

Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement

K. Morakchi¹, A. Hamel², A. Zazoua¹ et R. Kherrat²

¹ Laboratoire de Recherche Génie de l'Environnement, Département Génie des procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Badji Mokhtar, B.P. 12, Annaba, Algérie

² Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar, B.P. 12, Annaba, Algérie

(reçu le 10 Mai 2008 – accepté le 30 Septembre 2008)

Résumé - L'action inhibitrice de l'hydrogale 593 et l'hydrogale 693 destinés aux circuits de refroidissement a été étudiée par la technique non stationnaire: spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette méthode décrit le mécanisme d'action des inhibiteurs et les différents phénomènes se déroulant à l'interface métal/électrolyte. Le présent travail consiste à évaluer le pouvoir protecteur de ces deux composés par analyse des spectres d'impédance obtenus au potentiel d'abandon, à différentes concentrations en inhibiteurs. La modélisation des propriétés électriques par l'utilisation d'un circuit équivalent simple (CEP// résistance de transfert de charge) facilitera l'interprétation des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance.

Abstract - Inhibitive action of the hydrogale 593 and hydrogale 693 intend for cooling circuits was studied by electrochemical impedance spectroscopy, (EIS) appears to be an excellent technique for the investigation of bulk and interfacial electrical properties. In this work, the inhibition efficiency has been study by impedance spectrum analysis obtained at abandon potential with different inhibitor concentration. Experimental impedance data of an electrochemical cell can be easily fitted to the impedance of an equivalent circuit (CEP // R_{tc}).

Mots clés: Corrosion - Spectroscopie d'impédance - Inhibiteurs - Circuit équivalent.

1. INTRODUCTION

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action inhibitrice ne peut faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charge électronique) [1].

Souvent on classe les inhibiteurs selon leurs domaine d'application; les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement; la corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous, les risques d'une attaque diminuent considérablement si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique), alternativement on peut diminuer la vitesse de réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique) [2, 3].

Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules organiques; ces inhibiteurs agissent tout d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans processus réactionnel de corrosion pour en diminuer la vitesse. Lors de l'incorporation de l'inhibiteur dans la double couche électrique existant à la surface du métal, la molécule polarisée ou l'ion inhibiteur va modifier la distribution de charge donc le potentiel [4-11].

Les inhibiteurs organiques sont souvent issus de produits dérivés de l'industrie pétrolière [12]; ils contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse constitué essentiellement d'atome carbone et hydrogène, et une partie polaire, hydrophile constitué d'un ou plusieurs groupe fonctionnel, tels que: $-NH_2$ (amines), $-OH$ (hydroxyde), etc..., [3-14].

La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés du type inorganique mais certains composés organiques peuvent également être efficaces. Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action: un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à formation d'une couche protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits vulnérables de la couche superficielle préexistante [4].

Dans le présent travail, nous avons appliqué la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour évaluer le pouvoir protecteur de deux inhibiteurs organiques Hydrogale 593 et Hydrogale 693 en milieu neutre; pour des raisons évidentes de confidentialité, il nous est malheureusement pas possible d'être plus précis, quant aux compositions chimiques des deux inhibiteurs de corrosion destinés aux de circuits de refroidissements du complexe Fertial (Asmidal Annaba) Algérie.

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la EIS permet en particulier de déterminer le mode d'action du produit. L'analyse des spectres d'impédance dans le plan de Nyquist Z pour différentes concentrations en inhibiteurs met bien en évidence la formation d'une couche protectrice. Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité inhibitrice, l'expression la plus courante est donnée par l'équation (1):

$$\varepsilon (\%) = \frac{R_{tc} - R_{tc0}}{R_{tc}} \times 100 \quad (1)$$

ε : Efficacité inhibitrice; R_{tc0} : Résistance de transfert de charge en absence d'inhibiteur; R_{tc} : Résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteur.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage à trois électrodes: une contre-électrode en platine, une électrode de référence au calomel saturée (ECS), et l'électrode de travail de 1 cm^2 de section, réalisée au laboratoire à partir des tuyaux en acier. L'acier retenu dans cette étude est un acier au carbone TS4 (norme ISO2604/II) dont la composition est la suivante [15]: C = 0.08 %, Mn = 0.52 %, Si = 0.21 %, P = 0.005 %, S = 0.007 % et du Fe. L'électrode de travail est polie à l'aide du papier abrasif jusqu'au grade 1200, puis rincée à l'eau distillée, nettoyée et dégraissée à l'acétone et séchée à l'air libre.

Le milieu corrosif est une eau dessalée destinée aux circuits de refroidissement du complexe Fertial, les caractéristiques physico-chimiques de cette eau sont les suivantes: TAC = 0.023 °f, TH = 0.055 °f, Cl = 0.23 °f, Salinité totale = 3.3 ppm, pH = 6.2.

Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un Voltalab 40, muni d'un potentiostat PGZ301 piloté par un ordinateur et le logiciel Voltmaster 4, adapté aux mesures d'impédance au potentiel abandon et dans un domaine de fréquence 50 Hz – 100 mHz, (Fig. 1).

Avant chaque essai, on s'assure que toutes les électrodes sont immergées à la même profondeur dans la cellule, en assurant une agitation.

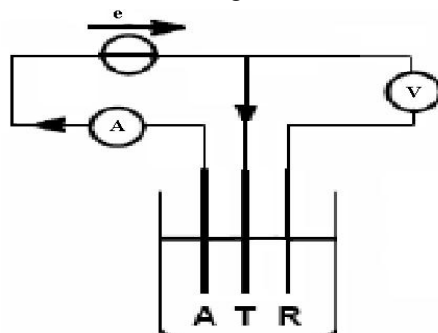


Fig. 1: Dispositif expérimental (montage à trois électrodes)

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Influence de la concentration en inhibiteur

La figure 2 représente les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist Z à différentes concentrations en inhibiteur effectuée après 1 h d'immersion à température ambiante au potentiel d'abandon et dans la gamme de fréquence: 50 Hz - 100 mHz.

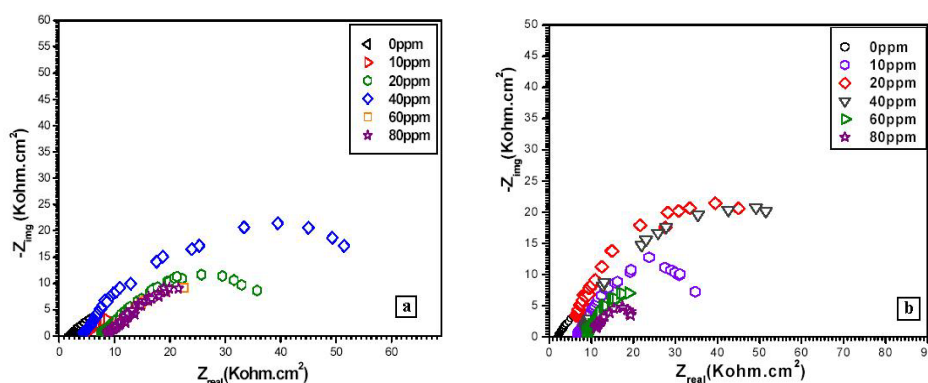


Fig. 2: Diagrammes d'impédance dans le plan Nyquist Z au potentiel d'abandon, temps d'immersion 1 h _ (a) Hydrogale 593 et (b) Hydrogale 693

L'addition de l'hydrogale 593 et l'hydrogale 693 conduit à l'augmentation de la taille du spectre d'impédance ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplati caractérisant la formation d'une couche protectrice.

Nous constatons un déphasage par rapport à l'axe des réelles, (Fig. 2), qui pourra être expliqué par l'inhomogénéité de la surface. C'est par un élément à phase constante (CPE) donné par l'équation (2), que l'on rend compte des inhomogénéités de surface [16, 17].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C} (j \omega)^{-\alpha} \quad (2)$$

Z_{CPE} : Élément à phase constante; C : Capacité; j : Nombre complexe;
 ω : Pulsation; α : Déphasage.
 Le CPE devient la capacité quand le coefficient de déphasage est égal à 1.

$$Z_{dc} = \frac{-j}{C \omega} \quad (3)$$

Z_{dc} : Capacité double couche.

Le circuit électrique équivalent (CEE) proposé pour l'interface métal/électrolyte est représenté par la figure 3.

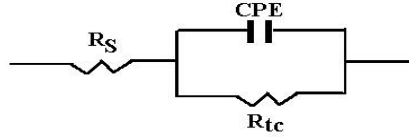


Fig. 3: Circuit électrique permettant la modélisation des spectres d'impédance

R_s : Résistance de l'électrolyte; R_{tc} : Résistance de transfert de charge;
 CPE : Élément à phase constante.

Tableau 1: Paramètres de simulation obtenus au potentiel d'abandon

Inhibiteurs	Concentration (ppm)	R_{tc} (kohm.cm ²)	ε %
Hydrogale 593	0	15.76	
	10	34.51	54.33
	20	63.20	75.06
	40	79.28	80.12
	60	21.14	25.44
	80	17.19	8.31
Hydrogale 693	10	16.12	2.23
	20	47.05	66.5
	40	68.88	77.11
	60	29.87	47.23
	80	26.91	41.43

D'après le **tableau 1** des paramètres de simulation, nous constatons que la résistance de transfert augmente jusqu'à la concentration minimale efficace (c_{me}) relative à 40 ppm, puis diminue au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente. La variation de la résistance en fonction de la concentration en inhibiteurs est illustrée à la figure 4.

L'oxygène dissous peut se réduire à la surface du métal. Toutefois l'inhibition en milieu neutre semble être compliquée, par raison de la réaction du fer avec l'oxygène et l'eau qui peut donner naissance à une multitude de produit de corrosion, (hydroxyde de fer qui complique les processus d'adsorption).

La variation de l'efficacité inhibitrice (ε) de ces composés avec leurs concentrations est reportée sur la figure 5. On constate qu'il existe pour les deux inhibiteurs, une concentration minimale efficace pour laquelle l'efficacité inhibitrice atteint sa valeur maximale. En effet, le maximum de l'efficacité inhibitrice en présence de l'hydrogale 593 est de 80,12 %, alors que pour l'hydrogale 693, elle est de l'ordre de 77,11 %.

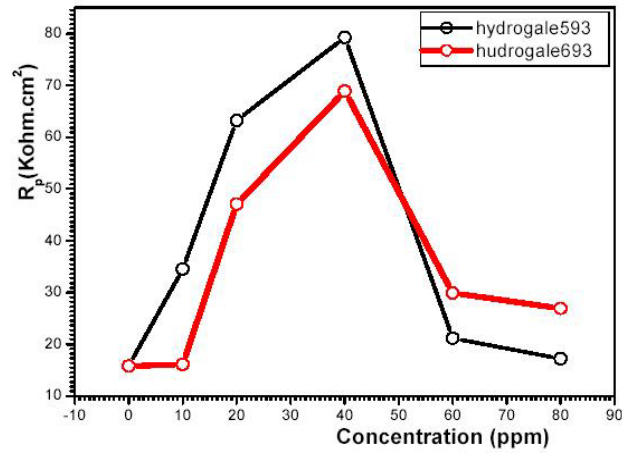


Fig. 4: Variation de la résistance de polarisation en la concentration en inhibiteur

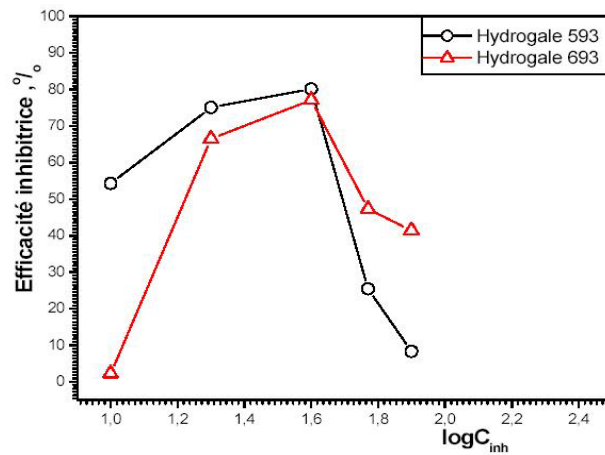


Fig. 5: Effet de la concentration en inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

La fonction inhibitrice dépend des concentrations, lorsque la concentration en inhibiteur augmente, l'efficacité inhibitrice passe de 80,12 % à 25,44 % pour l'hydrogale 593 et de 77,11 % à 47,23 % pour l'hydrogale 693.

4. CONCLUSION

L'évolution des spectres d'impédance dans le plan Nyquist Z en fonction des concentrations en inhibiteurs commerciaux confirme la formation d'une couche protectrice d'oxyde, qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge conjointement à une diminution de la capacité de la double couche. Les essais électrochimiques ont montré la bonne efficacité inhibitrice pour une concentration optimale de 40 ppm.

REFERENCES

- [1] I. Epelboin, M. Keddam and H. Takenouti, 'Use of Impedance Measurements for Determination the Instant Rate of Metal Corrosion', Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 2, pp. 71 – 79, 1972.
- [2] G. Trabenelli, 'Corrosion Mechanisms', F. Mansfeld Editor, Marcel Dekker, New York, p. 119, 1987.
- [3] D. Landolt, '12. Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux', Presses Polytechniques Universitaires Romandes, pp. 62, 492, 495, 1997.
- [4] E. Luminata-Dinstirbu, 'Comportement à la Corrosion des Alliages d'Aluminium Utilisés dans l'Industrie Automobile pour la Fabrication de Radiateur de Chauffage', Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France, 2005.
- [5] A.E. Stoyanova, E.I. Sokolova and S.N. Raicheva, 'Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1M HCl the Presence of Linear and Cyclic Thiocarbamides - Effect of Concentration and Temperature of Corrosion Medium on their Protective Action', Corrosion Science, Vol. 39, N°9, pp. 1595 - 1604, 1997.
- [6] A.A. Aksüt et A.N. önal, 'The Effect of Some Organic Compounds on the Corrosion of Pure Fe, Pure Cr and Fe--Cr Alloys in Acidic Solutions', Corrosion Science, Vol. 39, N°4, pp. 761 – 774, 1997.
- [7] T. Yingchu, Z. Quanzhong, G. Zhimang, J. Wenli and C. Sinong, 'Study on the Corrosion Inhibitor and Fog Suppressor for Chemical Pickling of Iron and Steel', Wuhan University Journal of Natural Sciences, Vol. 1, N°2, pp. 244 – 250, 1996.
- [8] E. Stupnisek-Lisac and Z. Ademovic, Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Forrara, Italy, N.S. Sez suppl 5, Vol. 10, p. 257, 1995.
- [9] P. Kutej, J. Vosta, J. Pancir and N. Hackerman, Journal of Electrochemical Society, Vol. 142, p. 829, 1995.
- [10] B. Szeptycka, Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Forrara, Italy, N.S. Sez suppl 5, Vol. 2, p. 737, 1995.
- [11] S. Rengamani, S. Muralidharan, M. Kulandainathan and S. Veukatakrisna, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 4, pp. 355, 1994.
- [12] A.D. Mercer, L.L. Shreir, R.A. Jarman and G.T. Burstein, 'Corrosion Inhibition: Principles and Practice', In: (Eds), Corrosion Control, Oxford, UK, Butterworths : Heinemann, pp. 11 – 39, 1994.
- [13] V. Nobel Pujol-Lesueur, 'Etude du Mécanisme d'Action du Monoflorophosphate de Sodium comme Inhibiteur de la Corrosion des Armatures Métalliques dans le Béton', Thèse de l'Université Paris VI, 2004.
- [14] C.C. Nathan Editor, 'Corrosion Inhibitors', NACE, Houston, Texas, 173, 1972.
- [15] O. Hamdaoui, M. Ouchefoun et M. Zerdaoui, 'Inhibition de la Corrosion d'un Acier au Carbone par le Kemazur 1620', Revue des Sciences de l'Eau, Vol. 13, N°1, pp. 47 – 54, 2000.
- [16] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, Vu Quang Kinh and F. Bourelier, 'The Relationship Between the Impedance of Corroding Electrode and its Polarization Resistance Determined by a Linear Voltage Sweep Technique', Electrochimica Acta, Vol. 24, pp. 61 – 65, 1979.
- [17] E. Barsoukov and J.R. MacDonald, 'Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications', 2nd Ed., Wiley Interscience Publications, 2005.