

Action inhibitrice de l'akwakur 353 sur la corrosion de l'acier ordinaire en milieu neutre

K. Morakchi ¹, A. Hamel ² et R. Kherrat ¹

¹ Laboratoire de Recherche Génie de l'Environnement,
Université Badji Mokhtar, B.P. 12, Annaba, Algérie

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

(reçu le 20 Décembre 2018 - accepté le 25 Décembre 2018)

Résumé - *L'étude du comportement à la corrosion de l'acier ordinaire en milieu neutre et l'évaluation du pouvoir protecteur de l'inhibiteur commercial Akwakur 353 destiné au circuit de refroidissement du complexe Ferial (Asmidal Annaba-Algérie) a été réalisée par des méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et non stationnaire (spectroscopie d'impédance électrochimique). Cette dernière décrit le mécanisme d'action de l'inhibiteur et les différents phénomènes se déroulant à l'interface métal/électrolyte.*

Abstract - *The study of corrosion behavior of carbon steel in neutral and evaluation of protective power of the commercial inhibitor Akwakur 353 for the cooling system was performed by stationary electrochemical methods (polarization curves) and not Stationary (electrochemical impedance spectroscopy). The latter describes the mechanism of action of the inhibitor and the different phenomena occurring at the interface metal / electrolyte.*

Mots clés: Corrosion - Inhibiteur - Polarisation - Spectroscopie d'impédance électrochimique.

1. INTRODUCTION

Le processus de corrosion est le résultat des réactions intervenant entre un métal et son environnement, en milieu aqueux. Les phénomènes de corrosion des métaux et alliages sont principalement de nature électrochimique: un échange de charge électrique libres (électrons) a lieu à l'interface métal/électrolyte.

Cet échange implique obligatoirement l'action simultanée de deux réactions élémentaires: réaction anodique et cathodique. Les deux réactions élémentaires se passent en même temps et avec la même vitesse. Ainsi le principe d'électro neutralité et de conservation de la matière sont respectés [1, 2].

Il est nécessaire de se préoccuper de limiter les méfaits de la corrosion, d'une part parce qu'elle constitue le mode normal de mise hors service de nombreux appareils et d'autre part parce qu'elle impose des travaux d'entretien importants et coûteux [3]. Parmi les solutions adaptées à la protection, c'est la polarisation de la pile de corrosion par l'emploi d'inhibiteur.

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application, les inhibiteurs pour milieu neutre servent surtout à protéger des circuits 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) [4, 5].

La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique, mais certains composés organiques peuvent également être efficaces, deux mécanismes expliquent essentiellement leur action: un mécanisme

par lequel l'inhibiteur aide à la 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 [6].

Les courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée et la spectroscopie d'impédance électrochimique permettent d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètre physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert,...) [7].

Le présent travail consiste d'une part à évaluer le pouvoir protecteur de l'inhibiteur commercial Akwakur 353 (inhibiteur cathodique) par l'analyse des courbes de polarisation potentiodynamique et d'autre part à la caractérisation du film formé à la surface du métal par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Pour des raisons évidentes de confidentialité, il ne nous est malheureusement pas possible d'être plus précis, quant aux compositions chimiques des deux inhibiteurs de corrosion destinés aux circuits de refroidissements du complexe Fertial (Asmidal Annaba) Algérie.

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 cm² 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 [8]: 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 (Asmidal Annaba) Algérie, les caractéristiques physico-chimiques de cette eau sont les suivantes: TAC = 0.023°F, TH = 0.055 °F, Cl = 0.23 °C, Salinité totale = 3.3 ppm, pH = 6.2.

Tous les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un voltalab 40 muni d'un potentiostat PGZ 301 piloté par un ordinateur et le logiciel voltmaster 4 ; pour tracer les courbes potentiodynamiques. Nous avons effectué un balayage de potentiel de ± 100 mV/potentiel de corrosion à une vitesse de 10 mV/s.

Les mesures d'impédance ont été réalisées au potentiel d'abandon dans un domaine de fréquence 10 Hz - 100 mHz. Avant chaque essai, on s'assure que toutes les électrodes sont immergées à la même profondeur dans la cellule, en assurant une agitation constante et homogène.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres du choix des matériaux [2] le **Tableau 1** indique d'une manière simplifiée la résistance intrinsèque à la corrosion de l'acier inoxydable et de l'alliage (cuivre- zinc) dans un milieu neutre (eau de refroidissement).

Le potentiel de corrosion E_{cor} et la résistance de polarisation R_p représentés dans le Tableau ci-dessus sont mesurés à partir du tracé des droites de Tafel (figure 1), pour

lesquelles les branches anodiques et cathodiques montrent que la réaction de corrosion est sous contrôle thermodynamique non diffusionnelle [9].

Tableau 1: Paramètres électrochimiques déterminés à partir des droites de Tafel

Métal	E_{cor} (mV)	R_p ($\Omega.cm^2$)
Acier inoxydable	-147.7	470.46
Alliage (Cu - Zn)	-22.8	132.27
Acier ordinaire	31.1	26.17

L'anoblissement du potentiel E_{cor} de l'acier inoxydable traduit bien son comportement passif (passivation spontanée) [4]; en revanche l'alliage (Cu-Zn) subit une corrosion sélective, le zinc se dissout alors que le cuivre reste intact, il ne reste alors à la surface plus qu'une couche friable et verdâtre du cuivre.

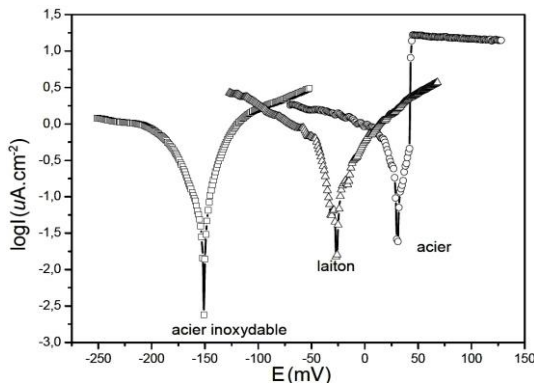


Fig. 1: Comportement des métaux dans un milieu neutre

Par ailleurs, le cuivre est passivé en solutions sensiblement neutres ou légèrement alcalines; en présence d'oxygène dissous, le cuivre se recouvre d'oxydes, cette couche d'oxyde devient poreuse de couleur brune-verte. Une oxydation prolongée rend le cuivre vulnérable à la corrosion [10].

L'acier représente une mauvaise résistance à la corrosion, toutefois le comportement de l'acier en milieu aqueux dépend du pH, en milieu neutre, le transport d'oxygène contrôle la cinétique de corrosion qui alors ne varie pas en fonction du pH [4].

3.1 Evaluation du pouvoir protecteur à différentes concentrations en inhibiteur Akwakure 353

La classification des inhibiteurs par leur mode d'action et leurs mécanismes de réduction de la vitesse des réactions électrochimiques s'avère plus pertinente. Lorenz *et al.* [11] proposent une classification en deux types d'inhibition: inhibition d'interphase et inhibition d'interface.

L'inhibition d'interface résulte de la formation d'un film tridimensionnel à la surface du substrat et l'inhibition d'interphase résulte de la formation d'un film tridimensionnel à la surface du métal, ce mode d'inhibition est principalement observé dans des milieux neutres ou faiblement alcalin, où la dissolution du métal favorise la formation d'un film protecteur plus ou moins poreux [1].

Le taux d'inhibition a été calculé à l'aide de la relation classique:

$$\varepsilon (\%) = \frac{V_{cor} - V'_{cor}}{V_{cor}} \times 100 \tag{1}$$

V_{cor} , Vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur;

V'_{cor} , Vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur

Elles ont été déterminées à partir des courbes de polarisation (figure 2) en milieu neutre à différentes concentrations comprises entre 10 et 100 ppm relevées à partir d'une demi heure d'attente pour la stabilisation du potentiel libre, les caractéristiques électrochimiques sont regroupées dans le **Tableau 2**.

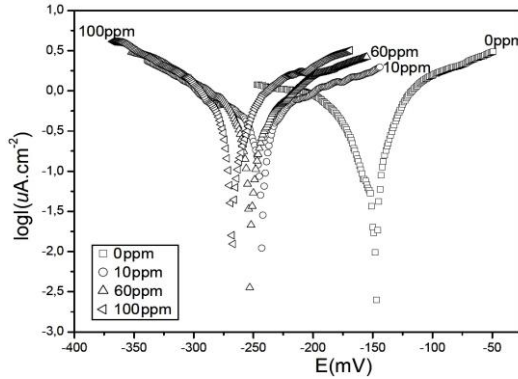


Fig. 2: Comportement de l'acier ordinaire à différentes concentrations en akwakure 353

Tableau 2: Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisations

Concentrations en inhibiteur	E_{cor} (mV)	V_{cor} ($\mu\text{m} / \text{Ans}$)	I_{cor} ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)	ε (%)
0ppm	-147.7	9.77	0.83	
10 ppm	-242.7	3.23	0.27	66.93
60 ppm	-252.2	5.27	0.45	46.05
100 ppm	-267.1	8.24	0.70	15.66

Il apparaît clairement que l'efficacité inhibitrice ε (%) diminue au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur augmente, d'où la quantité de 10 ppm représente la concentration minimale efficace (CME) pour laquelle ε (%) atteint sa valeur maximale de l'ordre de 66.93 %.

Toutefois la densité de courant partiel cathodique diminue davantage et le potentiel de corrosion se déplace dans le sens négatif, à cet effet nous arrivons à confirmer qu'il s'agit bien d'un inhibiteur cathodique.

3.2 Influence du temps d'immersion sur le film inhibiteur

Pour des temps d'immersion différents, les modifications du film inhibiteur ont pu être caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique, en effet la figure 3 représente les diagrammes d'impédance dans le plan Nyquist Z obtenus après une demi heure d'immersion, 24 h et 3 jours.

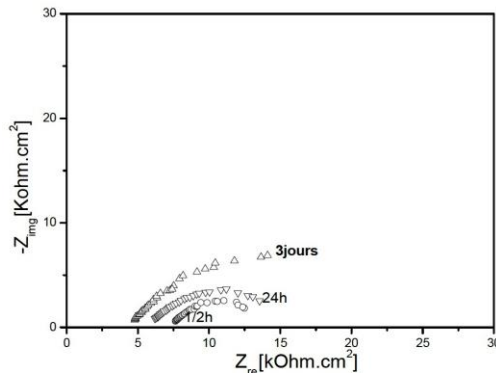


Fig. 3: Diagrammes d'impédance de l'acier ordinaire, au potentiel d'abandon pour différents temps d'immersion

Nous constatons que la taille des boucles capacitives augmente avec le temps d'immersion, caractérisant le blocage de la réaction de transfert de charge par la présence d'un film inhibiteur. Ce film est de plus en plus résistant à la dissolution active de l'acier.

L'évolution du diagramme d'impédance dans le temps pourra confirmer que l'inhibiteur agit par une simple adsorption, surtout que 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 qui peuvent compliquer le processus d'adsorption.

3.3 Comportement de l'acier ordinaire et l'alliage (Cu - Zn) à la concentration minimale efficace

La figure 4 représente le diagramme d'impédance dans le plan Nyquist Z de l'acier ordinaire en présence de 10 ppm d'Akwakure 353 après 3 jours d'immersion à température ambiante et au pot d'abandon et dans la gamme de fréquence 10 Hz - 100 mHz.

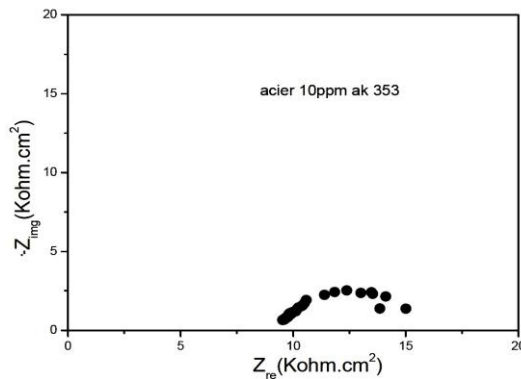


Fig. 4: Diagramme d'impédance de l'acier ordinaire, au potentiel abandon à la concentration minimale efficace (10 ppm), après 3 jours d'immersion

Nous constatons la forme approximative d'un demi cercle caractéristique de la formation d'une couche protectrice et par l'élément à phase constante (CPE) donné par l'équation (2) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface traduit par un déphasage par rapport à l'axe des réelles. [12, 13].

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

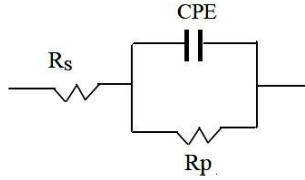


Fig. 5: Circuit électrique permettant la modélisation des spectres d'impédance

Z_{CPE} , Elément à phase constante; C , Capacité; j , Nombre complexe; ω , Pulsation; α , Déphasage.

En revanche, la figure 6 représente la caractérisation de l'alliage (Cu-Zn) par impédance dans les mêmes conditions citées ci-dessus.

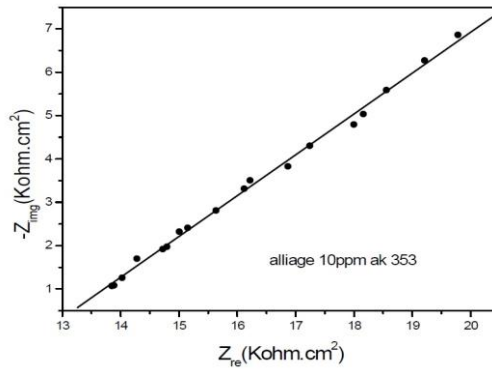


Fig. 6: Diagramme d'impédance de l'alliage (Cu-Zn), au potentiel abandon, à la concentration minimale efficace et après 3 jours d'immersion

Nous constatons une partie linéaire traduisant le processus de diffusion type Warburg cette diffusion peut-être due à l'oxygène ou au transfert d'ions à l'interface métal/film, produisant ainsi des ions métallique qui occupent des sites cationiques dans l'oxyde du type:



4. CONCLUSION

Les essais électrochimiques stationnaires sur l'acier ordinaire ont montré que la bonne efficacité inhibitrice de l'Akwakure 353 correspond à la concentration minimale efficace 10 ppm.

Toutefois l'évolution des spectres d'impédance à cette même concentration et à des temps d'immersion différents confirme la formation d'une couche protectrice d'oxyde qui se traduit par l'augmentation de la taille des boucles capacitives.

En revanche le comportement de l'alliage (Cu-Zn) à la concentration minimale efficace est représenté dans le plan Nyquist Z par une droite à 45 degrés (impédance Warburg).

REFERENCES

- [1] B. Assouli, '*Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin*', Thèse de Doctorat, Université Ibn Toafail Kenitra –Maroc et de l'Institut National des Sciences Appliquée, Lyon France, 2002.
- [2] C. Chaussin et G. Hilly, '*Metallurgie - Alliages métalliques*', Tome 1, Dunod, 2076.
- [3] G. Trabenelli, '*Corrosion Mechanisms*', F. Mansfeld Editor, Marcel Dekker, New York, 119 p., 1987.
- [4] D. Landolt, '*Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*', Presses Polytechniques Universitaires Romandes, pp. 62, 492, 495, 1997.
- [5] E. Luminita-Dinstirbu, '*Comportement à la Corrosion des Alliages d'Aluminium Utilisés dans l'Industrie Automobile pour la Fabrication de Radiateur de Chauffage*', Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France, 2005.
- [6] A.A. Aksüt and 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] P. Boummersbach, '*Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques: Caractérisation par techniques électrochimiques*', Thèse de Doctorat, Ecole doctorale matériaux de Lyon France, 2005.
- [8] 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.
- [9] F. Bellenger, '*Etude et contrôle de la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium 2024 et 7449 par bruit électrochimique et émission acoustique. Analyse microstructurale et caractérisation de l'endommagement*', Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France 2002.
- [10] M. Pourbais, '*Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C*', Paris: Gauthier. Villars, 644 p. 1963.
- [11] F. Mansfeld, M.W. Kendig and W.J. Loreng, '*Corrosion inhibition in neutral, aerated media*', Journal of the Electrochemical Society, Vol. 132, N°2, pp. 290 - 296, 1985.
- [12] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, Vu Quang Kinh and F. Bourelrier, '*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.
- [13] E. Barsoukov and J.R. Mac Donald, '*Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications*', 2nd Eds, Wiley Interscience Publications, 2005.