^{-1}$	
	n = 10	<u>10</u> → $2,1 \cdot 10^{-2}$	

Les pKa des acides correspondants ont été déterminés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

#### II-2. Milieu

Nous avons utilisé comme milieu corrosif une solution aqueuse de NaCl 3 % aérée.

#### II-3. Eprouvette

Elle se présente sous la forme d'un cylindre en

RPO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	RPO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	2,8	8,1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	2,2	6,9
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	2,65	8,15	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	2,25	7,1
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	2,6	8,15	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	2,60	6,95
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	2,95	8,25	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	3,55	6,7
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	4,3	7,7			

TABLEAU I : Valeurs de pK<sub>1</sub> et pK<sub>2</sub> des acides RPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> et RPO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> déduites du dosage par une solution de soude.

acier de 1 cm<sup>2</sup> de section, revêtu latéralement d'une gaine thermo-rétractable étanche. Elle constitue l'électrode à disque tournant.

**II-4. Méthodes de mesures**

Le relevé des courbes courant-tension stationnaires a été effectué point par point à partir du potentiel de corrosion à l'aide d'un ensemble "Tacussel" composé d'un microampèremètre et d'un millivoltmètre.

**II-5. 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 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 et S < 0,035

**III. Résultats expérimentaux**

**III-1. Courbes voltampérométriques cathodiques relatives aux monoalkylphosphates disodiques et efficacités associées.**

**III-1.1. Courbes cathodiques stationnaires : figures 1a, 1b, 1c, 1d.**

Ces courbes sont caractérisées par un domaine de cinétique mixte (activation-diffusion dû à la formation à l'interface de couches de produits) d'autant plus étendu que la concentration est élevée et la chaîne hydrocarbonée longue. On observe aussi sur ces courbes un courant de palier dont l'intensité reste inférieure au courant I<sub>1</sub> calculé selon Levich [6] pour une surface uniformément accessible.

La courbe voltampérométrique cathodique relative à l'interface acier au carbone - solution de NaCl 3 % sans addition d'inhibiteur est représentée sur la figure 2 ; elle présente un courant de palier qui est lui aussi inférieur au courant calculé selon Levich. Ceci a été interprété par la formation d'une couche de produits de corrosion issus de la dissolution au potentiel de corrosion de l'électrode, et qui fait barrière à la diffusion de l'oxygène. Dans le cas de l'inhibiteur phos-

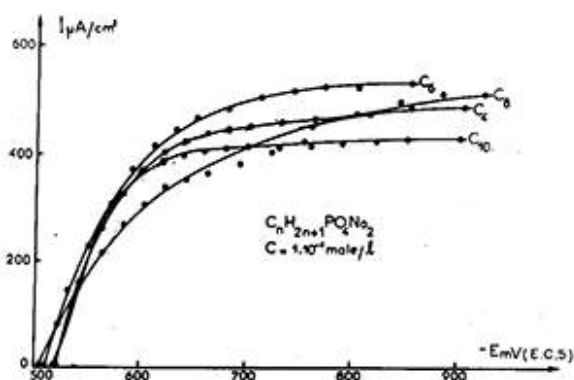


Fig. 1 a : Courbes voltampérométriques cathodiques.

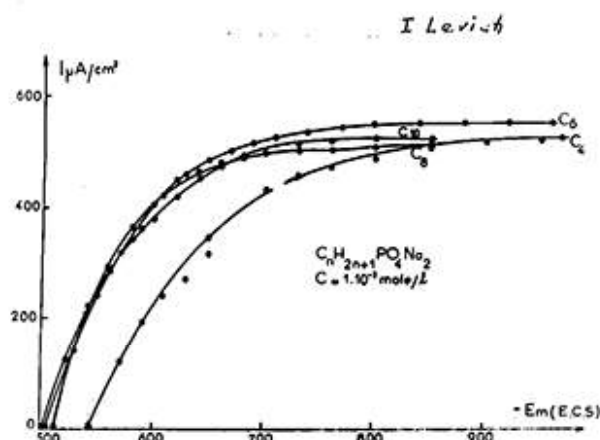


Fig. 1 b : Courbes voltampérométriques cathodiques.

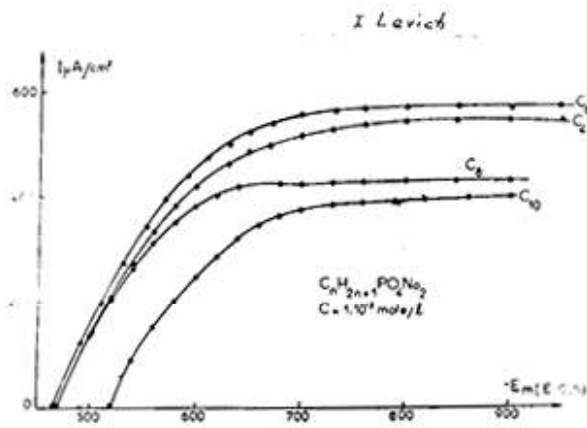


Fig. 1c : Courbes voltampérométriques cathodiques.

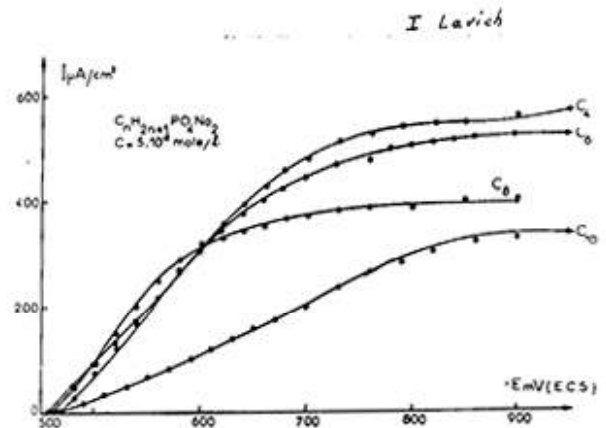


Fig. 1d : Courbes voltampérométriques cathodiques.

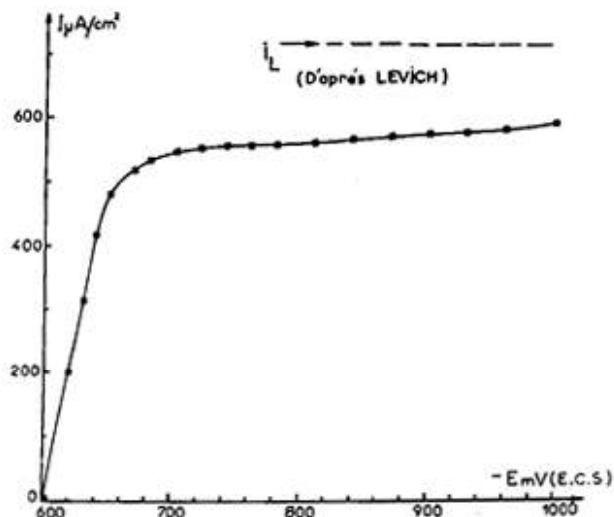


Fig. 2 : Allure de la courbe voltampérométrique cathodique relative à l'interface acier au carbone (XC 38) NaCl 3 %.

phate, pour les fortes concentrations, on n'observe pas de produits de corrosion. Le courant de palier qui est inférieur au courant de Levich est alors consécutif à la barrière de diffusion, résultat de la fixation de l'inhibiteur sur le support métallique.

**III-1.2. Efficacité des inhibiteurs phosphates (E %) :** l'efficacité inhibitrice est définie par l'expression :

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

$I_{corr}^{\circ}$  : densité du courant de corrosion sans addition d'inhibiteur.

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

Le courant de corrosion est déterminé par extrapolation de la droite de Tafel, corrigée de la diffusion [6] selon la relation :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i^*} + \frac{1}{I_1}$$

avec  $i$  = intensité de courant mesuré

$I_1$  = courant limite de diffusion

$i^*$  = intensité de courant corrigé de la diffusion.

Il est estimé à 10 % près. Le tableau II rassemble les valeurs des paramètres électrochimiques correspondant aux phosphates. Nous constatons que l'effi-

C = 5.10<sup>-2</sup> mole/l

R-(PO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> )	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -
$i_{corr}$ (μ A/cm <sup>2</sup> )	50	60	50	40
E (%)	91	89	91	93
$i_{L,exp}$ (μ A/cm <sup>2</sup> )	545	520	390	345

C = 1.10<sup>-2</sup> mole/l

R-(PO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> )	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -
$i_{corr}$ (μ A/cm <sup>2</sup> )	160	160	110	100
E (%)	71	71	80	82
$i_{L,exp}$ (μ A/cm <sup>2</sup> )	545	560	430	390

$C = 1.10^{-3}$  mole/l

R-(PO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> )	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -
$i_{corr}$ (μ A/cm <sup>2</sup> )	220	300	250	210
E (%)	60	46	55	62
$i_{l,exp}$ (μ A/cm <sup>2</sup> )	520	530	505	520

$C = 1.10^{-4}$  mole/l

R-(PO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> )	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -
$i_{corr} = i_{l,exp}$ (μ A/cm <sup>2</sup> )	460	500	450	420
E (%)	17	10	19	24

TABLEAU II : Grandeurs des paramètres électrochimiques des monoalkylphosphates disodiques.

capacité augmente lorsque la concentration augmente et la chaîne carbonée s'allonge. L'égalité entre  $i_l$  et  $i_{corr}$  est obtenue pour la concentration  $C = 1.10^{-4}$  mole/l.

**III-2. Courbes voltampérométriques cathodiques et efficacités associées aux phosphonates RPO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>**

**III-2.1. Courbes cathodiques stationnaires : figures 3a, 3b, 3c, 3d.**

Comme dans le cas des phosphates, ces courbes sont caractérisées par :

- un domaine de cinétique mixte (activation-diffusion) d'autant plus étendu que la concentration de l'inhibiteur est élevée (3a, 3b) et la chaîne hydrocarbonée est longue.

- un courant de palier pour tous les produits sauf pour C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>PO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> à  $C = 5.10^{-2}$  mole/l et dont la c m c est  $2.1.10^{-2}$  mole/l ; un tel comportement a été interprété par ailleurs [7] comme étant un déplacement vers les potentiels plus anodiques de la vague de dégagement de l'hydrogène consécutive à une acidification locale à l'interface. Le courant de palier reste inférieur au

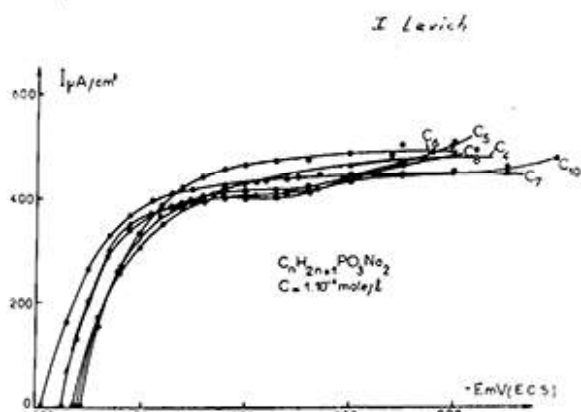


Fig. 3a : Courbes voltampérométriques cathodiques.

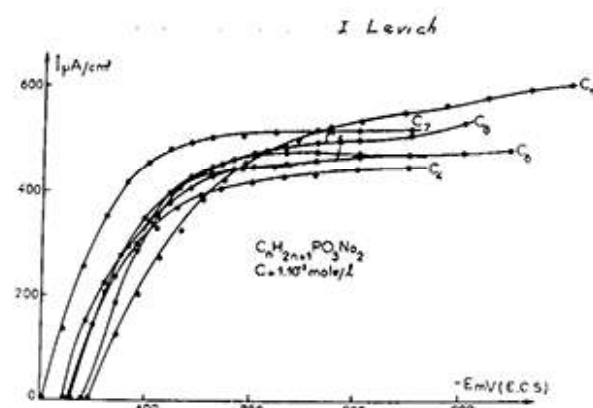


Fig. 3b : Courbes voltampérométriques cathodiques.

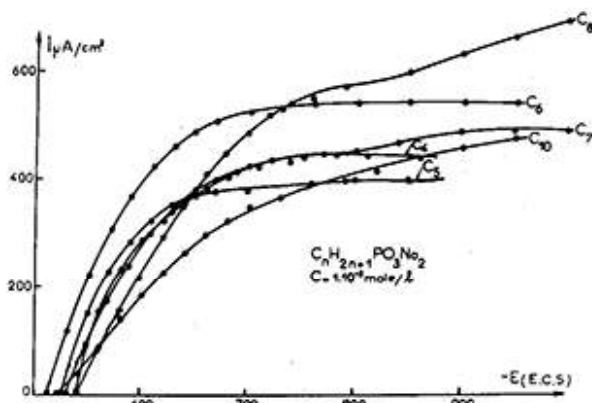


Fig. 3c : Courbes voltampérométriques cathodiques.

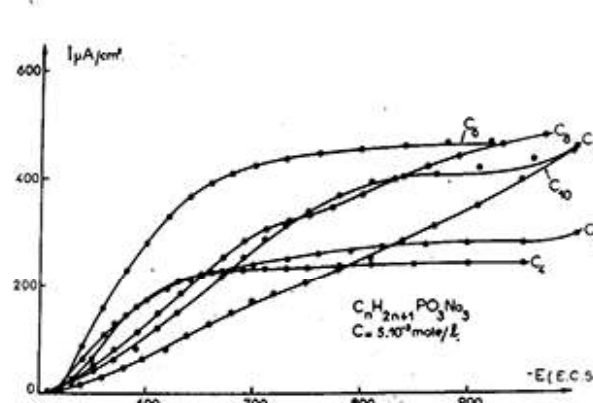


Fig. 3d : Courbes voltampérométriques cathodiques.

C = 5.10<sup>-2</sup> mole/l

R-(PO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> )	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
i <sub>corr</sub> (μ A/cm <sup>2</sup> )	60	110	150	30	35	25
E (%)	89	80	73	94,5	94	95,5
i <sub>l,exp</sub> (μ A/cm <sup>2</sup> )	240	280	450	400	350	200 (estimé)

C = 1.10<sup>-2</sup> mole/l

R-(PO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> )	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
i <sub>corr</sub> (μ A/cm <sup>2</sup> )	225	175	170	150	130	90
E (%)	59	68	69	73	77	84
i <sub>l,exp</sub> (μ A/cm <sup>2</sup> )	475	400	540	480	580	400

C = 1.10<sup>-3</sup> mole/l

R-(PO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> )	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
i <sub>corr</sub> (μ A/cm <sup>2</sup> )	290	200	180	200	180	170
E (%)	48	64	68	64	68	69
i <sub>l,exp</sub> (μ A/cm <sup>2</sup> )	450	470	470	500	500	600

C = 1.10<sup>-4</sup> mole/l

R-(PO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> )	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
i <sub>corr</sub> (μ A/cm <sup>2</sup> )	380	270	220	220	220	280
E (%)	31,5	51	60	60	60	50
i <sub>l,exp</sub> (μ A/cm <sup>2</sup> )	500	480	475	440	400	475

TABLEAU III : Grandeurs des paramètres électro-chimiques des phosphonates RPO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>.

courant calculé par Levich et on n'observe pas de produits de corrosion à la concentration C = 5.10<sup>-2</sup> mole/l.

### III-2.2. Efficacité des inhibiteurs phosphonates

Le tableau III rassemble les valeurs des paramètres électrochimiques relatives aux phosphonates. Comme dans le cas des phosphates, on constate que le courant de corrosion I<sub>corr</sub> diminue lorsque la concentration et le nombre d'atomes de carbone augmentent.

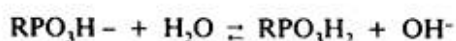
### IV. Discussion

Comme on pouvait le penser, l'efficacité des inhibiteurs phosphates et phosphonates augmente aussi

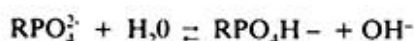
bien avec la concentration qu'avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Comparativement, si on suppose qu'un des oxygènes de type "éther" reliant le groupement alkyl au phosphore concourt à l'allongement de la chaîne hydrocarbonée, alors pour un même nombre d'atomes de carbone de chaque produit phosphate et phosphonate, l'effet hydrophobique est plus favorable à l'effet inhibiteur dans le cas des phosphonates que dans le cas des phosphates. C'est par exemple le cas des décyls phosphonate et phosphate à la concentration C = 5.10<sup>-2</sup> mole/l.

Aux faibles concentrations, l'efficacité n'est plus fonction seulement de l'hydrophobie, mais aussi du phénomène d'hydrolyse qui agit par appauvrissement

de la solution en ions phosphate et phosphonate :  
 - cas des phosphonates :



- cas des phosphates :



Le degré d'hydrolyse étant plus élevé quand la dilution augmente, il est normal de constater que son effet appauvrissant en inhibiteur  $\text{RPO}_3^{2-}$  et  $\text{RPO}_4^{2-}$  est plus important à faible concentration. Comparativement, les valeurs des pK rassemblées dans le tableau I montrent que le phénomène d'hydrolyse sera plus important dans le cas des phosphonates que dans le cas des phosphates.

Notons aussi que dans le cas des phosphonates les produits d'hydrolyse sont d'autant moins solubles que la chaîne hydrocarbonée est longue, alors que nous avons pu constater que ce n'était pas le cas des phosphates.

Les figures 4 et 5 représentent les efficacités inhibitrices (en termes de  $\text{Colog } I_{\text{corr}}$ ) en fonction du nom-

bre d'atomes de carbone dans la chaîne hydrocarbonée des inhibiteurs phosphates et phosphonates respectivement. L'examen de ces figures permet de faire les observations suivantes :

- à  $C = 1.10^{-4}$  mole/l, on peut constater une différence importante entre l'efficacité de ces deux familles de produits. Plusieurs facteurs sont à l'origine de cette différence : le degré d'hydrolyse est plus important dans le cas des phosphonates (voir tableau I des pK) et les produits issus de l'hydrolyse sont plus solubles dans le cas des phosphates ( $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{PO}_4\text{H}_2$  est plus soluble que  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{PO}_3\text{H}_2$  par exemple). Rappelons aussi que la solubilité pour une même famille de tensioactifs, diminue au fur et à mesure que la chaîne hydrocarbonée s'allonge.
- à  $C = 1.10^{-3}$  mole/l, l'efficacité est toujours affectée par la longueur de la chaîne phosphonate mais l'est aussi par celle de la chaîne phosphate.
- à  $C = 1.10^{-2}$  mole/l, l'efficacité devient importante et augmente aussi bien dans le cas des phosphates que dans le cas des phosphonates avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée.
- à  $C = 5.10^{-2}$  mole/l, l'efficacité varie peu avec la longueur de la chaîne dans le cas des phosphates mais augmente de façon très nette dans le cas des phosphonates à partir de  $nC = 6$ . Une "anomalie" est observée dans le cas des phosphates lorsque  $nC = 4$  et  $nC = 5$ , c'est-à-dire lorsque la chaîne est très courte.

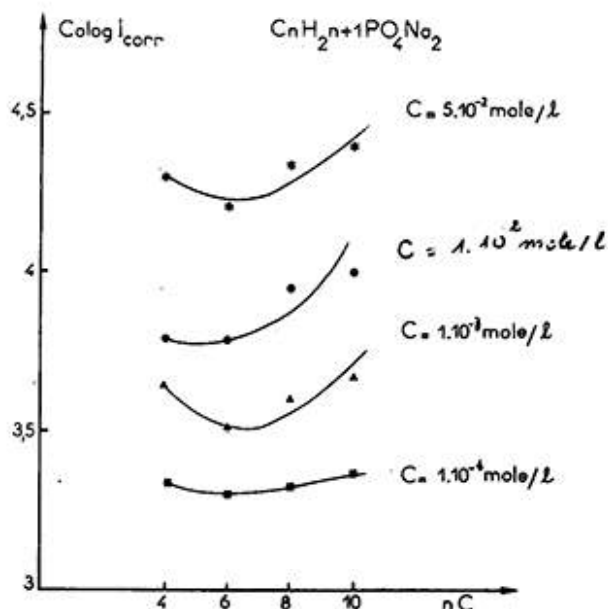


Fig. 4 : Variation du courant de corrosion en fonction de la concentration et du nombre d'atomes de carbone.

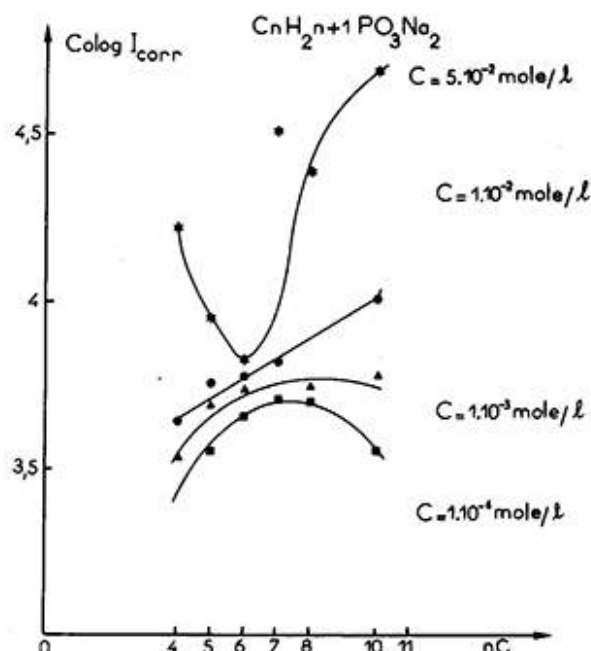


Fig. 5 : Variations du courant de corrosion en fonction de la concentration et du nombre d'atomes de carbone.

### V. Conclusion

Ce travail montre que les phosphates et les phosphonates organiques peuvent être utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Cependant, leur hydrolyse relativement importante aux concentrations faibles auxquelles un inhibiteur est généralement utilisé (à partir de  $10^{-3}$  mole/l) limite leur emploi.

Aux fortes concentrations, l'effet hydrophobique semble favorable à la série phosphonate. Pour les faibles concentrations, c'est plutôt le phénomène d'hydrolyse et à un degré moindre les produits d'hydrolyse qui contrôlent l'efficacité inhibitrice de ces produits. Ce travail qui n'est qu'à son début, sera poursuivi en élargissant l'étude à des substances dont le pouvoir hydrophobe sera plus important. L'effet du

franchissement de la zone de concentration micellaire critique sera également étudié.

*soumis en mars 1986*

*accepté en mai 1986*

### BIBLIOGRAPHIE

1. Butler G., Owen D. - *Corros. Sci.*, 1969, 9, 603.
2. Lahodny Sarc O., Kastellan L. - *Corros. Sci.*, 1976, 16, 25.
3. Derbali Y. - Doctorat d'État n° 993, U.P.S. Toulouse 1985.
4. De Savignac A., Dupin P., Lattes A. - *Materials Chemistry*, 1981, 6, 443.
5. De Savignac A., Dupin P., Lattes A., Sutter B., Haicour P. - *Materials Chemistry*, 1982, 7, 549-564.
6. Levich V.G. - *Physiochem. Hydrodynamics* "prentice Hall New Jersey 1962.
7. Moran F. - Thèse de 3<sup>e</sup> cycle n° 214, INP Toulouse 1964.