

Inhibition de la Corrosion de l'Acier au Carbone X-52 dans un Milieu H₂SO₄ (20%) par 3-Méthyle-Thio-4-Tolyl-1,2-Dithiolylium, Contre Anion (CH₃SO₄⁻)

Khaled Mansouri ^{1*}, Mokhtar Saidi ², Messaouda Dakmouche ².

¹ Département Sciences et Technologie, Université de Ghardaia

² Laboratoire de chimie, Département de chimie, Université d'Ouargla.
Ouargla, 30000, Algérie.

Résumé. La corrosion des métaux est une dégradation électrochimique de ces matériaux sous l'influence oxydante de leur environnement. L'utilisation des inhibiteurs est la méthode la plus pratique pour la protection des métaux contre la corrosion. Notre travail est axé sur l'étude de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier au carbone X52 dans un milieu de l'acide sulfurique 20%. En tentant de déterminer l'effet inhibitrice de sel {[3-Méthyle-Thio-4-Tolyl-1,2-Dithiolylium]⁺, [CH₃SO₄⁻]}, cette étude a été le même selon des méthodes différent de détermination de la vitesse de corrosion (les méthodes électrochimiques «Potentionstat-Galvanostat» et «la spectroscopie d'impédance électrochimique»). La valeur maximale de l'inhibition de corrosion de l'acier obtenu par le composé synthétisé (A) a été de 91,60% à la valeur de 25 ppm. Selon ce résultat, le composé (A) est prouvé efficace à limiter les dégâts de la corrosion avec un acceptable rendement.

Mots clés: corrosion, électrochimie, inhibiteur, dithiole-thione

1. Introduction

Le problème de corrosion a pris de nos jours une importance considérable étant donnée l'utilisation des métaux et la présence quasi universelle de l'eau dans la terre. La corrosion aqueuse affecte pratiquement tous les domaines de l'activité humaine à partir des bâtiments jusqu' à l'installation et les appareils, surtout les installations pétrolières, et les matériels en contact avec l'eau de mer.

L'importance économique de la corrosion des métaux n'est plus à démontrer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an. Elle touche presque tous les domaines de l'économie. Les inhibiteurs les plus habituellement usée sont des molécules organiques. Ces inhibiteurs agissent tout d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion pour en diminuer la vitesse. Lors de l'incorporation de l'inhibiteurs dans la double couche électrique trouvée à la surface du métal, la molécule polarisée ou l'ion inhibiteur modifie la distribution de charge, et par conséquence le potentiel [1-8].

* Corresponding author.

E-mail: khaledmansouri31@yahoo.f (Mansouri K.).

Address: BP 99 Ghardaia 47000 Algeria

Les inhibiteurs organiques sont fréquemment des résultats des produits dérivés de l'industrie pétrolière [9]. Ils possèdent une partie non polaire, et une partie polar. La partie non polar est hydrophobe et relativement volumineuse composé essentiellement des atomes de carbone et d'hydrogène. Par contre, le partie polar est hydrophile composé d'une ou plusieurs groupe fonctionnel, tel que : -NH₂ (amines), et -OH (hydroxyde) [1-12].

La majorité des inhibiteurs capable d'agir en milieu acide sont des composés organiques. Mais des composés inorganiques peuvent également être efficaces. Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action. Le premier mécanisme est par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche protectrice, généralement une couche d'oxyde. Le deuxième mécanisme est par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate l'endroit vulnérable de la couche superficielle préexistante [1].

Dans ce travail, on a utilisé trois techniques pour évaluer le pouvoir protecteur de l'inhibiteur organique 3- méthyle Thio-4-tolyl-1,2- dithiolylium contre anion (CH₃SO₄⁻) en milieu acide 20% H₂SO₄. Ces techniques sont à savoir: les méthodes électrochimiques « Potentionstat-Galvanostat» et «la spectroscopie d'impédance électrochimique».

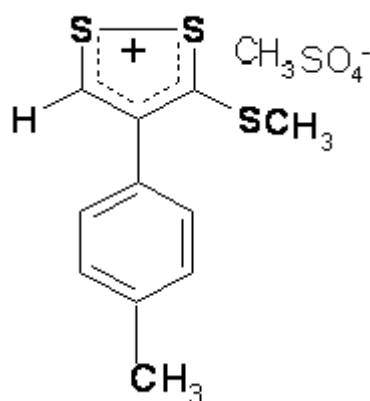


Figure 1: Structure de 3- méthyle Thio-4-tolyl-1,2- dithiolylium Contre anion (CH₃SO₄⁻).
{Composé (A)}.

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la EIS permet en particulière de déterminer le mode d'action du produit. L'analyse des spectres d'impédance dans le plan Nyquist Z pour différent concentration en inhibiteurs mis bien en évidence la formation d' une couche protectrice. L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation :

$$P (\%) = \left(1 - \frac{R_t}{R_t'}\right) \times 100 \quad \text{Eq (1) [13]}$$

Ou R_t' et R_t représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur.

2. Conditions expérimentales

2.1. Matériaux et milieu

L'acier retenu dans cette étude est un acier au carbone X-52. Le milieu corrosif est constitué par une solution acide sulfurique de concentration 20% qui a été préparé à partir de l'acide concentré (98%) de marque FLUKA.

2.2. Mesures électrochimique

a) Potentiostat-Galvanostat:

L'étude électrochimique du comportement des aciers au carbone vis-à-vis au milieu corrosif en absence ou en présence d'inhibiteur, est basée essentiellement sur les tracés des courbes de polarisation $i = f(E)$ et les droites de Tafel à l'aide d'un dispositif expérimental constitué par un Potentiostat-Galvanostat PG 201, Un micro-ordinateur doté d'un logiciel VOLTAMASTER (1) permettant le traitement des données et l'établissement des relations entre le potentiel, le courant et le temps et de déterminer les différents paramètres électrochimiques et d'une cellule d'électrolyse en verre de forme cylindrique, d'une capacité de 500ml, munie de sept rodages permet de fixer les éléments nécessaires de travail. Dans notre étude les éléments nécessaires de travail sont l'électrode de référence, l'électrode auxiliaire, et l'électrode de travail.

b) Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

Le dispositif expérimental utilisé pour tracer les courbes d'impédance est l'ensemble Potentiostat-Galvanostat PG 301 associé au logiciel VOLTAMASTER (4).

3. Protocole opératoire des essais électrochimique

Après le découpage des échantillons, les surfaces des échantillons doivent être nettoyées selon deux étapes de traitements. La première consiste du grattage de la couche des précipités sur la surface de métal (la rouille, les sels, la graisse...) par du papier abrasif à finesse de 230,4000 ; et cette opération exige de l'eau distillée pour éviter toute élévation brusque de température résulte de frottement implique la modification de la structure des échantillons. La deuxième consiste du nettoyage des échantillons par l'acétone, on les rince par l'eau distillée, puis on miroir, et doit être introduit immédiatement dans la cellule de mesure électrochimique.

3.1 Pour Potentiostat-Galvanostat

La mesure de potentiel d'équilibre de cette étude après 15 minutes d'immersion de l'échantillon à donne la valeur -430mV. Le tracé de la courbe de polarisation a été effectué dans un domaine de potentiel correspond à (-550mV jusqu'à -350). Dans le tracé des droites de Tafel on ne considère que le domaine de linéarité des branches cathodique et anodique qui sont limitées pour cette expérience ait 100mv de part et d'autre du potentiel de corrosion.

3.2 Pour Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les mesures d'impédance sont effectuées à 25°C après 15 min d'immersion au milieu acide. L'amplitude de l'attention sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon et de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 10-3-105Hz avec 10 point par décade. Pour les essais réalisés, nous avons utilisé une cellule à 3 électrodes thermostatées, et à double paroi. L'électrode auxiliaire est une électrode de platine. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS)

4. Résultats et Discussion

4.1 Méthode électrochimique « Potentiostat-Galvanostat »

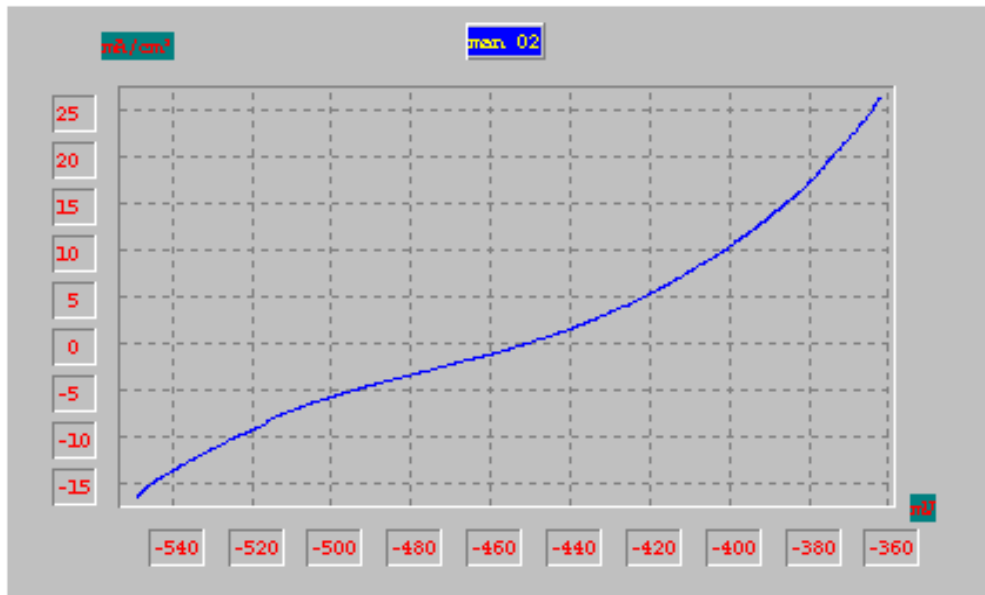


Figure 2: courbe de polarisation de l'acier au carbone X52 dans une solution de 20% H_2SO_4 obtenue sans inhibiteur.

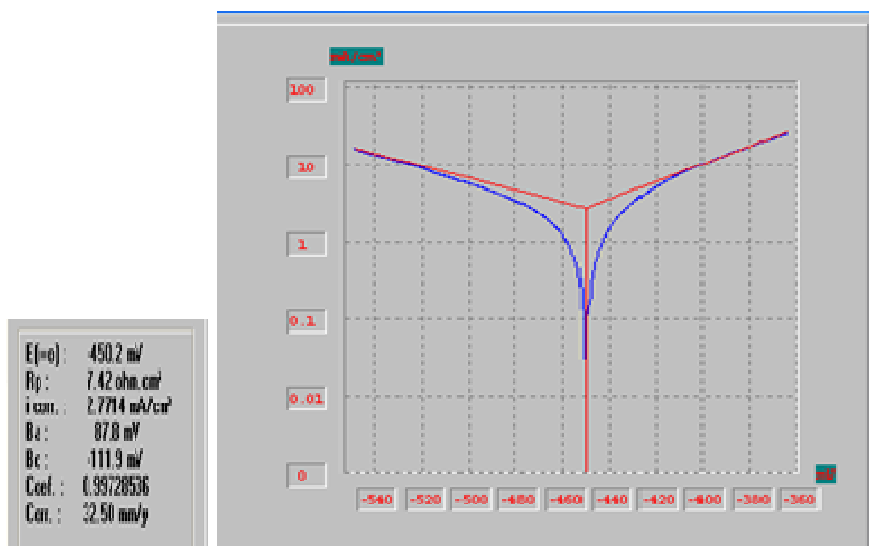
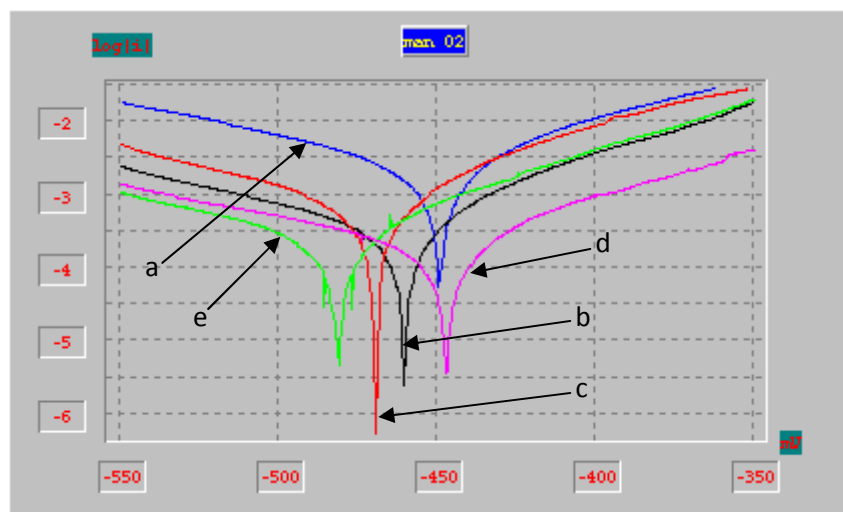


Figure 3: droites de Tafel obtenues sans inhibiteur.



D	a	b	c	d	e
C (ppm)	0	5	15	25	30

D : droites, C : Concentration.

Figure 4 : la superposition des courbes de Tafel.

Les résultants des tests électrochimiques sont reportés dans le tableau suivant :

Concentration (en ppm)	Ecorr (mV)	Bc (mV)	Ba (mV)	icorr μAcm^{-2}	Vcorr (mm/an)	Rp (ohm.cm ²)	R %
0	-450,2	-111,9	87,8	2,7714	32,50	7,42	---
5	-461,3	-103,3	78,3	0,5672	6,652	46,30	79,53
15	-452,3	-124,2	69,6	0,2420	2,838	73,81	91,26
25	-448,1	-123,8	83,2	0,2326	2,728	79,22	91,60
30	-482,5	-96,3	68,4	0,2445	2,868	72,73	91,17

Tableau 1: Paramètres relatifs à l'acier au carbone X52 en présence de l'inhibiteur A.

Les résultats obtenus des figures (2 et 3) représentent le comportement de l'acier au carbone X52 vis-à-vis au milieu corrosif de 20% de H_2SO_4 . La densité de courant égale à $2,7714 mA/cm^2$ et le potentiel de corrosion obtenu égale à $-450.2 mV$ et une vitesse de corrosion de $32,50 mm/an$.

Nous remarquons aussi dans la figure (4) qui représentent les droites de Tafel, le déplacement de potentiel de corrosion une fois vers le domaine des potentiels négatif et une autre fois ver le domaine des potentiels positifs, ce qui indique que l'inhibiteur influe sur les sites cathodiques et anodiques de l'acier au carbone X-52. La concentration optimale de l'inhibiteur est de 25 ppm pour un taux d'inhibition égale à 91.60 %.

Au cours de l'expérience, la formation d'un film sur la surface d'électrode de travail de la même couleur de l'inhibiteur utilisé était observée. Après cette observation nous pouvons dire que les molécules de composé (A) sont absorbées sur la surface d'électrode.

Le trace de la courbe de l'isotherme de Langmuir en utilisant l'équation (9) [14,15] donne une droites ce qui indique que le mécanisme d'inhibition suit l'isotherme de Langmuir (Les résultants sont reportés dans le tableau (2)). Alors le mode d'action de cet inhibiteur est l'adsorption de premier type.

$$\theta = \frac{b.C_{inh}}{1 + bC_{inh}} \quad \text{Eq (9)}$$

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{b} + C_{inh} \quad \text{Eq (10)}$$

C_{inh} : La concentration de l'inhibiteur en ppm.

θ : Le recouvrement de surface, donné en fonction de taux d'inhibition.

b : le coefficient d'adsorption.

C_{inh}	0	5	15	25	30
θ	---	79,53	91,26	91,60	91,17
C_{inh} / θ	---	0.062	0.164	0.272	0.329

Tableau 2: valeurs de recouvrement θ en fonction de concentration d'inhibiteur (A).

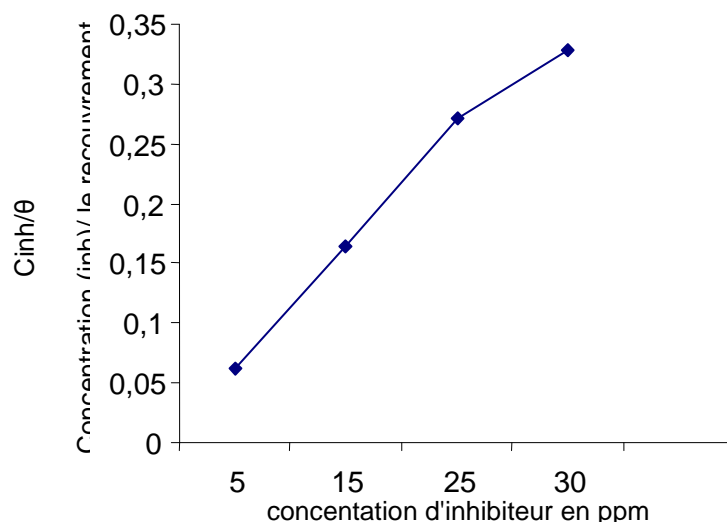


Figure 5: variation de recouvrement θ avec la concentration d'inhibiteur A dans la protection de l'acier au carbone X52.

Selon **figure 5**, Le mode d'action de 3- méthyle Thio-4-tolyl-1,2- dithiolylium Contre anion(CH₃SO₄⁻) est l'adsorption de premier type.

4.2 Méthode électrochimique «Spectroscopie d'impédance électrochimique»

Selon la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique, la figure 6.1 nous permette de déterminer la fréquence f et la résistance de transfert de charge R_t et la résistance électrolyte R_e .

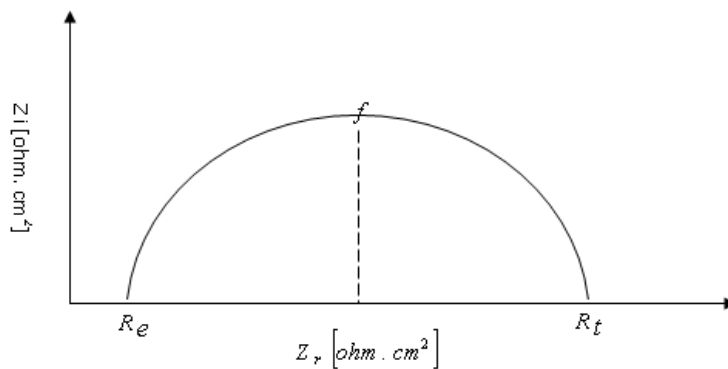


Figure 6.1 : Diagramme de Nyquist

Détermination de la résistance de transfert de charge:

C'est l'abscisse du point d'intersection du diagramme $Z_i = f(Z_r)$ avec l'axe des abscisses ; ou elle est calculée à partir de la différence d'impédances haute et basse fréquence sur l'axe du réel [16].

Détermination de la résistance de l'électrolyte:

C'est l'abscisse du point d'intersection du diagramme $Z_i = f(Z_r)$ avec l'axe des ordonnées.

Détermination de la fréquence f :

C'est la valeur maximum du digramme $Z_i = f(Z_r)$.

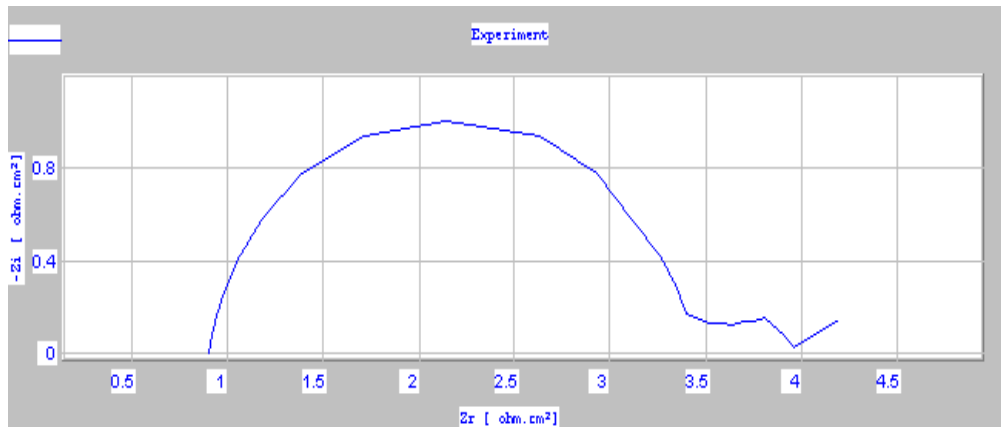
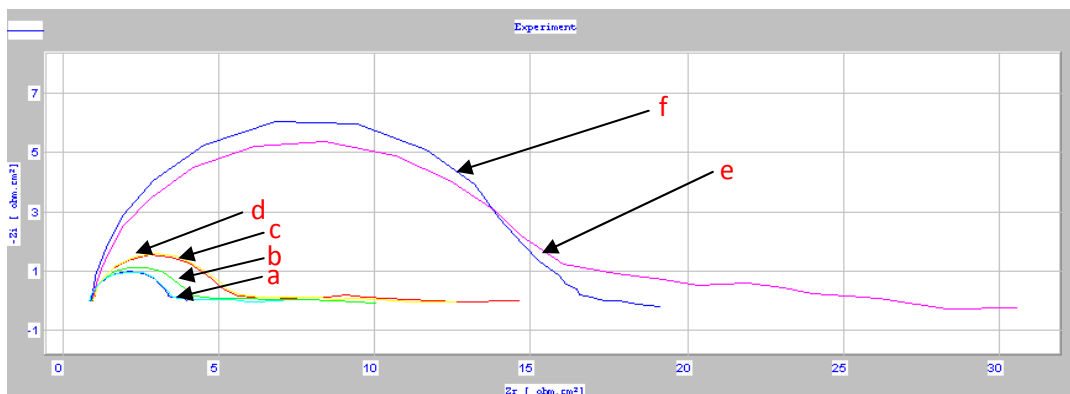


Figure 7: Diagramme de Nyquist sans inhibition (20% H_2SO_4)

A partir de la figure 7: $f = 1,5823 \cdot 10^2 \text{ Hz}$

$$f (-Z''_{\max}) = \frac{1}{2 \pi C_{dl} R_t} \Rightarrow C_{dl} = 2,9610^{-4} (\mu F . cm^2)$$



D	a	b	c	d	e	f	g
C (ppm)	0	5	10	15	20	30	25

D : Diagramme, C : Concentration.

Figure 7: diagramme de Nyquist de l'acier en milieu H_2SO_4 20% sans et avec addition du composé (A) à différent concentration.

Conc du PTHI ppm	R_t ($\Omega . cm^2$)	C_{dt} $10^{-4} (\mu F . cm^2)$	P(%)
0	3,395	2,96	
5	3.646	2.76	6.68
10	5.588	1.80	39.24
15	4.189	3.79	18.95
20	5.707	1.76	40.51
25	16.66	1.51	79.62
30	16.09	1.56	78.89

Tableau 3 : Efficacité inhibitrice et paramètre relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier en milieu H_2SO_4 20% sans et avec composé (A).

Nous remarquons pour toutes les concentrations utilisées la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à la résistance de transfert de charge. A partir de ces diagrammes réalisés au potentiel d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge R_t et de la capacité de la double couche C_{dl} , et par conséquent à l'efficacité inhibitrice du A dans les conditions opératoires utilisée. Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réel, tel que suggéré par Haruyama et Tsuru [16]. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximal ($-Z''_{max}$) à partir de l'équation :

$$f(-Z''_{max}) = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_t} \dots\dots \text{Eq (11)} \quad [17]$$

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation :

$$P (\%) = \left(1 - \frac{R_t}{R_t'}\right) \times 100 \quad \text{Eq (11)} \quad [13]$$

Où R_t' et R_t représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur.

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu H_2SO_4 20% avec et sans **composé (A)** sont regroupés dans le tableau à partie duquel nous pouvons faire les remarques suivantes:

- la résistance de transfert de charge augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue.
- l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur.

5. References

- [1] 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 l'Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France, 2005.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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
- [5] 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
- [6] P. Kutej, J. Vosta, J. Pancir and N. Hackerman, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 142, p. 829, 1995
- [7] 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
- [8] S. Rengamani, S. Muralidharan, M. Kulandainathan and S. Veukatarkrishna, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 4, pp. 355, 1994
- [9] 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

[10] 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.

[11] C.C. Nathan Editor, '*Corrosion Inhibitors*', NACE, Houston, Texas, 173, 1972.

[12] D. Landolt, '*12. Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*', Presses Polytechniques Universitaires Romandes, pp. 62, 492, 495, 1997.

[13] M.A.Quraishi, M.A.Wajid Khan ,M.Ajmal ,S.Muralidharan ,S.Venkatakrishnaiyer ,Brit, Corros.J.32 (1997) 72

[14] D.Randolt, '*Traité des Matériaux Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*', (1993), 12, 11, 91,111-116, 332,333.

[15] H.Zerrouki, '*Thèse de Magister, université Badji Mokhtar-Annaba, (2002), 90.*

[16] T.Tsuru, S.Haruyama, B.Gijustu, '*J.Japan Soc.Corros.Engng.27 (1978) 573.*

[17] X.L.Cheng,H.Y.Ma,S.H.Chen,R.Yu,X.Chen,Z.M.Yao, '*Corros.Sci.41 (1999) 321.*